

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

OPTIMIZACIÓN DE LOS PARAMETROS DE SÍNTESIS Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO DE NITRUROS DE COBALTO Y VANADIO.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Rico O., Emily P.
Para optar al Título
De Ingeniero Químico.

Caracas, 2011.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

OPTIMIZACIÓN DE LOS PARAMETROS DE SÍNTESIS Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO DE NITRUROS DE COBALTO Y VANADIO.

Tutor Académico: MSc. Carolina Pfaff

Tutor Académico: Ing. Douglas González

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Rico O., Emily P.
Para optar al Título
De Ingeniero Químico.

Caracas, 2011.

Caracas, 7 de Noviembre de 2011


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 Emily P. Rico O., titulado:

"OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO DE NITRUROS DE COBALTO Y VANADIO"

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

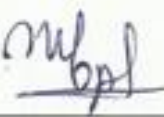


Dr. Joaquín Brito
Jurado




Dr. Paulino Betancourt
Jurado





MSc. Carolina Pfaff
Tutora



Ing. Douglas González
Tutor

*Para fugarnos de la tierra
un libro es el mejor bajel;
y se viaja mejor en el poema
que en el más brioso y rápido corcel
Aun el más pobre puede hacerlo,
nada por ello ha de pagar:
el alma en el transporte de su sueño
se nutre sólo de silencio y paz.*

Emily Dickinson

Dedicado a:

*Mis Padres quien cuyo esfuerzo y apoyo
han hecho de mí el ser que soy.*

A mi Manito por estar conmigo en todo momentos

Mis hermanos paul y paulina por su cariño, paciencia y amor

Mis abuelos por su amor, apoyo y enseñanza.

Los amo....

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a la virgen por protegerme y guiarme en cada uno de mis pasos.

A la Universidad Central de Venezuela y a cada uno de los profesores de la Escuela de Ingeniería Química quienes me educaron y guiaron para la culminación de mis estudios.

A mi familia tios y tias, primas y primos quienes a lo largo de mi vida de muchas formas han sido participes de mi formación y con su amor me han enseñado lo valioso de la vida.

A mi amiga Luisana quien ha sido como una hermana siendo mi apoyo y compañía durante todos estos años de carrera.

A mis amigos Alan, Claudio y Moisés con quienes compartí innumerables momentos de risas inolvidables, especialmente a costa de mois.

A Sayidh, Franca y Eberth a quienes conocí en la época más complicada por no decir difícil de esta carrera y con quienes compartí alegrías, tristezas y hasta frustraciones pero a pesar de todos manteníamos la sonrisa buscándole lo cómico y positivo a todo lo que nos pasaba.

A la Ing. Yraida Díaz quien fue más que una guía en el laboratorio dándonos su apoyo y compartiéndonos sus conocimientos.

A todos mis amigos y amigas que vivieron conmigo a lo largo de esta carrera entre estos: Cesar (Wachu), Maholy, Keith, Yaquelin, Iruanny, Manuel, Sandy, Jesús, Wilmer, Natalia.

Y a mi misma.....

Rico O., Emily P.

OPTIMIZACIÓN DE LOS PARAMETROS DE SÍNTESIS Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO DE NITRUROS DE COBALTO Y VANADIO.

Tutores Académicos: Prof. Carolina Pfaff. y Prof. Douglas González.

Tesis. Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año
2011, 106 págs.

Palabras Clave: Complejos Orgánicos, RTP, Reacción a Temperatura Programada, cobalto, vanadio, nitruros, HYD, Hidrotratamiento, HDS, Hidrodesulfuración, tiofeno.

Resumen. Se sintetizaron y caracterizaron nitruros monometálicos y bimetálicos de vanadio y cobalto con la incorporación de complejos orgánicos para su uso en hidrodesulfuración (HDS), partiendo de precursores obtenidos por la mezcla de soluciones acuosas de las sales y los complejos; mientras que la nitruración de los mismos se llevó a cabo bajo el método de Reacción a Temperatura Programada en atmósfera de NH_3 o N_2 a una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ y por un espacio de tiempo de 2 horas. Todos estos sólidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis Elemental, mientras que a los precursores se les incorporaron las técnicas de Infrarrojo (FTIR) y Análisis Termogravimétrico (TGA). Algunos de estos sólidos fueron evaluados en la HDS de tiofeno a presión atmosférica y 350°C bajo distintas condiciones de pretratamiento empleando CS_2 y/o H_2 , siguiéndose el desarrollo de la reacción por medio de inyecciones periódicas en un Cromatógrafo de Gas con un FID. Se concluye que las condiciones de síntesis fueron influyentes en la actividad de los mismos; ya que, al emplear NH_3 durante la síntesis promueve a la formación de los nitruros con alta actividad catalítica, así como al emplear HMTA en el sólidos de partida; sin embargo, se observa que el uso de rampas de calentamiento altas desfavorece a la formación de estos. Al evaluar la etapa de pretratamiento en HDS, se observó que con la pre-sulfuración *in situ* se alcanzan mayores conversiones de tiofeno, siendo el óxido y el nitruro de vanadio los más activos, siendo el cobalto un promotor poco activo, ya que merma las propiedades catalíticas del vanadio. No obstante, se infiere que en el sólido mixto de sulfuros y nitruros de los metales el primero proporciona mayor actividad, mientras que el segundo proporciona una mayor estabilidad catalítica.

TABLA DE CONTENIDO

Listado de Tablas, Figuras y Gráficos.....	VII
INTRODUCCIÓN.....	1
CÁPITULO I. Planteamiento del Problema y Objetivos.	
1.1.Planteamiento del Problema.....	3
1.2.Objetivos	
1.2.1. Objetivo General.....	4
1.2.2. Objetivos Específicos.....	4
CÁPITULO II. Fundamentos de la Investigación.	
2.1.Bases Teóricas.....	5
2.1.1. Catálisis.....	5
2.1.2. Características de los Catalizadores.....	7
2.1.3. Propiedades de los Catalizadores.....	8
2.1.4. Constituyentes básicos del catalizador.....	10
2.1.5. Catalizadores másicos y soportados.....	11
2.2 Hidrotratamiento.....	11
2.2.1 Hidrodesulfuración.....	12
2.2.2 Mecanismo de hidrodesulfuración del tiofeno.....	14
2.2.3 Catalizadores para HDS.....	15
2.2.4 Pre tratamientos para catalizadores de HDS.....	16
2.3.Nitruros de Metales de Transición.....	17
2.4.Sales Precursoras Metálicas y Precursoras Orgánicas.....	21
2.5.Técnicas de Caracterización.....	24
2.5.1 Análisis Químico Elemental (AE).....	24
2.5.2 Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	25
2.5.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	25
2.5.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	25
2.5.5 Área Específica Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	26
2.6.Antecedentes.....	27

CÁPITULO III. Marco Metodológico

3.1. Síntesis de los Complejos Metal Orgánicos.....	35
3.2. Síntesis de los Nitruros Metálicos.....	38
3.3. Evaluación Catalítica en Hidrodesulfuración.....	39

CAPITULO IV. Análisis y Discusión de los Resultados

4.1 Caracterización de los precursores metal-orgánicos.....	41
4.1.1 Análisis Químico Elemental.....	41
4.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier.....	42
4.1.3 Análisis Termogravimétrico.....	46
4.2 Caracterización de los Nitruros sintetizados a partir de los precursores metal-orgánicos.....	51
4.3 Evaluación Catalítica en la Hidrodesulfuración de Tiofeno de los Nitruros Metálicos.....	68

CONCLUSIONES.....	74
--------------------------	-----------

RECOMENDACIONES.....	75
-----------------------------	-----------

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
--	-----------

APÉNDICES.....	78
-----------------------	-----------

LISTADO DE TABLAS, FIGURAS Y GRÁFICOS

FIGURAS	Pág.
Fig. 1 Diagrama de energía para una reacción con y sin catalizador	5
Fig. 2 Esquema simplificado del mecanismo de una reacción catalizada	6
Fig. 3 Diagrama de proceso de Hidrotratamiento	12
Fig. 4 Reacciones asociadas al proceso de Hidrotratamiento	13
Fig. 5 Mecanismo de un centro para la HDS del Tiofeno	14
Fig. 6 Estructura cristalina de los nitruros de metal de transición	18
Fig. 7 Puntos de Fusión de los metales puros y de sus respectivos nitruros	19
Fig.8 Micrográficos SEM de los polvos de nitruros de vanadio con tratamiento térmico a diferentes temperaturas por 1h en atmosfera de N ₂ (a) 1000 °C; (b) 1100 °C; y (c) 1200 °C	19
Fig.9 Estructura de la Hexametilentetramina (HMTA)	22
Fig.10. Termograma del precursor orgánico Hexametilentetramina	23
Fig.11 Estructura del Carbonato de Guanidina (CG)	23
Fig 12. Termograma del precursor orgánico Carbonato de Guanidina.	24
Fig.13 Esquema de síntesis de los complejos metal-orgánicos.	35
Fig.14 Sistema utilizado para el método de Reacción a Temperatura Programada	38
Fig. 15. Espectro infrarrojo del precursor bimetálico de cobalto y vanadio (CoV)	43
Fig. 16. Espectro de Infrarrojo del A) hexametilentetramina (HMTA) B) Precursores metal-orgánico bimetálicos de cobalto-vanadio con HMTA (CoV/HMTA)	44
Fig. 17. Espectro de Infrarrojo de A)carbonato de guanidina (CG) B)precursor metal-orgánico bimetálicos de cobalto-vanadio con CG (CoV/CG).	46

- Fig. 18.** Termograma A)Termograma diferencial B)del precursor bimetálico de cobalto-vanadio (CoV) bajo atmosfera reductora. 46
- Fig. 19.** Termograma A)Termograma diferencial B)del precursor metal-orgánico bimetálico de cobalto-vanadio-hexametilentetramina (CoV/HMTA) bajo atmosfera reductora. 48
- Fig. 20.** Termograma A)Termograma diferencial B)del precursor metal-orgánico bimetálico de cobalto-vanadio-carbonato de guanidina (CoV/CG) bajo atmosfera reductora 49
- Fig. 21.** Difractograma de los nitruros monometálicos de cobalto. A) Sintetizado con amoniacó a 700°C (N-Co-A) B) Sintetizado con nítrógeno a 700°C (N-Co-B). 52
- Fig, N°22.** Difractograma de los nitruros monometálicos de vanadio. A) Sintetizado con amoniacó a 700°C (N-V-A) B) Sintetizado con nítrógeno a 700°C (N-V-B). 53
- Fig.23.** Difractograma del precursor bimetálicos de cobalto-vanadio (CoV) 55
- Fig.24.** Difractograma de los nitruros bimetálicos de cobalto-vanadio. A) Sintetizado con amoniacó a 700°C (N-CoV-AB) B) Sintetizado con amoniacó a 800°C (N-CoV-AA) C) Sintetizado con nítrógeno a 700°C (N-CoV-BB) D) Sintetizado con nítrógeno a 800°C(N-CoV-BA) 56
- Fig.25.** Difractograma del precursor monometálicos de cobalto-hexametilentetramina(Co/HMTA). 58
- Fig.26.** Difractograma de los nitruros monometálicos de cobalto-Hexametilentetramina. A) Sintetizado con amoniacó a 600°C (N-Co/HMTA-AB) B) Sintetizado con amoniacó a 800°C (N-Co/HMTA-AA) C) Sintetizado con nítrógeno a 600°C (N-Co/HMTA-BB) D) Sintetizado con nítrógeno a 800°C(N-Co/HMTA-BA). 58
- Fig.27** Difractograma del precursor monometálicos de vanadio-Hexametilentetramina (V/HMTA). 60

- Fig.28.** Difractograma de los nitruros monometálicos de Vanadio-Hexametilentetramina. A) Sintetizado con amoniaco a 500°C (N-V/HMTA-AB) B) Sintetizado con amoniaco a 700°C (N-V/HMTA-AA) C) Sintetizado con nitrógeno a 500°C (N-V/HMTA-BB) D) Sintetizado con nitrógeno a 700°C (N-V/HMTA-BA). 61
- Fig.29.** Difractograma del precursor monometálicos de vanadio-cobalto-hexametilentetramina (CoV/HMTA). 63
- Fig. 30.** Difractograma de los nitruros bimetálicos de Cobalto-Vanadio-Hexametilentetramina. A) Sintetizado con amoniaco a 700°C (N-CoV/HMTA-AB) B) Sintetizado con nitrógeno a 700°C (N-CoV/HMTA-BB) C) Sintetizado con nitrógeno a 800°C (N-CoV/HMTA-BA). 64
- Fig. 31.** Difractograma del A)Precursor B) Nitruros de cobalto-carbonato de guanidina. 66
- Fig. 32.** Difractograma del A)Precursor B) Nitruros de vanadio-carbonato de guanidina 66
- Fig. 33.** Difractograma del A)Precursor B) Nitruros de cobalto-vanadio-carbonato de guanidina. 66
- Fig. 34.** Difractograma del nitruro de cobalto-vanadio-carbonato de guanidina A) a 700°C y a 3°C/min B) a 700°C y a 5°C/min. 67
- Fig. 35:** Conversión de Tiofeno en función del tiempo del nitruro de vanadio bajo el efecto del pre-tratamiento. 68
- Fig. 36:** Difractograma del nitruro de vanadio luego de la evaluación catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. 69
- Fig. 37:** Conversión de Tiofeno en función del tiempo para el nitruro de vanadio con hexametilentetramina bajo el efecto del pre-tratamiento. 70
- Fig. 38:** Conversión de Tiofeno en función del tiempo para el nitruro bimetálico de cobalto-vanadio-hexametilentetramina bajo el efecto de la pre-sulfuración. 71
- Fig. 39:** Conversión de Tiofeno en función del tiempo para el óxido de vanadio bajo el efecto del pre-tratamiento. 73

TABLAS

Tabla N°1. Masa de los reactivos para la preparación de las soluciones matrices	36
Tabla N°2. Códigos de los Precursores.	36
Tabla N°3. Contenido total de Nitrógeno, Carbono, Hidrogeno y Azufre de los Precursores Metal-Orgánicos.	41
Tabla N°4: Formula molecular calculada con los datos experimentales	42
Tabla N°5. Parámetros de síntesis de los nitruros.	50
Tabla N°6: Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrogeno y azufre del precursor de Co sintetizado a diferentes condiciones de síntesis.	51
Tabla N°7: Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrogeno y azufre del precursor de V sintetizado a diferentes condiciones de síntesis.	53
Tabla N°8: Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrogeno y azufre del precursor CoV sintetizado a diferentes condiciones de síntesis.	54
Tabla N°9: Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrogeno y azufre del precursor Co/HMTA sintetizado a diferentes condiciones de síntesis.	55
Tabla N°10: Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrogeno y azufre del precursor V/HMTA sintetizado a diferentes condiciones de síntesis.	59
Tabla N°11: Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrogeno y azufre del precursor CoV/HMTA sintetizado a diferentes condiciones de síntesis.	62

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha generado una mayor conciencia ambientalista, de la cual ha surgido una nueva generación de científicos, tecnólogos e inclusive políticos, que enfatizan la necesidad de cambios tecnológicos en referencia a la decisión de los modelos de crecimiento de los países en vías de desarrollo, intentando con esto disminuir las emisiones de contaminantes por el uso indiscriminado de combustibles fósiles, los cuales afectan al ambiente y son los causantes de los cambios climáticos recientes.

Las regulaciones más estrictas para la protección del medio ambiente han llevado a la exigencia de reducción de compuestos de azufre, nitrógeno y aromáticos hasta un nivel mínimo en los combustibles, una tendencia que continuará en todo el mundo en los próximos años. Consecuentemente, con el fin de cumplir con estas normas, la industria petrolera ha requerido mejoras en el rendimiento del proceso de hidrotratamiento (HDT), el cual se compone de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrogenación (HYD), hidrodesmetalización (HDM), etc.

El hidrotratamiento es de gran relevancia dentro del proceso de refinación del petróleo, ya que mediante aquel se reduce el contenido de oxígeno, nitrógeno, azufre, hidrocarburos insaturados y metales como Ni y V, principales contaminantes que contiene el crudo. La Hidrodesulfuración es uno de los procesos intrínsecos del hidrotratamiento, cuyo objetivo es remover el azufre presente en el petróleo, empleando una corriente de hidrógeno con un catalizador altamente activo y selectivo que permite obtener hidrocarburos limpios y sulfuro de hidrógeno. Por consiguiente, una forma de enfrentar estos retos es el desarrollo de catalizadores que puedan soportar las condiciones de operación que prevalecen en el HDT de crudos venezolanos, y en especial del gasóleo pesado de vacío.

En los últimos años los nitruros han atraído una atención considerable en áreas como la catálisis debido a su actividad excepcionalmente alta en reacciones que involucran transferencia de hidrógeno como la hidrogenación, hidrógenolisis, isomerización, hidrodeshidrosulfuración e hidrodeshidrogenación de petróleo y sus fracciones, además de poseer excelentes propiedades mecánicas, ópticas y electro-magnéticas. Con lo antes expuesto los nitruros de vanadio y cobalto así como los nitruros bimetálicos de cobalto-vanadio son una atractiva elección para su estudio en la reacción de hidrodeshidrosulfuración.

El presente trabajo se basa en la optimización de los parámetros de síntesis y la evaluación catalítica en reacciones de hidrodeshidrosulfuración del tiofeno, de nitruros monometálicos y bimetálicos de cobalto y vanadio con la incorporación de los complejos orgánicos (hexametilentetramina y carbonato de guanidina).

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

1.1. Planteamiento de Problema

El petróleo y sus derivados, son considerados desde fines del siglo XIX, como la fuente de energía más empleada a nivel mundial; pero su uso trae consigo altos niveles de contaminación al ambiente, debido a la presencia de heteroátomos como nitrógeno, azufre, vanadio, entre otros; que dan lugar a compuestos altamente dañinos al ambiente. En la actualidad, se busca producir combustibles limpios, logrando reducir la cantidad de azufre presente por debajo de 20 ppm, cumpliendo con lo fijado por las diversas leyes nacionales e internacionales; es por ello que surge la necesidad de desarrollar nuevos catalizadores, capaces de alcanzar las nuevas regulaciones ambientales presentes y futuras. La incorporación de nitrógeno a los metales de transición, produce compuestos con propiedades únicas. En los años ochenta se desarrolló un método de síntesis haciendo reaccionar compuestos metálicos con amoníaco (NH_3) y aumentando la temperatura de la reacción de la manera programada (RTP). Dichos compuestos han sido empleados en una gran variedad de reacciones, como hidrogenación, metanación, isomerización, síntesis de amoníaco e hidrotratamiento. En la búsqueda de catalizadores capaces de alcanzar las regulaciones ambientales del mañana, se desea estudiar nuevos materiales de partida para la síntesis de nitruros metálicos como el vanadio (contenido en el petróleo) y el cobalto (empleado actualmente en diversos procesos catalíticos) para su aplicación en reacciones de Hidrotratamiento.

1.2. Objetivos:

1.2.1. Objetivo General:

Optimizar las condiciones de síntesis de nitruros de cobalto y vanadio a partir de precursores metal-orgánicos por medio de la reacción a temperatura programada y evaluar catalíticamente en hidrodesulfuración de tiofeno.

1.2.2. Objetivos Específicos:

- ~ Sintetizar precursores metal-orgánicos a partir de sales inorgánicas de vanadio (NH_4VO_3) y cobalto (CoSO_4) con complejos orgánicos diversos (hexametilentetramina ($\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$) y carbonato de guanidina ($[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{CO}_3$)).
- ~ Caracterizar fisicoquímicamente los diversos precursores formados.
- ~ Sintetizar nitruros de cobalto y vanadio a partir de los precursores metal-orgánicos formados, por el método de reacción a temperatura programada (RTP), empleando distintos gases de reacción (NH_3 y N_2).
- ~ Caracterizar fisicoquímicamente los diversos nitruros obtenidos.
- ~ Evaluar el comportamiento catalítico en hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno de los nitruros obtenidos.
- ~ Caracterizar fisicoquímicamente los sólidos post-evaluación.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

2. Bases Teóricas

2.1. Catálisis

La velocidad de un gran número de reacciones, está afectada por la presencia de ciertos compuestos químicos denominados catalizadores; ellos pueden aumentar la cinética de una reacción o ser más selectivos hacia una reacción en particular, según sea su característica como promotor u orientador. Catalizar una reacción implica reemplazar una serie de reacciones por otras más rápidas que se llevan a cabo solo en presencia del catalizador; esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción, compuesto de reacciones elementales con energía de activación menor.

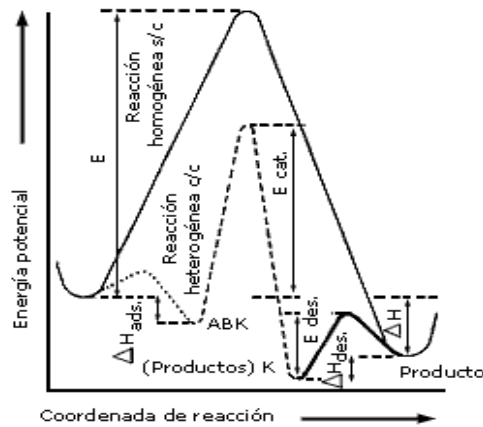


Fig. 1 Diagrama de energía para una reacción con y sin catalizador. [Fuentes, 1997]

Para explicar mejor la acción del catalizador en la reacción tenemos que una reacción sin catalizador entre una molécula de A y una de B se lleva a cabo por el camino marcado con una línea continua en la figura 1, Al introducir el catalizador (K), A y B interaccionan con él, si el catalizador es heterogéneo (sólido), se dice que A y B se adsorben en la superficie, formando un complejo superficial ABK inestable (línea punteada). Este complejo superficial reaccionará

al suministrarle energía de manera que formará los productos que aún quedan fijos (línea de guiones) sobre la superficie. Para sacar los productos adsorbidos, es necesaria otra pequeña cantidad de energía que nos conduce al estado final con la presencia de los productos más el catalizador (**K**) (doble línea). El proceso homogéneo en una sola etapa ha sido substituido por tres etapas y el aumento en la velocidad de la reacción (número de moléculas de **A** o **B** transformadas por unidad de tiempo) es proporcional a la diferencia entre $E - E_{\text{cat}}$. [FUENTES, 1997]

Estas nuevas etapas que se generan con la presencia del catalizador están conformadas por la difusión de los reactivos hacia la superficie, luego estos reactivos son adsorbidos en la superficie catalítica, consecutivamente ocurre la reacción en la superficie para que luego se produzca la desorción de productos de la superficie y finalmente la difusión de los productos a la fase fluida como se ilustra en la figura 2 en la cual los signos **x** representan los "sitios activos" del catalizador.

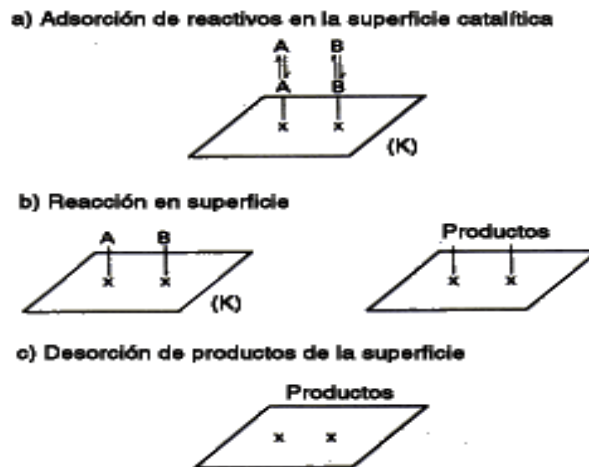


Fig. 2 Esquema simplificado del mecanismo de una reacción catalizada. [FUENTES, 1997]

Podemos analizar el efecto del catalizador utilizando la teoría de colisiones que explica que la velocidad de una reacción química es función del número de choques que se efectúan entre las moléculas de reactivos con

determinada energía. Al aumentar la temperatura las moléculas aumenta su energía y en consecuencia se llevarán a cabo un mayor número de choques. A una temperatura determinada la fuerza y el número de choques es tal que las moléculas de los reactivos tenderán a disminuir y a la vez un nuevo tipo de moléculas aparecerán (los productos). El número de moléculas de los reactivos o las nuevas que aparecen por combinación están ligados a través de la estequiometría y el mecanismo de la reacción. Si llamamos a la velocidad de la reacción:

$$r_A = r_B, \alpha[A][B]$$

entonces la velocidad de aparición (o desaparición de **A** o **B**) de las nuevas moléculas es función del número de choques entre **A** y **B**, los cuales a su vez dependen de su concentración. Entonces si consideramos por simplicidad una reacción catalítica heterogénea, el número de colisiones en cuestión será el número de colisiones en la unidad de tiempo entre el reactivo y el sitio catalítico o especie catalítica. El número de estas colisiones será mucho menor, que el número de colisiones entre moléculas de reactivo. Este último tiene gran importancia para la reacción no catalizada pero es irrelevante para la transformación catalítica ya que la presencia de un catalizador acelera la velocidad de una reacción disminuyendo la energía de activación de ésta. Con una energía de activación baja, una mayor cantidad de partículas posee la energía necesaria para chocar efectivamente y de esta manera reaccionar.

2.1.1. Características de los Catalizadores

- Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ($\Delta G^0 > 0$). Para una reacción en equilibrio, el catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio $ke = k_1/k_2$.
- El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador o un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se

observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles.

- El catalizador tiene una vida limitada, sin embargo, en lapsos cortos, se puede decir que permanece inalterado ya que en un ciclo catalítico, el catalizador no sufre ningún cambio al concluir el ciclo, pero participa en las etapas intermedias para acelerar la velocidad de reacción.
- El aumento de velocidad en presencia del catalizador es aprovechado para obtener la misma velocidad, o ligeramente superior, pero a temperaturas mucho más bajas. Adicionalmente, lo que resulta en ocasiones mucho más valioso, es que por acción del catalizador se obtienen productos que no pueden obtenerse de otra forma. [FUENTES,1997]

2.1.2. Propiedades de los Catalizadores

Un catalizador debe reunir ciertas propiedades para ser de utilidad en un proceso químico entre las más importantes tenemos:

- ***Actividad***

El catalizador acelera la reacción, sin modificar las condiciones de equilibrio. Naturalmente, la conversión de los reactivos está limitada por las características termodinámicas de las especies reaccionantes, definidas por la constante de equilibrio de reacción. Puede definirse la actividad del catalizador como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, entre otros. En términos aplicados, es la capacidad de generar en un tiempo razonable una cantidad comercialmente importante de productos por unidad de sólido catalizador.

- ***Selectividad***

Es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias.

- ***Estabilidad Térmica***

Es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (meses o años, según el tiempo de reacción).

- ***Área Superficial y distribución de los poros***

Las reacciones catalíticas son fenómenos superficiales y por tanto se verán favorecidas por catalizadores de área elevada, sin embargo conviene tener en cuenta que el tamaño de los poros debe permitir la entrada y salida de reactantes y productos de la reacción. Por tanto, hay un compromiso entre la superficie total del catalizador y la distribución de tamaño de poro, dado que en estas, intervienen fenómenos complejos de transferencia de masa, calor y la cinética propia de la reacción. Hay que tener en cuenta que áreas superficiales elevadas permiten en un gran número de reacciones, que se degrade más rápido el producto deseado, en estos casos se prefiere el uso de catalizadores con

superficie relativamente baja, con objeto de conseguir valores de selectividad adecuados al producto a obtener.^[FUENTES,1997]

2.1.3. Constituyentes básicos del catalizador

- **Agente activo del catalizador**

Este es el principal constituyente responsable de la actividad catalítica e incluye metales, semiconductores y aisladores. En general, el agente activo del catalizador debe prepararse mediante una o más etapas de los diferentes procedimientos químicos, como por ejemplo, precipitación, lixiviación, descomposición y fusión térmica. Para catalizadores que requiere soporte, el agente procesado se deposita sobre el soporte por medio de rocío o inmersión, seguido de una etapa de secado, calcinación y, en caso necesario, reactivación por métodos como la reducción o la oxidación.

- **Soporte**

Es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa permitiendo optimizar sus propiedades catalíticas. Este material constituye la mayor parte de un catalizador soportado pudiendo ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada. Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas.

- **Promotor**

Es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permiten mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: texturales, los cuales contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos, los que aumentan la actividad.

2.1.4. Catalizadores másicos y soportados

- **Catalizadores másicos**

Los catalizadores másicos son aquellos sistemas no soportados que están exclusivamente constituidos por sustancias activas, esto no quiere decir que presentan centros activos en cualquier punto de su masa. Este tipo de catalizadores pueden ser monometálicos o bimetálicos, estos últimos se diseñan esencialmente para seguir el efecto de la sinergia existente entre los metales sin tomar en cuenta la interacción ofrecida en el soporte. Algunos de los catalizadores másicos, pueden ser empleados como soporte de diversas sustancias activas para propiciar un aumento en el área expuesta por dichas especies.

- **Catalizadores soportados**

En los catalizadores soportados se obtiene una mejor dispersión de la fase activa, porque existe interacción entre los metales contenidos en la solución de impregnación y el soporte. Con la impregnación lo que se busca es que las especies activas estén depositadas sobre un material que en principio, se supone inerte. Ejemplo de estos catalizadores son Pt/Al₂O₃, Pd/carbón, entre otros.^[Perry,1992]

2.2. Hidrotratamiento

La protección ambiental contra la polución por emisiones de SO_x y NO_x establece la necesidad de refinar las fracciones de petróleo antes de su uso en combustibles, convirtiéndose en uno de los procesos más importantes en la industrial del petróleo. El proceso de refinación involucra el Hidrotratamiento Catalítico (HDT), el cual se define como el contacto de una fracción del hidrocarburo con el hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 50-200 bar y temperatura entre 300 y 700 K), con la finalidad de arrancar los grupos que contienen heteroátomos como azufre, nitrógeno, metales, entre otros; preparándola para una conversión posterior y mejorando su calidad.

La importancia de remover estos contaminantes está en la necesidad de evitar que se vea afectada la eficiencia de los procesos posteriores, a causa principalmente de la corrosión asociada al contacto de estos con agua (de proceso, o del crudo en sí); la calidad del producto, debido a que los combustibles que contienen estas impurezas no cumplen las especificaciones del cliente; el medio ambiente, pues los productos de la combustión de estas impurezas resultan más dañinos que los contaminantes puros, y el mantenimiento de los equipos del procesos de refinación.

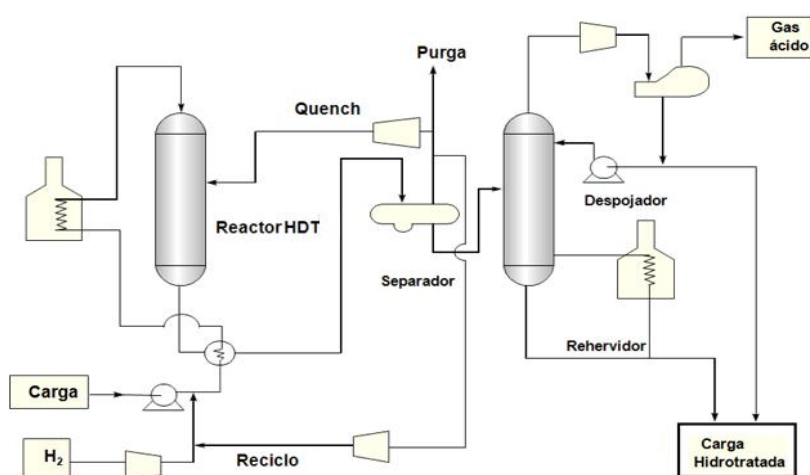


Fig. 3 Diagrama de proceso de Hidrotratamiento. [Pinzón, 2001]

2.2.1. Hidrodesulfuración

Dentro del proceso de HDT tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). El conjunto de reacciones complejas que designa el HDT comprende los procesos de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesaromatización (HDA), hidrogenación de compuestos insaturados, principalmente olefínicos (HID), y reacciones de ruptura catalítica o hidrocrqueo (HCK).

Los tipos de compuestos organosulfurados presentes en el petróleo son los mercaptanos (RSH), sulfuros (RSR), disulfuros (RSSR), tiofenos y derivados de tiofenos predominantes en las fracciones pesadas. Estos últimos compuestos reaccionan con hidrógeno de acuerdo a las siguientes reacciones, mostradas en la figura 4.

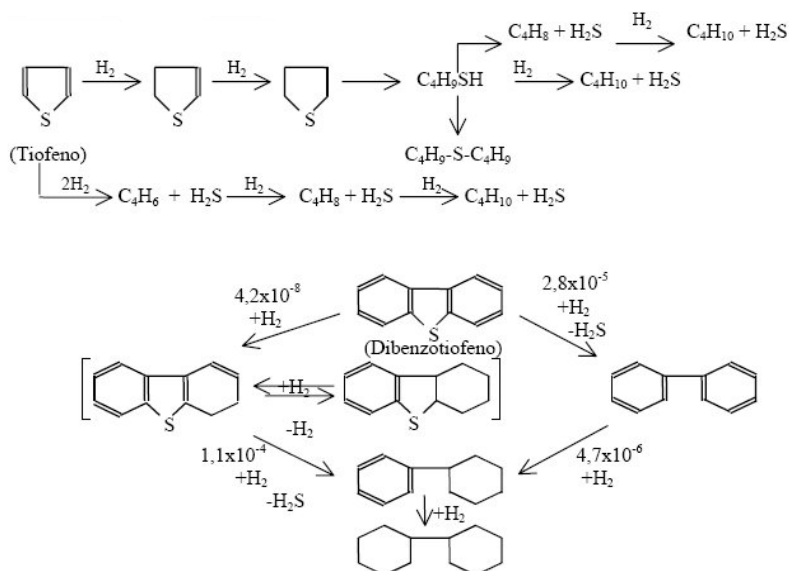


Fig. 4 Reacciones asociadas al proceso de Hidrotreamiento. [Pinzón, 2001]

La hidrodesulfuración (HDS) consiste en la remoción del azufre presente en la carga de alimentación al proceso por medio de tratamiento con hidrógeno en presencia de un catalizador en reactores de lecho fijo y bajo condiciones de operación adecuadas, los compuestos de azufre pueden ser desde simples en los cortes livianos del crudo hasta muy complejos en las fracciones más pesadas.

El catalizador típico empleado en la hidrodesulfuración es un catalizador sólido constituido por alúmina ($\gamma-Al_2O_3$) impregnada con molibdeno, níquel o cobalto el cual se encuentra contenido en un reactor químico. Las reacciones de desulfuración son relativamente simples y producen hidrocarburos además de sulfuro de hidrógeno. De los compuestos sulfurados el más ampliamente empleado como modelo de la reacción de HDS a nivel de laboratorio es el tiofeno, ya que este compuesto y sus derivados sustituidos con cadenas alifáticas son los más abundantes en los crudos.

2.2.2. Mecanismo de hidrodesulfuración del tiofeno

Las moléculas de tiofeno son generalmente empleadas como modelo para realizar la reacción de HDS a escala de laboratorio. Su hidrodesulfuración transcurre en varios pasos intermedios, siendo los productos finales butano y H_2S . Sin embargo existen diversos criterios acerca del mecanismo de reacción, alguno de estos tratan con los diferentes enlaces de los compuestos de azufre (tiofeno) del sitio activo y las estructuras de las posibles superficies intermedias, mientras que otros involucran la función específica del H o especies como $SH(OH)$, en la secuencia de la reacción.

El mecanismo más ampliamente discutido para la hidrodesulfuración de estos compuestos es conocido como mecanismo de “un centro” como se puede observar en la figura 5, donde la adsorción por medio de interacciones π del tiofeno es a través del azufre (S) mientras que en la superficie del catalizador se efectúa por la vacancia generada por un par de electrones libre del azufre (el par electrónico libre interactuaría con su sitio de coordinación en la superficie del catalizador) [LIPSCH-SCHUIT, 1969].

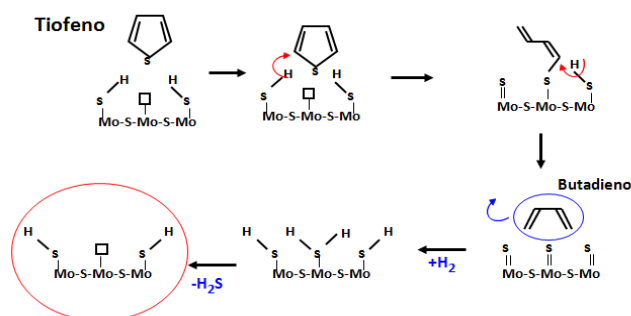


Fig. 5 Mecanismo de un centro para la HDS del tiofeno.

En el primer paso de este mecanismo, se presume que ocurre la adsorción en un sitio específico, por lo cual solo el átomo de azufre del reactivo experimenta interacciones químicas con el sitio catalítico, el cual es una vacancia aniónica que está representado por el símbolo \square en el mecanismo de un centro en la figura 5. El hidrógeno necesario para que ocurra la reacción es suministrado por grupos -SH vecinos a la molécula reactiva adsorbida. Se transfiere el hidrógeno del -SH

adyacente para así producir butadieno y sulfuros superficiales, los cuales se hidrogenan hasta obtener H₂S.

En este mecanismo se propone que el producto principal es el butadieno, el cual posteriormente es hidrogenado a los butenos y finalmente butano en la superficie catalítica. Existen estudios teóricos que apoyan este mecanismo, ya que indican que de ocurrir la adsorción del tiofeno por medio del átomo de azufre, se produce principalmente la ruptura del enlace C-S. [LIPSCH-SCHUIT, 1969]

2.2.3. Catalizadores para HDS

Los catalizadores de HDS generalmente se componen de una combinación de óxidos metálicos soportados en alúmina u otros soportes. Estos son eficaces para eliminar mercaptanos, sulfuros y disulfuros.

Existen también catalizadores de hidrodesulfuración que son combinaciones de W o Mo con Ni o Co soportados (usualmente en alúmina); diferentes combinaciones de estos elementos son para diferentes categorías de reacción. En general, los catalizadores de Co-Mo son principalmente usados para la hidrodesulfuración, los de Ni-Mo tienen buenas propiedades catalíticas para la hidrodesnitrogenación y saturación de aromáticos. Mientras que los sistemas Ni-W son usualmente empleados para hidrocrackeo. La razón para usar sistemas binarios se debe a que han resultado ser más eficientes como catalizadores, presentando una actividad que no muestra cada uno de los compuestos por separado.

Los catalizadores para HDS se presentan en forma de sulfuros de metales de transición, especialmente el sulfuro de Co-Mo/Al₂O₃ que aun es empleado en la industria de hidroprocesamiento del petróleo, debido a que este sulfuro es obtenido por medio de una presulfuración *in situ* antes de arrancar a funcionar el reactor industrial. La sulfuración de catalizadores metálicos es un importante paso en su activación en varias reacciones de la industria de refinación del petróleo.

2.2.4. Pre tratamientos para catalizadores de HDS

La activación en catálisis heterogénea en forma de pre tratamiento, involucra reducciones de algunas de las especies presentes en el catalizador, que generan fases activas estables solo bajo condiciones de reacción, obteniéndose la eliminación de contaminantes de la superficie. [BRITO, 1995]

En HDS, diversos autores han comprobado el efecto favorable en la actividad catalítica de tratamientos previos aplicados a los catalizadores. A continuación se mencionan los pre-tratamientos más empleados por su efectiva influencia en la actividad catalítica.

- **Reducción con hidrógeno**

La fase activa de los catalizadores es activada antes de la reacción por medio de un tratamiento reductivo que genera sitios activos por la pérdida de oxígeno y, dependiendo de la temperatura y el tiempo de reducción pueden presentarse especies con diferentes estados de valencia mínimas, involucrando las formas más activas. La rapidez de reducción es afectada por parámetros experimentales como tamaño de la muestra, contenido de agua en la atmósfera reductora y velocidad de calentamiento [BARBOSA, 1993].

- **Sulfuración**

Es un proceso aplicado al catalizador para la transformación de la fase precursora en una fase sulfurada más activa, al eliminar las capas de óxidos adheridas a este. El mecanismo de sulfuración está dominado por reacciones de intercambio O-S. Se lleva a cabo con compuestos sulfurados como disulfuro de carbono (CS_2) o sulfuro de hidrógeno (H_2S) en presencia o no de hidrógeno. [MARTINEZ, 2000]

2.3. Nitruros de Metales de Transición

El nitrógeno forma compuestos binarios con la mayoría de los elementos de la tabla periódica, compuestos que pueden clasificarse en cuatro categorías. En los nitruros iónicos en donde el nitrógeno está en forma de ion N^{3-} , y dentro de este grupo se encuentran los nitruros formados con el litio y los metales del grupo 2. Los nitruros covalentes son los constituidos con los otros no metales con los cuales forma enlaces covalentes. Los nitruros isoelectrónicos son los que resultan de la combinación del nitrógeno y los elementos del grupo 13, estos son isoelectrónicos como el grafito y el diamante y poseen una estructura similar^[PETRUCCI, 2003].

El cuarto grupo son los nitruros metálicos. Estos son compuestos intersticiales en los que el átomo de nitrógeno ocupa algunos o todos los intersticios de la estructura metálica. Los elementos del grupo III al VIII B forman nitruros intersticiales, ya que la diferencia de electronegatividad entre el nitrógeno y el metal es grande y esto hace que exista una gran diferencia entre sus radios atómicos, permitiendo de esta manera la incorporación de los átomos de nitrógeno en los intersticios de la estructura metálica formando sólidos duros, químicamente inertes y de alto punto de fusión, con importantes aplicaciones como materiales refractarios y catalizadores. Los nitruros de metales de transición constituyen una diversa clase de materiales con muchas aplicaciones tecnológicas, lo que se debe a su gran fuerza y durabilidad, ya que tradicionalmente son usados bajo extremas condiciones de temperatura y presión^[PETRUCCI, 2003 y OYAMA, 1996].

Las formaciones cristalinas de esta clase de compuestos suelen ser más estructurados que aquellos que contienen únicamente al metal. Estas tendencias son sistematizadas en un principio por la regla de Hagg, donde se establece que la estructura formada depende de la relación existente entre el cociente de los radios atómicos del nitrógeno y del (o los) metal(es). Si este valor es menor de 0,59 el nitruro metálico formará estructuras comunes, es decir, cúbicas centradas en las caras (fcc), hexagonal compacta (hcp) o hexagonal simple (hex) con el átomo del nitrógeno ubicado en los sitios intersticiales de la geometría prismática octaédrica o cúbica. No

obstante cuando es mayor de 0,59 el arreglo metálico se distorsiona para dar cabida a los átomos más grandes y preservar las interacciones metal-metal [OYAMA, 1996].

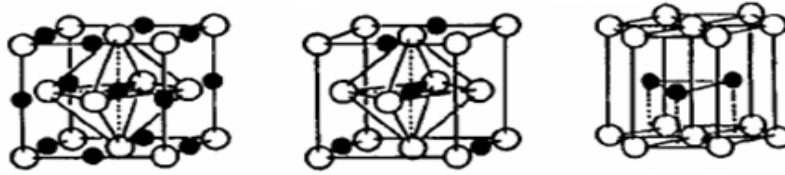


Fig. 6 Estructura cristalina de los nitruros de metal de transición del grupo 4-6. [OYAMA, 1996]

Aunque la regla de Hagg proporciona una explicación geométrica simple para la formación de las estructuras comunes, estas son determinadas por sus propiedades electrónicas, reflejada por los cambios sistemáticos en la estructura cristalina de los metales puros y en sus fases nitrogenadas. En el caso de los metales puros, los elementos a la izquierda en la tabla periódica adoptan estructuras cúbicas centradas en el cuerpo (bcc), pero los elementos en el centro prefieren la estructura hexagonal compacta (hcp) y los elementos que se encuentran más a la derecha prefieren una estructura cúbica centrada en las caras (fcc). Esta progresión en la estructura cristalina ha sido explicada por la teoría de Engel-Brewer, la cual manifiesta que la estructura cristalina depende de la cantidad de electrones de valencia por cada átomo (e/a). Cuando esta relación está entre 1 y 1,5 se formará la estructura bcc; mientras que si se encuentra entre 1,7 y 2,1 la estructura sería hcp, y por último cuando esté entre 2,5 y 3 la estructura de preferencia es fcc [OYAMA, 1996].

El aumento de la relación metal / nitrógeno en el movimiento hacia la derecha en la tabla periódica representa un rechazo del nitrógeno por el metal y se refleja en la disminución de la estabilidad de los nitruros. La reducción de estabilidad se ve claramente reflejada en los puntos de fusión de los mismos, que son una medida de su fuerza de cohesión. En figura 7 para los metales se observa un máximo en el punto de fusión entre el grupo de 5 y 6, mientras que para los nitruros es en el grupo 4.

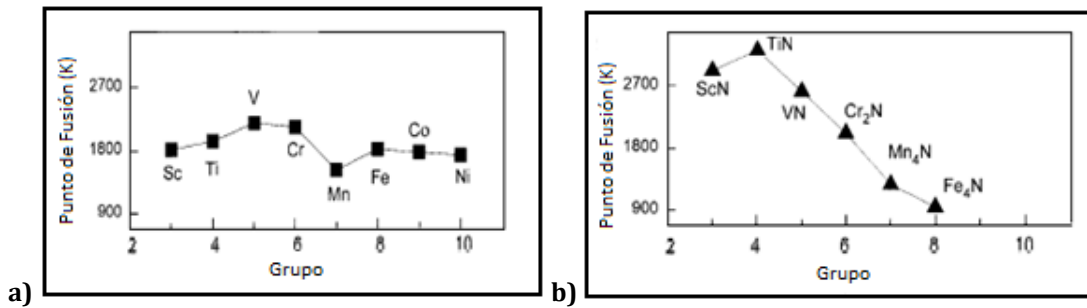


Fig. 7 Puntos de Fusión de los metales puros (a) y de sus respectivos nitruros (b). [OYAMA, 1996]

Desde el punto de vista morfológico, se tiene que los nitruros de metales de transición pueden ser diversos, lo cual dependerán del mecanismo de síntesis a emplear, así como de las condiciones particulares de la síntesis. Son generalmente, sólidos amorfos, con el fin de conferirle así una mayor área específica para su aprovechamiento en el área de la catálisis. En la figura 8, se evalúa la diferencia morfológica de síntesis a diferentes temperaturas, en la cual se aprecia que a medida que aumenta la temperatura, se tienen sólidos de tamaño cristalino significativamente mayor.

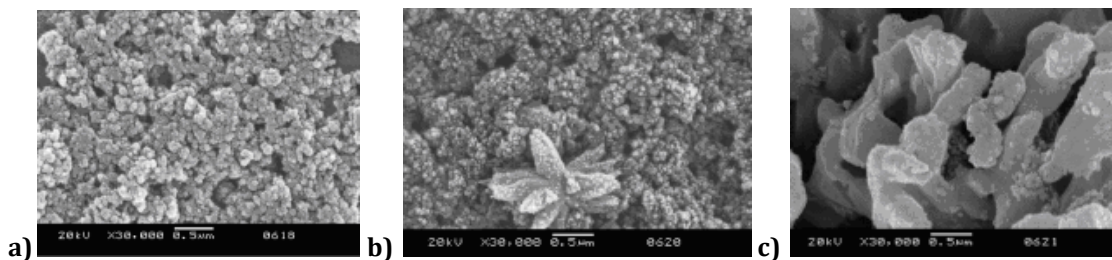


Fig.8 Micrográficos SEM de los polvos de nitruros de vanadio con tratamiento térmico a diferentes temperaturas por 1h en atmósfera de N₂ (a)1000 °C;(b)1100 °C y (c)1200 °C. [LIU, 2008]

Los nitruros de metales han atraído un gran interés en términos de sus propiedades mecánicas, ópticas, electro-magnéticas y catalíticas. Muchos métodos de síntesis han sido descritos para la preparación de los nitruros metálicos, varios de estos métodos han sido clasificados dentro de tres categorías dependiendo de las composiciones y formas físicas de sus productos [OYAMA, 1996]:

~ **Materiales de baja área superficial:** Estos productos se obtienen a través de métodos en los cuales generalmente se utilizan altas temperaturas entre estos se encuentran:

- ~ Reacción directa de metales y no-metales.
- ~ Reacción del óxido del metal en presencia de carbón sólido.
- ~ Método de auto propagación.
- ~ Preparación de mono cristales.

~ **Materiales en forma de película**

- ~ Método Plasma.
- ~ Deposición química del vapor.
- ~ Deposición física del vapor.
- ~ Reducción Electroquímica del vapor.

~ **Materiales en forma de polvo, partículas y soportados:** Estos materiales son de alta área superficial y son sintetizados por varios métodos utilizando temperaturas moderadas entre los que están:

- ~ Reacción de metales o compuestos metálicos en fase gaseosa.
- ~ Descomposición del vapor de halogenuros metálicos.
- ~ Descomposición de compuestos metálicos.
- ~ Utilización de soportados con alta área superficial.
- ~ Reacción entre el vapor del óxido del metal y el carbón sólido.
- ~ Métodos de fase líquida.
- ~ Métodos de temperatura programada.

El avance de los métodos de síntesis inicio en 1983 con Boudart y Volpe, quienes desarrollaron la Reacción a Temperatura Programada (RTP) empleando MoO_3 con NH_3 en un rango de temperatura de 573 a 973 K en sus ensayos. Por otra parte, una mezcla de N_2 e H_2 fue utilizada en lugar de NH_3 para eliminar los problemas de transferencia de calor asociado a la descomposición endotérmica del NH_3 .

Este método de Reacción a Temperatura Programada se basa en el calentamiento del precursor (usualmente en forma de polvo) hasta temperaturas entre 300 y 900°C (según el análisis termogravimétrico) de forma lineal y controlada con una rampa de temperatura y dejada a la temperatura final por un periodo de tiempo definido. Durante todo este tiempo se hará fluir sobre la superficie del sólido una corriente con flujo definido de amoníaco (NH_3) o de nitrógeno (N_2) e hidrógeno (H_2) para obtener la formación de los nitruros metálicos.

2.4. Sales Precursores Metálicas y Precursores Orgánicos

Para la síntesis de los sólidos correspondientes a los precursores metal-orgánicos es necesario el uso de sales metálicas y de precursores orgánicos, entre los cuales hemos de utilizar los siguientes.

~ Metavanadato de Amonio

Esta sal metálica cuya fórmula molecular es NH_4VO_3 , es utilizada como fuente de Vanadio, correspondiendo a la sal metálica precursora de vanadio. Es un polvo cristalino blanco ligeramente amarillo es un ácido inorgánico soluble en agua que contiene el metal de vanadio el cual es un metal de transición blanco, dúctil y brillante, presentando además una alta resistencia a las bases y algunos ácidos. El metavanadato de amonio también conocido con el nombre de amonio vanadato se utiliza en la preparación de catalizadores para síntesis inorgánicas y orgánicas y en la fabricación de colores y de barnices.

~ Sulfato de Cobalto Hexahidratado

La forma más común del sulfato de cobalto (II) son los hidratos que aparecen como cristales monoclinicos rojos que se funden alrededor de 100°C y se convierten en anhidros a 250°C. Es soluble en agua, ligeramente soluble en etanol, y especialmente soluble en metanol. Se forma por la reacción de cobalto metálico, su óxido, hidróxido o carbonato con ácido sulfúrico. El cobalto se obtiene a partir de minerales a través del sulfato en algunos casos, siendo el

cobalto un metal duro, magnético, de color blanco con cierto tono rosado, que cristaliza en dos formas alotrópicas: hexagonal y cubica centrada en las caras.

~ *Hexametilentetramina*

La hexametilentetramina es un compuesto orgánico heterocíclico cuya fórmula es $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. También es conocida como hexamina, urotropina, formamina, HMTA, hexaformo y metenamina. Este compuesto cristalino blanco es sumamente soluble en agua y en solventes orgánicos polares. Posee una estructura tipo jaula simétrica tetraédrica cuyos cuatro "vértices" son átomos de nitrógeno y las "aristas" son grupos metileno (figura 9). Si bien la forma molecular define una jaula, no existe espacio libre en su interior para fijar otros átomos o moléculas. La molécula se comporta como una base amina, sufriendo protonación y N-alquilación. Es utilizada en la síntesis de otros compuestos químicos, tales como plásticos, farmacéuticos y aditivos de goma. Sublima en el vacío a 280°C , y se descompone en atmosfera reductora según se muestra en la figura 10.

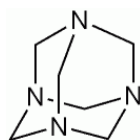


Fig.9 Estructura de la Hexametilentetramina (HMTA)

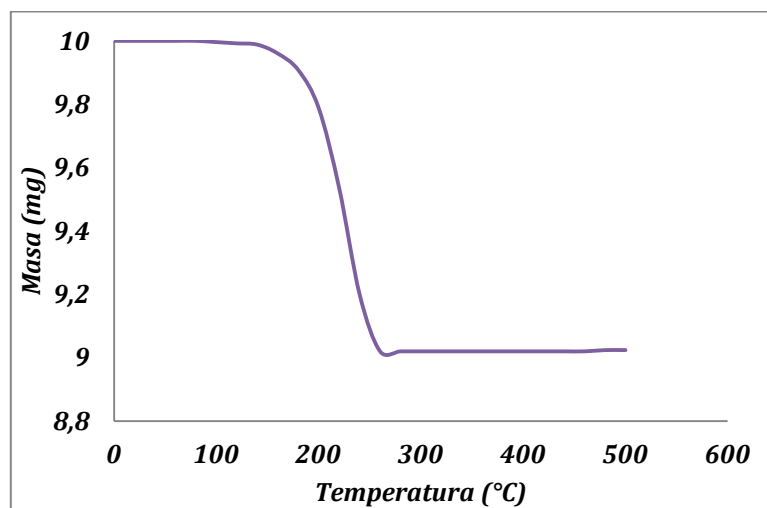


Fig. 10. Termograma del precursor orgánico Hexametilentetramina bajo atmosfera reductora.^[VIC]

~ **Carbonato de Guanidina**

El Carbonato de Guanidina es un polvo cristalino blanco cuya fórmula molecular es $[(C(NH_2)_3)_2CO_3]$ (figura 11) y que inicia su descomposición en $100^\circ C$ y hasta $600^\circ C$ (figura 12). La Guanidina, también llamada carbamidina, es un compuesto fuertemente alcalino y soluble en agua. Es producido por las reacciones de condensación de aldehídos o cetonas con amoníaco (o aminas). En la industria la guanidina y sus derivados modificados son intermediarios versátiles que se utilizan en la fabricación de plásticos, resinas, productos químicos de caucho, nitroguanidinas (explosivos), fotoquímicos, fungicidas y desinfectantes entre otras.

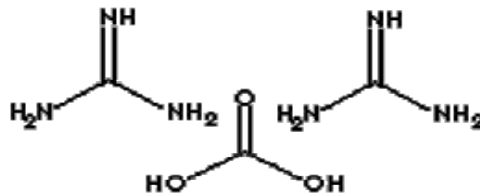


Fig.11 Estructura del Carbonato de Guanidina (CG)

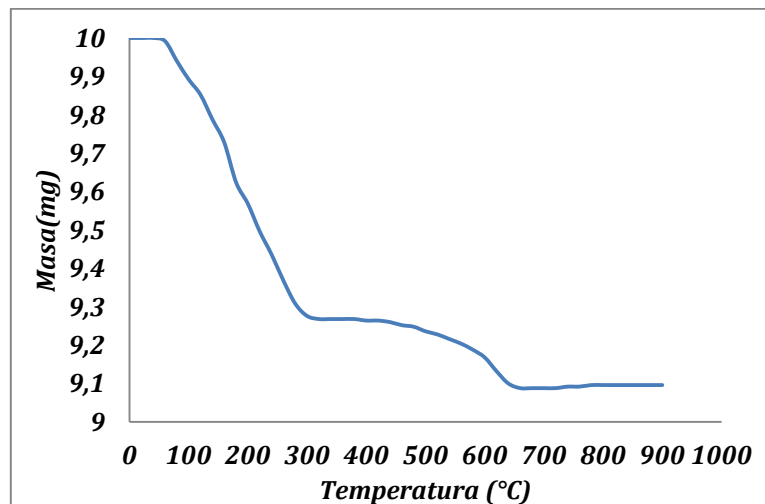


Fig 12. Termograma del precursor orgánico Carbonato de Guanidina bajo atmosfera reductora.^[ivc]

2.5. Técnicas de Caracterización de Catalizadores

Existen muchas técnicas de caracterización, a través de las cuales se puede conocer e identificar las características fundamentales y superficiales de los catalizadores, con el objetivo de explorar y aportar información sobre su comportamiento, usos y reactividad. Algunos de los métodos más empleados para la caracterización de los catalizadores son:

2.5.1. Análisis Químico Elemental (AE):

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en la muestra.

Se basa en la combustión, en ambiente de oxígeno puro, de la muestra a analizar a una temperatura aproximada de 1000°C. Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples (CO₂, H₂O, N₂, SO₂). Una vez producidos, los gases son transportados a través de un tubo de reducción por medio de un gas de arrastre inerte (He), entran a una columna cromatográfica y finalmente pasan por separado a través del detector de conductividad térmica, el cual mide la cantidad de cada uno de ellos.

2.5.2. Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Es la rama de la espectroscopia que trata la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta técnica tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo, siendo su principal uso en la identificación de los grupos funcionales de un compuesto, ya que las sustancias orgánicas e inorgánicas, además de absorber luz en las regiones visible y ultravioleta, absorben energía en la región infrarroja del espectro electromagnético. Esa radiación permite que los átomos de los grupos funcionales de los compuestos vibren alrededor de los enlaces covalentes que los unen. Las vibraciones son cuantitativas y a medida que ocurren, los compuestos absorben energía infrarroja en regiones específicas del espectro. El proceso de absorción se produce en el momento en que la luz atraviesa las muestras.

2.5.3. Análisis Termogravimétrico (ATG)

El análisis Termogravimétrico proporciona información cuantitativa y cualitativa del cambio de masa de un material sometido a un continuo aumento lineal de calor bajo una atmósfera controlada, desde temperatura ambiente hasta altas temperaturas.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Las mediciones se utilizan, principalmente, para determinar la composición del material y predecir su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1000°C. La técnica puede caracterizar materiales que experimentan pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación, o deshidratación^[SKOOG, 1984].

2.5.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de onda corta, producida por la aceleración de los electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de orbitales internos de los átomos. El impacto producido entre la radiación y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a la dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por un cristal, hay interferencia entre los rayos dispersados y en consecuencia ocurre el fenómeno de fracción. Se emplea la ley de Bragg para explicar este fenómeno desde el punto de vista de una reflexión pura en los planos reticulares paralelos de un cristal perfecto, y que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal, esta ley viene dada por:

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

La difracción de rayos en muestras policristalinas permite abordar la identificación de fases cristalinas siendo esta su huella dactilar tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

2.5.5. Área Específica : Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Esta técnica es de gran utilidad para la obtención de áreas superficiales específicas y de calores de adsorción de un sólido. El área superficial total de un material cristalino se obtiene midiendo la adsorción de un gas a bajas temperatura (Método BET), el cual consiste en medir sucesivamente volúmenes de un gas no polar (nitrógeno o gases nobles) adsorbido sobre la superficie interna porosa del sólido a medida que se mide la presión de las moléculas adsorbidas, hasta saturar la superficie y formar una capa mono molecular a una temperatura criogénica.

La relación entre volumen adsorbido y la presión, a una temperatura constante, se puede observar a través de graficas de isotermas de adsorción, las cuales existen para cada tipo de superficie y porosidad de un sólido. La teoría BET se puede expresar también a través de la siguiente ecuación.

$$\frac{1}{V \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C - 1}{VmC} * \frac{P}{P_0}$$

Donde:

Po: Presión de Saturación de Vapor

Vm: volumen de la monocapa

V: volumen del gas adsorbido

C: constante

Usando el volumen de la monocapa, se puede obtener el número de moléculas adsorbidas, si se conoce el área de cada molécula, es posible conocer el área disponible para la adsorción, lo cual se conoce como superficie específica que es una propiedad característica de todo sólido, ya sea catalizadores o adsorbentes.

2.6. Antecedentes

En esta sección se presentan las investigaciones realizadas con anterioridad en referencia al tema, las cuales sirven para sustentar el presente trabajo.

En abril del 2011 Sandra Chouzier, Michel Vrinat, Tivadar Cseri, Magalie Roy-Auberger y Pavel Afanasiev, presentan su trabajo sobre la actividad en HDS y HDN de los nitruros binarios y ternarios de (Ni, Co) Mo. Los precursores fueron preparados por mezcla de soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y HMTA con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La ruta de síntesis de los nitruros fue el método de Descomposición Térmica colocando aproximadamente 1 g del precursor dentro de un reactor de cuarzo sometido a un calentamiento lineal bajo una corriente de nitrógeno, en el rango de temperaturas de estudio de 500-800°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Los nitruros obtenidos son materiales dispersos y pirofóricos por lo cual son sometidos a una oxidación parcial (pasivación) en condiciones suaves en un flujo de 1% O_2/Ar por 3h. Su actividad catalítica fue evaluada en HDS de Tiofeno y en HDN de quinolina.

En este trabajo también se evaluaron tres diferentes pre-tratamientos como lo son la preparación *in situ* de los nitruros dentro del reactor catalítico, la pre-sulfuración con sulfuro de hidrógeno y la suave oxidación en aire seguido por la sulfuración. Los nitruros bimetalicos puros son catalizadores de HDN muy activos en la ausencia de azufre y mostraron un efecto de sinergia importante entre el Ni o Co y el Mo; Pero no se observó sinergia en HDS de tiofeno, y las áreas específicas de la superficie de nitruros binarios y ternarios fueron similares a las de MoS_2 sin soporte.

Estos compuestos fueron caracterizados por Microscopia Electrónica de Transmisión, Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia de fotoelectrones de

rayos X (XPS) estos estudios mostraron la formación de una superficie de MoS_2 que ocurre durante la reacción de HDS o en la sulfuración con H_2S . En este trabajo se llegó a la conclusión de que para el nitruro monometálico Mo_2N la fase activa es siempre MoS_2 que se forma en la superficie de las partículas de nitruro, tanto para HDS de tiofeno y HDN de quinolina. En el caso de los catalizadores bimetálicos contenían partículas de nitruro recubiertas con capas de MoS_2 y partículas de sulfuro metálico de los metales del grupo VIII en la capa subsuperficial. La introducción en la secuencia de preparación de una etapa adicional de oxidación-sulfuración ha llevado a un aumento considerable de la actividad catalítica en HDS de catalizadores bimetálicos. La pre-sulfuración de nitruros con la mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ resultó en una disminución drástica de la superficie específica (Ssp) y en una muy baja actividad en HDS. La suave sulfuración con tiofeno bajo condiciones de reacción llevó a una superficie específica alta y a una alta actividad en HDS por unidad de masa.

En septiembre del 2009 Arlene Hernandez, Lizza Jansen, Yraida Díaz, Joaquín Brito y Carolina Pfaff presentan su trabajo sobre la síntesis y caracterización de carburos y/o nitruros máxicos de vanadio obtenidos por descomposición térmica de polioxovanadatos. En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron carburos y nitruros de vanadio para su uso en la hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, partiendo de precursores obtenidos de soluciones acuosas de sales de vanadio y hexametilentetramina, que se descompusieron térmicamente evaluando las condiciones de síntesis y su influencia en la actividad de los mismos. Los catalizadores obtenidos a partir del precursor de monovanadato de amonio no son estables a condiciones de reacción. El N_2 no actúa como agente nitridante ya que la composición elemental de los catalizadores sintetizados bajo N_2 , H_2 y Ar es similar, además el efecto reductor del H_2 no favorece la formación de sólidos con mejores propiedades catalíticas. La menor tasa de calentamiento permite obtener sólidos con mayor

superficie específica y menor actividad. La pasivación aumenta la conversión desde 7,56 hasta 32,01% lo que indica que la capa protectora ayuda a la estabilidad del sólido y de las fases activas. Los sólidos sintetizados poseen capacidad catalítica para reacciones de hidrogenación parcial o total de las moléculas presentes en el sistema. Se obtuvo que el VN se desempeña mejor trabajando a presión atmosférica que a altas presiones exhibiendo una conversión 30 veces mayor para HDS a baja presión.

En octubre del 2007 Hua-Min Wang, Xiao-Yong Du, Wei Li, Ke-Yi Tao y Ming-Hui Zhang reportaron la síntesis de nitruros de molibdeno por la descomposición en un solo paso de complejos metal-orgánicos formados a partir de sales metálicas y complejos orgánicos como la hexametilentetramina (HMTA), la Úrea, EDTA, Carbonatos, entre otros. En donde su síntesis se basa en un tratamiento térmico y en el soporte del complejo precursor bajo un flujo de Ar, nitrógeno y hidrógeno o de amoníaco (NH_3). La descomposición del complejo se realiza dentro de un rango temperatura de (823-1023 K) en un flujo de Ar. Al mismo tiempo, se realizó la descomposición del mismo complejo bajo un flujo de NH_3 , y se prepararon por este mismo método compuestos de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ soportados en alúmina.

Los catalizadores resultantes fueron caracterizados por DRX y además se estudio su actividad catalítica con HDS de dibenzotiofeno. Como resultados de la caracterización por DRX se encontró que en comparación con la descomposición que se hace bajo un flujo de argón, la nitruración con un flujo de NH_3 puede preparar nitruros en una menor temperatura. En los análisis de HDS se exhibe una buena actividad catalítica, que es similar a la que se obtuvo del compuesto comercial ($\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) preparado por el método RTP, también se reporto que el catalizador preparado por la descomposición en un flujo de Ar exhibe una mayor actividad catalítica en HDS.

En septiembre del 2007 Zhiwei Zhao, Hong Cao, Jinwen Ye, Shengji Gao, Mingjing Tu y Ying Liu en su estudio reportaron el método de tratamiento térmico de precursores en atmósfera de N₂ para la síntesis de nanopulvos de VN utilizando como fuente de vanadio el vanadato de amonio (NH₄VO₃), este último junto con carbón nanométrico, se mezclaron de manera uniforme en agua desionizada precalentada de acuerdo a la proporción estequiometría de 76:24 (Relación peso). Después de calentar y secar la mezcla a 150°C durante 1-2h. El precursor fue tratado térmicamente a 1000, 1050, 1100, 1150 y 1200°C durante 1 hora en un ambiente de alta pureza de N₂. La estructura del polvo se examinó a temperatura ambiente a través de un difractómetro de rayos X (DRX), la morfología y el tamaño de partículas de los polvos sintetizados fueron observados por microscopía electrónica de barrido (SEM) y para determinar los fenómenos físicos que ocurren durante el tratamiento térmico, se realizó la medición simultánea de TG-DTA. Obteniendo como resultados que una sola fase de los polvos de VN se pueden sintetizar a 1050°C durante 1 h, con un cristal de tamaño promedio de 45.0nm, revelando una buena dispersión en los polvos que se componen principalmente de partículas esféricas de tamaño uniforme con un diámetro medio de 50 nm.

En noviembre del 2007 Gabriel Alonso Núñez, Guillermo Sandoval, José Aarón Melo, Sergio Robles, Ricardo García Alamilla, José Alberto Lumbreras, publicaron en su trabajo la preparación de dos carburos y un nitruro de vanadio evaluando sus propiedades anfóteras y su capacidad de eliminación de azufre mediante la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno y de un gasóleo pesado de vacío. Se prepararon 2 carburos de vanadio (CV-a y CV-A) usando dos flujos de gas de carbonización (660 mL/min y 8 mL/min, respectivamente) y un nitruro de vanadio (NV) que se preparó usando 660 mL/min de NH₃. Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X, adsorción de nitrógeno, titulación potenciométrica con n-butilamina, deshidratación de 2-propanol y se midió su

actividad en la hidrodesulfuración de tiofeno y de un gasóleo pesado de vacío. La hidrodesulfuración del gasóleo pesado de vacío se llevó a cabo con el carburo de vanadio preparado con 660 mL/min de la mezcla del gas carburante y con el nitruro de vanadio. La deshidratación de 2 propanol indica que ambos carburos de vanadio tienen propiedades ácidas predominando los sitios débiles, mientras que el nitruro de vanadio tiene propiedades anfóteras.

En la hidrodesulfuración de tiofeno, el carburo de vanadio preparado con 8 mL/min de CH_4/H_2 fue el catalizador más activo, mientras que en la hidrodesulfuración de gasóleo, el carburo de vanadio preparado usando 660 mL/min de la mezcla de carburización fue más activo que el nitruro de vanadio, alcanzando un 40 % de eliminación de azufre y un 51 % de eliminación de nitrógeno.

En agosto del 2005 J.A. Melo-Banda y colaboradores presentaron un estudio cuyo objetivo era comprender mejor el papel de las novedosas fases de la cerámica en HDS de hidrocarburos, esto se debe no sólo a su alta resistencia mecánica y térmica, sino también a el hecho de que estos materiales poseen una actividad catalítica significativa para el HDT de azufre y nitrógeno contenido en los hidrocarburos. Por ende en este trabajo, se realizó la síntesis de carburos y nitruros de NiMo y CoMo bimetálicos soportados en alúmina ($\text{Y-Al}_2\text{O}_3$), realizando estudios de los efectos catalíticos en sus propiedades usando HDS de tiofeno como modelo de reacción. También se estudiaron, los efectos de las relaciones atómicas y de concentración de los promotores (P). Y por último, se estudio el efecto del promotor de fósforo utilizando el HDS de dibenzotiofeno como modelo de reacción a condiciones de alta presión.

La síntesis de los carburos y nitruros de NiMo y CoMo se llevó a cabo, por medio de la nitración de los materiales impregnados usando un flujo de NH_3 antes de la etapa carburación con el fin de formar los oxi-nitruros a 550°C . A esta temperatura, una mezcla de CH_4/H_2 fue pasada sobre las muestras y la

temperatura fue incrementando hasta 973 K, entonces se mantuvo durante 1 hora hasta obtener la fase del carburo. Un procedimiento similar fue utilizado para la síntesis de las fases del nitruro utilizando sólo el flujo de amoníaco. Posteriormente, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente y se pasivaron con un flujo de O₂/He (1% molar) para evitar la oxidación de los sólidos. Los catalizadores fueron evaluados para la HDS de tiofeno a 623 K, P = 1 atm, antes de la reacción, los materiales fueron activados in situ con flujo de H₂ durante 1 hora a 673 K utilizando como catalizadores comerciales de referencia para el HDS el (NiMoS/Al₂O₃ y CoMoS/Al₂O₃). Los productos fueron analizados por cromatografía de gases para luego, los catalizadores más activos (relación atómica = 0.3 y 0.5, de nitruros y carburos, respectivamente) fueron probados en la HDS de dibenzotiofeno en un reactor discontinuo (450 ml) a 593 K, 800 psi, y 2000 rpm, con hexadecano como disolvente.

En la HDS de tiofeno, las propiedades catalíticas de la dispersión de las fases refractarios fueron en general similares con respecto a la referencia (catalizadores basados en NiMoS/Al₂O₃). En particular, estos efectos fueron más evidentes en la serie de catalizadores de nitruros de NiMo ya que mostraron un nivel significativo de actividad para las reacciones de hidrogenación y hidrógenolisis; en consecuencia, estos fueron más selectivos hacia la formación de n-butano y olefinas en HDS de tiofeno.

En Junio del 2002 Chenguang Liu, Guohe Que y Yunqi Liu, publicaron su investigación sobre el Nitruro de Molibdeno (Mo₂N) y el Co-promovido Nitruro de Molibdeno (Co-Mo-N), estos fueron sintetizados a partir de la reacción de MoO₃ y los óxidos de Co-Mo con N₂-H₂. En la preparación de los Nitruros CoMo, los precursores son el óxido de CoMo con diferentes relaciones atómica (Co / (Co + Mo)) estos fueron preparados por vaporización de las soluciones acuosas de Co(NO₃)₂ y (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Ar), seguido de la calcinación en aire a 393K y 773K durante 24h y 8h, respectivamente. La nitruración del óxido de CoMo se

llevo a cabo en un reactor de cuarzo, la temperatura programada de reacción se fijo en tres etapas consecutivas. Después de terminada la síntesis, la muestra fue enfriada rápidamente en una corriente de N_2 , para luego ser pasivada con gases de 1% de O_2 -Ar durante 24 horas. Luego estos catalizadores fueron caracterizados por Área específica BET, obteniendo como resultado que las superficies de los nitruros CoMo va disminuyendo ligeramente con la adición de Co.

La caracterización por DRX del material bimetálico CoMo, se realizo antes y después de la nitruración, estas han sido comparadas y se observa que antes de la nitración el MoO_3 y $CoMoO_4$ están presentes en todas las variaciones de relación atómica de los óxidos de Co. Sin embargo luego de la nitración el MoO_3 es transformado en Mo_2N y el patrón refleja la presencia de unos nuevos picos al lado del patrón del Mo_2N los cuales corresponden al Co_3Mo_3N que se forma después de la nitruración del óxidos de CoMo, estos picos van a variar según el cambio en la relación atómica de los óxidos de Co.

Los investigadores también evaluaron los efectos de las condiciones de pre-tratamiento en la actividad de Mo_2N , antes de la prueba de actividad, los catalizadores fueron tratados, por tres vías diferentes: (1) nitrurados pasivados con un flujo de O_2 con 1% Ar, (2) Los nitruros pasivados se redujeron con un flujo puro H_2 a 673K durante 4 horas y (3) Los nitruros pasivados son sulfurados con CS_2 con 1% de ciclohexano a 673K durante 4 h. Las actividades del catalizador en diferentes condiciones de pre tratamiento reflejaron que la actividad de los catalizadores en HDS de dibenzotiofeno depende en gran medida del tratamiento previo concluyendo que los nitruros pasivados tienen una mayor actividad seguidos de los sulfurados y finalmente los reducidos.

Una serie de catalizadores Co-Mo-N con diferentes relaciones de $Co/(Co+Mo)$ se prepararon con el fin de evaluar la relación entre la actividad en HDS y la variación de la relación de $Co/(Co+Mo)$, obteniendo que la actividad en HDS de dibenzotiofeno aumenta con el aumento de la relación $Co/(Co+Mo)$ antes

de la proporción de 0,33. Cuando se estudio la actividad en HDS y la estabilidad de los diferentes catalizadores se realizo la comparación entre el nitruro pasivado, el nitruro de CoMo y el catalizador CoMoS/Al₂O₃ obteniendo, la actividad en HDS sigue el siguiente orden: Nitruro de CoMo > Mo₂N > CoMoS/Al₂O₃. Después de una corrida de 48 h de reacción, las actividades en HDS de los tres catalizadores no se redujo significativamente, esto implica que los catalizadores tienen una estabilidad razonablemente bien.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

Para el cumplimiento de los objetivos del presente proyecto se debe tener el conocimiento de las terminologías asociadas a la catálisis heterogénea y el estudio fisicoquímico de estas superficies y estructuras, así como la comprensión y el manejo teórico-práctico de las técnicas de síntesis y caracterización expuestas a continuación:

1.1. Síntesis de los precursores metal-orgánicos:

En esta etapa, se sintetizaron nueve (09) sólidos correspondientes a los precursores metal-orgánicos; estos sólidos se obtuvieron por mezclado de soluciones acuosas de las sales precursoras metálicas (sulfato de cobalto y metavanadato de amonio) y los diversos compuestos orgánicos (hexametilentetramina y carbonato de guanidina) en la relación Co/V/Complejo de 1/1/10, para lo que posteriormente se buscó la co-precipitación de los sólidos por medio de la variación de la temperatura o pH (con ácido oxálico o hidróxido de amonio). Esta metodología fue aplicada según el esquema presentado en la fig.13:

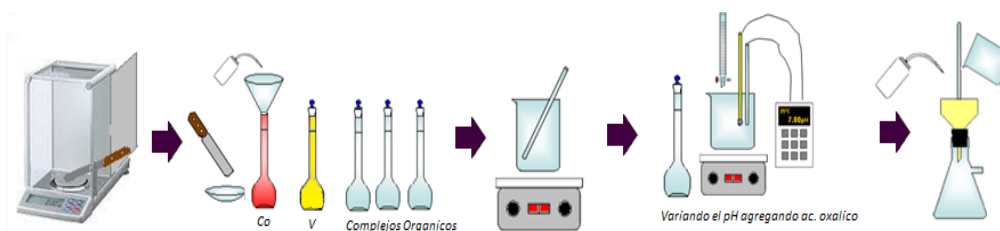


Fig.13 Esquema de síntesis de los complejos metal-orgánicos.

- I. Se pesó cada uno de los reactivos a emplear para preparar las soluciones matrices.
- II. Con un embudo, se añadió la masa pesada (según fue caso) al respectivo balón aforado y se prosiguió a aforar con agua destilada.

III. Se midió con un cilindro graduado el volumen de cada una de las soluciones a emplear según la relación calculada, obteniendo que se requerían 10ml de la solución de cobalto, 200ml de la solución de vanadio, y 50ml de la solución del complejo orgánico, estas fueron mezcladas en un beaker; añadiéndose primero las soluciones con los metales y por último la del complejo orgánico.

IV. Para buscar la co-precipitar de los sólidos presentes se varió el pH agregando hidróxido de amonio o ácido oxálico.

V. Las soluciones fueron agitadas y calentadas a 60°C para evaporar la máxima cantidad de solvente.

VI. Luego se filtró el sólido precipitado y se colocó en la estufa a 30°C para secarlo.

Tabla N°1. Masa de los reactivos para la preparación de las soluciones matrices.

<i>Reactivos</i>	<i>Pesos</i>
Metavandato de amonio(NH_4VO_3)	1,809gr
Sulfato de cobalto hexahidratado($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	35,046gr
Hexametilentetramina ($\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$)	28,007gr
Carbonato de guanidina($\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{CO}_3$)	36,0012gr
Acido oxálico	25,212gr

Tabla N°2. Códigos de los Precursores.

<i>Código</i>	<i>Metal</i>	<i>Complejo</i>
<i>Co</i>	<i>Co</i>	----
<i>V</i>	<i>V</i>	----
<i>CoV</i>	<i>CoV</i>	----
<i>Co/HMTA</i>	<i>Co</i>	<i>HMTA</i>
<i>V/HMTA</i>	<i>V</i>	<i>HMTA</i>
<i>CoV/HMTA</i>	<i>CoV</i>	<i>HMTA</i>
<i>Co/CG</i>	<i>Co</i>	<i>CG</i>
<i>V/CG</i>	<i>V</i>	<i>CG</i>
<i>CoV/CG</i>	<i>CoV</i>	<i>CG</i>

Leyenda: Co: cobalto; V: vanadio; HMTA: hexametilentetramina; CG: carbonato de guanidina.

En la Tabla N°2 se observa los nueve (09) sólidos sintetizados con sus respectivos códigos. Luego de la etapa de síntesis, los sólidos obtenidos fueron analizados y caracterizados por las siguientes técnicas fisicoquímicas:

~ Análisis Químico Elemental (AQE): Para obtener el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en la muestra y poder estimar la estructura química del complejo formado. La composición química elemental de los sólidos se realizó en un equipo Fisons EA 1108. automuestreador AS 200 LS.

~ Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR): Este análisis se efectuó con la finalidad de estudiar la química estructural de los sólidos, mediante el efecto vibracional de ciertos enlaces sometidos a la incidencia de los rayos infrarrojos. Esta técnica se realizó utilizando un equipo NICOLET IS10 con un rango de 4000 a 500 cm^{-1} , para ello fueron preparadas pastillas en un sistema troquel-prensa a 20psi mezclando 5mg del sólido a analizar con 95mg de bromuro de potasio (KBr) anhidro como soporte, luego se colocó la pastilla en el portamuestra del equipo y se inició el análisis.

~ Análisis Termogravimétrico (TGA): Se utilizó para estudiar el perfil de descomposición térmica de los precursores y poder determinar así las temperaturas óptimas de síntesis de los nitruros. Este análisis se realizó con 10mg del sólido en un Analizador Térmico Dupont 945 conectado a una consola de control modelo 990 bajo una atmósfera N_2 con un flujo de 100ml/min y una rampa de 10°C/min hasta alcanzar los 960°C.

~ Difracción de Rayos X (DRX): Este análisis permitió determinar las fases cristalinas de los sólidos obtenidos, como apoyo y corroboración en la formación de los complejos, se empleó la Difracción de Rayos X de polvo (DRX) utilizando un equipo modelo SIEMENS 5005 con línea $K\alpha$ de Cu (1,5409Å), empleando 30mA y 40kV. Los difractogramas fueron realizados haciendo un barrido entre 15° y 90° (2θ) con un paso de 0,02° y con un tiempo de retención de 0,3s.

1.2. Síntesis de los nitruros metálicos

En esta etapa se realizó la síntesis de los diversos nitruros metálicos por el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP), en el cual el precursor (en forma de polvo) fue calentado a temperaturas de reacción entre 300 y 900°C (según el análisis ATG) de forma lineal y controlada a una rampa de 20°C/min dejándose a esa temperatura por un periodo de tiempo definido de 120 minutos. Durante todo ese tiempo se hizo fluir sobre la superficie del sólido una corriente de 100ml/min de amoníaco (NH₃) o nitrógeno (N₂).

El sistema principal de reacción estaba conformado (como se muestra en la figura 17) por un reactor de cuarzo en forma de U, donde se colocaron 1,5gr (aprox.) del precursor empleando lana de cuarzo, como soporte de un lecho fijo. El reactor fue colocado en un horno tubular *Barnstead Thermolyne, TubeFurnace 21100 modelo F21135*, donde la temperatura, el tiempo y la rampa de calentamiento, fueron controlados por medio de un controlador PID (Proporcional Integral Derivativo).

El amoníaco o el nitrógeno, pasa por una serie de válvulas para regular presión y caudal; empleando para tal fin un burbujeador. Una vez fijado el caudal, se hizo pasar el gas por el sistema horno-reactor y los gases de salidas fueron liberados al ambiente mediante una campana de extracción.

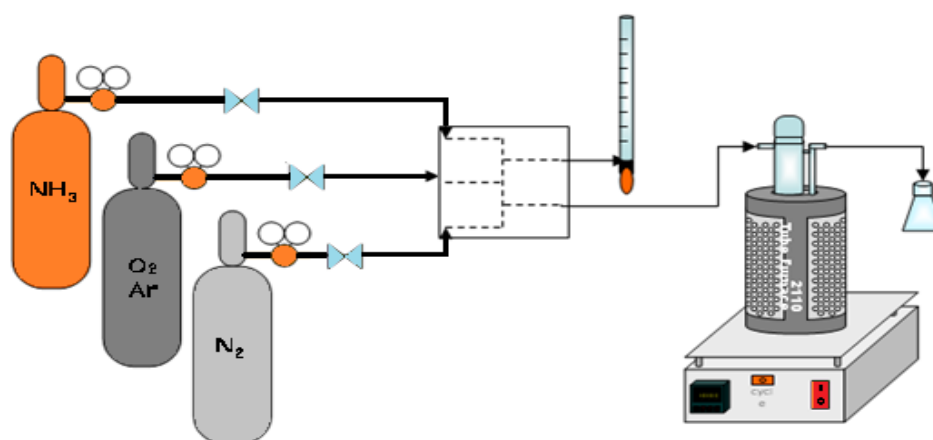


Fig.14 Sistema utilizado para el método de Reacción a Temperatura Programada.

De esta unidad todos los nitruros obtenidos fueron analizados y caracterizados por las siguientes técnicas:

~ Análisis Químico Elemental (AQE)

~ Difracción de Rayos X (DRX)

~ Área específica por el método de Brunauer-Emmett-Teller(BET): Para estudiar la superficie de los sólidos, estas medidas de área superficial están basadas en la absorción física de N_2 y a su vez estas son determinadas por el método BET, en un sorptómetro Quantasorb (modelo OS-17), empleando una relación de flujo de He/ N_2 de 30/10.

1.3. Evaluación Catalítica en Hidrodesulfuración

En esta sección se evaluó el potencial catalítico de los nitruros sintetizados en la reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno, estudiando tres efectos que están compuestos como se especifica a continuación:

1. *Pre-Sulfuración*: en la cual se hizo pasar sobre el sólido una corriente de 100ml/min de hidrógeno (H_2) saturado (a $0^\circ C$) con disulfuro de carbono (CS_2) a fin de sulfurar el sólido (a $350^\circ C$) por 120min.

2. *Reducción*: se hizo fluir 100ml/min de hidrógeno solo (H_2) a $350^\circ C$ para reducir la superficie del sólido quitando la capa de oxido formado durante el proceso quedando el nitruro del metal para evaluar en la reacción por 120min.

3. *Sin pre-tratamiento*: en esta etapa el sólido fue evaluado directamente en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, con el fin de evaluar el desempeño de la fase oxidada de los nitruros.

Una vez realizada la etapa de pre-tratamiento se evaluó catalíticamente en la hidrodesulfuración de tiofeno a $350^\circ C$, haciendo fluir 100ml/min de una corriente de hidrógeno saturado (a $0^\circ C$) de tiofeno (C_4H_4S), mientras que el avance de la reacción fue seguida mediante inyecciones periódicas del gas de salida del reactor, en un Cromatógrafo de Gases con detector de ionización de llama (FID).

Para la preparación del sistema y el montaje de la muestra se siguieron los siguientes pasos:

- I. Se prepararon los saturadores con 20ml de disulfuro de carbono (CS_2) y tiofeno con sus respectivos termos, estos fueron conectados a la bombona de hidrógeno.
- II. Se pesaron 150mg de la muestra y se introdujo en el reactor de vidrio sobre lana de vidrio, que posteriormente fue introducido en el horno.
- III. Se regulo el flujo de CS_2 y luego se acoplo al sistema reactor-horno y se dejo sulfurar.
- IV. Luego de los 120min de pre-sulfuración se cambio el termo de CS_2 por el de tiofeno y se dejo reaccionar.
- V. Durante la reacción con tiofeno los gases de salida fueron analizados periódicamente por Cromatografía de gases.

Para la caracterización de los compuestos obtenidos de la etapa de evaluación catalítica se utilizaron las siguientes técnicas:

- ~ Análisis Químico Elemental (AQE)
- ~ Difracción de Rayos X (DRX)

CAPITULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La primera parte de este capítulo abarca la caracterización de los precursores metálicos y los metal-orgánicos así como también de los nitruros sintetizados a partir de los mismos, utilizando las técnicas de caracterización explicadas con anterioridad. La segunda parte incluye la evaluación catalítica de los nitruros en la reacción de hidrodesulfuración del tiofeno utilizando el método convencional, adicionalmente se presenta el estudio del efecto de pre-tratamiento en HDS de los nitruros estudiados anteriormente y su caracterización posterior a la evaluación catalítica.

4.1. Caracterización de los Precursores Metal-Orgánicos

4.1.1. Análisis Químico Elemental (AE):

De los resultados mostrados en la Tabla N° 3 se resaltan los porcentajes de nitrógeno y azufre de los cuales se espera que estos sean convertidos en nitruros y sulfuros respectivamente.

Tabla N°3. Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre de los precursores metálicos y metal-orgánicos.

<i>Código</i>	<i>%N</i>	<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%S</i>
<i>Co</i>	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>	<i>3,931</i>	<i>11,027</i>
<i>V</i>	<i>13,087</i>	<i>0,032</i>	<i>3,169</i>	<i>0,000</i>
<i>CoV</i>	<i>5,622</i>	<i>0,580</i>	<i>2,752</i>	<i>11,834</i>
<i>Co/HMTA</i>	<i>25,509</i>	<i>44,667</i>	<i>7,620</i>	<i>2,442</i>
<i>V/HMTA</i>	<i>27,347</i>	<i>48,153</i>	<i>8,410</i>	<i>0,000</i>
<i>CoV/HMTA</i>	<i>23,511</i>	<i>41,257</i>	<i>7,724</i>	<i>2,781</i>
<i>Co/CG</i>	<i>47,503</i>	<i>18,178</i>	<i>7,053</i>	<i>1,646</i>
<i>V/CG</i>	<i>31,690</i>	<i>18,199</i>	<i>6,390</i>	<i>0,000</i>
<i>CoV/CG</i>	<i>32,107</i>	<i>18,717</i>	<i>6,487</i>	<i>2,851</i>

De los porcentajes antes expuestos también se obtuvo la fórmula molecular experimental de los precursores formados y estas se presentan en la Tabla N°4, estos han sido calculados como se muestra en el apéndice B.

Tabla N°4: Fórmula molecular calculada con los datos experimentales

<i>Código</i>	<i>Fórmula molecular</i>
<i>Co</i>	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<i>V</i>	NH_4VO_3
<i>CoV</i>	$(\text{CoVO}_3)_{1,92}(\text{SO}_4)(\text{NH}_4)_{1,08}(\text{H}_2\text{O})_{3,02}$
<i>Co/HTMA</i>	$\text{Co}_{3,03}(\text{SO}_4)(\text{N}_4(\text{CH}_2)_6)_{8,16}(\text{H}_2\text{O})_{1,18}$
<i>V/HMTA</i>	$(\text{VO}_3)(\text{N}_4(\text{CH}_2)_6)_{5,05}(\text{H}_2\text{O})_{1,42}$
<i>CoV/HMTA</i>	$\text{CoVO}_3(\text{SO}_4)_{1,14}(\text{N}_4(\text{CH}_2)_6)_{7,5}(\text{H}_2\text{O})_{5,79}$
<i>Co/CG</i>	$\text{Co}_{2,98}(\text{CO}_3)_{2,77}\text{C}(\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_{2,95}$
<i>V/CG</i>	$(\text{VO}_3)_{0,98}(\text{NH}_4)_{0,42}(\text{CO}_3)(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_{0,91}$
<i>CoV/CG</i>	$\text{CoVO}_3(\text{NH}_4)_{0,37}(\text{SO}_4)_{0,88}(\text{CO}_3)_{1,14}(\text{C}(\text{NH}_2)_3)(\text{H}_2\text{O})_{6,03}$

4.1.2. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (IR-TF):

Esta etapa se clasifica en tres grupos donde se muestran los espectros de infrarrojo de los precursores bimetálicos sintetizados, mientras que los infrarrojos de los precursores monometálicos se encuentran en el apéndice A.

~ *Precursores metálicos:*

En este grupo se incluye el precursor sintetizado con las sales metálicas de cobalto ($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y vanadio (NH_4VO_3) para la formación del precursor bimetálico.

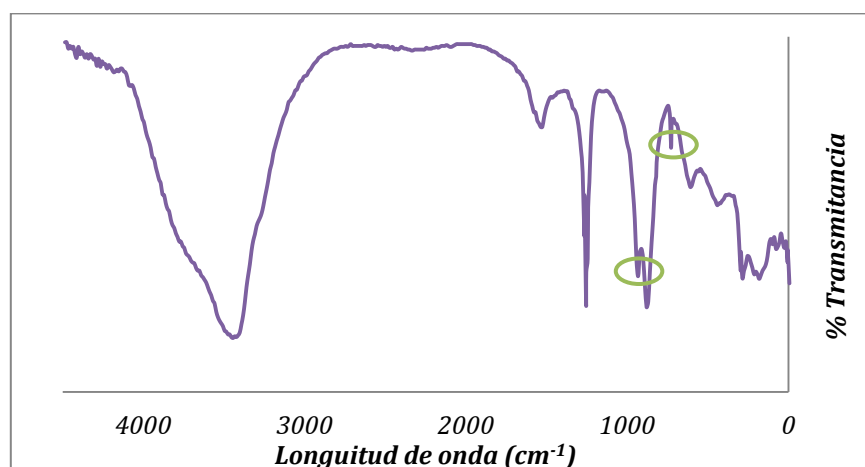


Fig. 15. Espectro infrarrojo del precursor bimetalico de cobalto y vanadio (CoV).^[ivc]

En la figura 15 se presenta el espectro de infrarrojo del precursor bimetalico de cobalto y vanadio, en donde se pueden observar los picos entre las bandas de 1500 y 2000 cm^{-1} , correspondientes a los hidratos del KBr así como también se relacionan las bandas entre 3700 y 4000 cm^{-1} , adicionalmente se visualiza una ancha banda entre 2500 y 3700 cm^{-1} asociadas a la vibración del enlace O-H debido al agua de hidratación.

Las vibraciones del grupo N-H presentes en la sal metálica de vanadio solo se observa en los espectros de los sólidos de V (ver apéndice A) y CoV con una ancha banda entre 3100 y 3600 cm^{-1} . En este sólido también es posible identificar como se destaca con los óvalos en la figura los picos correspondientes al enlace V=O y O-V-O en las bandas de 1010 y 770 cm^{-1} aproximadamente^[IMAMURA,2003]. Los picos entre 1300 y 500 cm^{-1} son pertenecientes al enlace S-O y dentro de este rango el pico a una longitud de onda de aproximadamente 746 cm^{-1} es correspondiente al enlace S=O, estos se observan en los espectros de Co (ver apéndice A) y CoV en los cuales está presente la sal metálica de cobalto.

~ Precursores metal-orgánicos con hexametilentetramina:

En la figura 16 se presenta el espectro de infrarrojo de la hexametilentetramina y del precursor metal-orgánico bimetalico de cobalto-vanadio con la incorporación de la hexametilentetramina, observando ambos espectros se pueden destacar que en la Figura 16B predominan los picos correspondientes a la hexametilentetramina que incluyen las bandas entre 500 y 1300 cm^{-1} .^[POUCHERT,1985] Del mismo modo se observa una ancha banda desde 1400 a 1700 cm^{-1} la cual es debido a la vibración del estiramiento del doble enlace C=C y los picos en 2950 cm^{-1} y 2870 cm^{-1} son pertenecientes al enlace C-H. Adicionalmente como se destaca con el óvalo en la figura los picos en 2080 y 2060 cm^{-1} son debido a las vibraciones del enlaces C-N, los cuales indican la presencia de enlaces terminales mono-dentados de la molécula de HMTA con los iones metálicos de cobalto.^[SINGH, 1981]

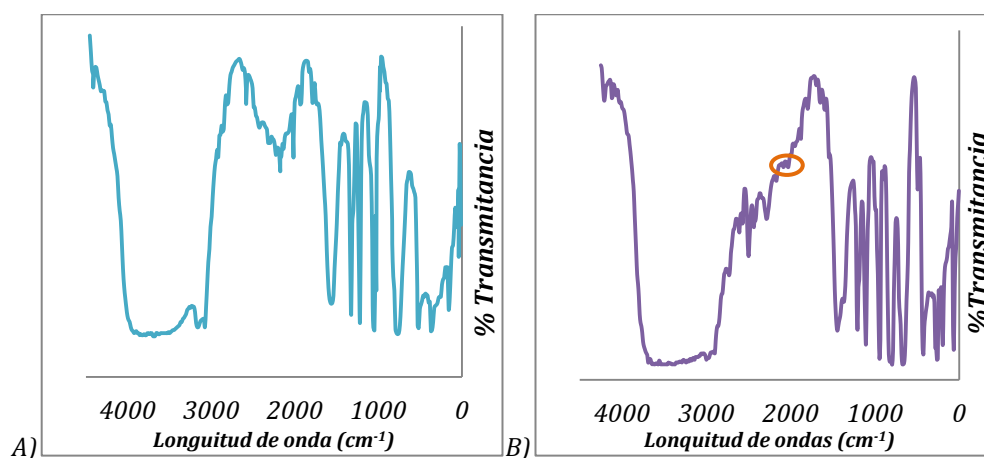


Fig. 16. Espectro de Infrarrojo del A) hexametilentetramina (HMTA) B) Precursores metal-orgánico bimetalicos de cobalto-vanadio con HMTA (CoV/HMTA).^[ivc]

Seguidamente están los picos entre 1670 y 1950 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del doble enlace S=O y a su vez el pico atribuible del enlace S-O (1115 cm^{-1}) esto es debido a la presencia de la sal metálica del cobalto en el sólido Co/HMTA (ver apéndice A) y CoV/HMTA. Adicionalmente se visualiza una ancha banda entre 3380 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} asociadas a la vibración de las

moléculas de O-H debido al agua de hidratación que está presente en el sólidos, de igual manera la banda entre 3150 y 3500 cm^{-1} asociada de las vibraciones del grupo N-H a causa de la presencia de la sal metálica de vanadio en los sólidos V/HMTA (ver apéndice A) y CoV/HMTA, así como los picos correspondientes al enlace V=O y O-V-O en las bandas de 1010 y 770 cm^{-1} [IMAMURA, 2003].

~ *Precusores metal-orgánicos con carbonato de guanidina:*

En la figura 17 se muestra el espectro de infrarrojo del carbonato de guanidina y del precursor metal-orgánico bimetálico de cobalto-vanadio con la incorporación de este complejo orgánico, comparando ambos espectros se destaca en la figura 17B las bandas correspondientes al carbonato de guanidina entre los cuales están las vibraciones del enlace simple C-N (1180, 600 y 550 cm^{-1}), del doble enlace C=O (1900, 1797, 1670, 1580 y 1370 cm^{-1}) y el en enlace simple de N-O (1570, 1450 y 1300 cm^{-1}), además se pueden resaltar las vibraciones del enlace C-H con una ancha banda entre 3100 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} [POUCHERT, 1985].

Adicionalmente en la figura 17B se encuentran los picos correspondientes al estiramiento del doble enlace de S=O (2240, 1680, 1409 y 750 cm^{-1}) así como los picos del enlace S-O (1120, 940, 880 y 575 cm^{-1}), afirmando la presencia de la sal metálica de cobalto, de igual manera se observa en el sólido Co/CG (ver apéndice A). Seguidamente se observa una ancha banda desde 3100 a 3600 cm^{-1} que corresponde al ion amonio por la vibración del enlace N-H los cuales evidencian la presencia del la sal metálica de metavanadato de amonio por lo que así mismo se identifican los picos en 1004,8 cm^{-1} y 770 cm^{-1} debido al enlace V=O y O-V-O respectivamente.

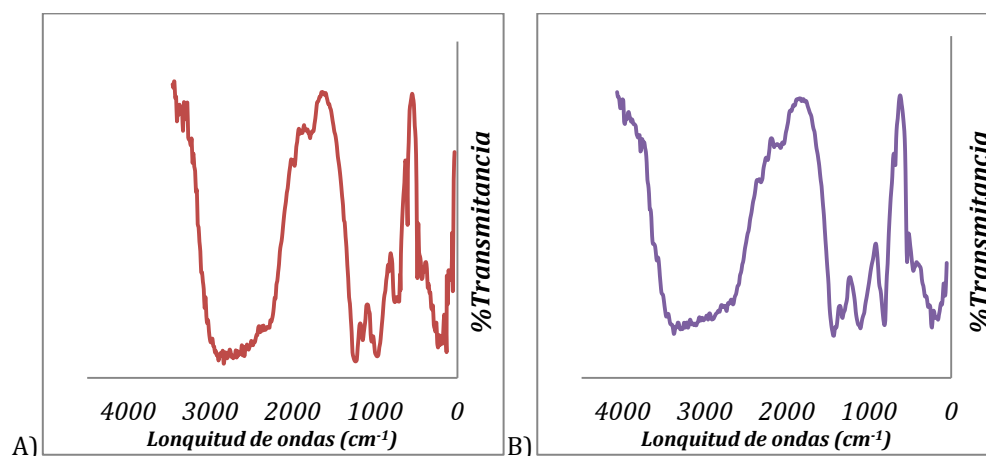


Fig. 17. Espectro de Infrarrojo de A) carbonato de guanidina (CG) B) precursor metal-orgánico bimetálico de cobalto-vanadio con CG (CoV/CG).^[ivc]

4.1.3. Análisis Termogravimétrico(ATG):

En esta etapa se muestran los termogramas realizados a cada uno de los precursores, aquí se presentan los termogramas de los precursores bimetálicos mientras que los monometálicos se encuentran en el apéndice A.

~ Precursor bimetálico de cobalto-vanadio(CoV):

El termograma del precursor bimetálico de cobalto-vanadio se observa en la figura 18 en el que se destaca que el compuesto experimenta tres claras etapas de descomposición térmica.

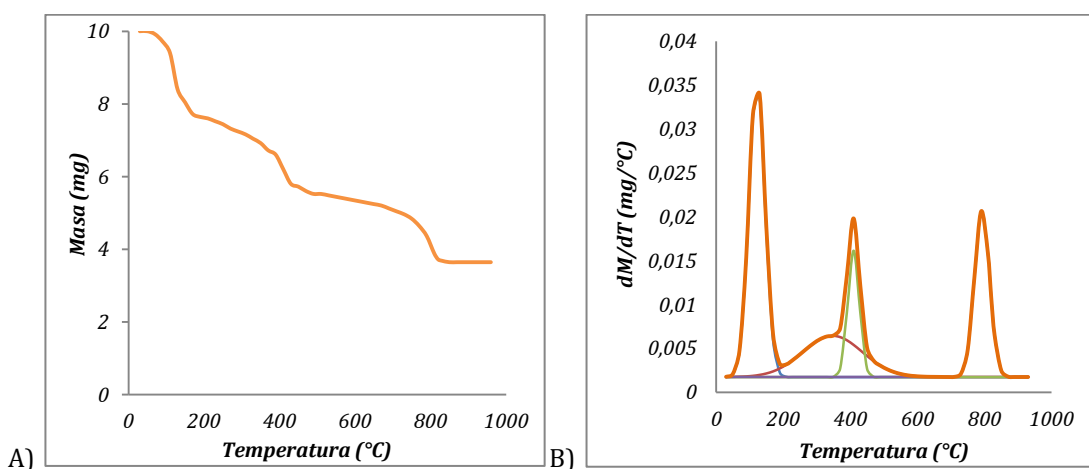


Fig. 18. Termograma A) Termograma diferencial B) del precursor bimetálico de cobalto-vanadio (CoV) bajo atmosfera reductora.^[ivc]

El termograma diferencial en la figura 18B, proporciona información que no es posible obtener con precisión de la figura 18A, el primer cambio ocurre a partir de 30°C y hasta 210°C con un máximo en 110°C, reflejando una pérdida de masa del 24% de la muestra una parte perteneciente a la humedad contenida (agua no estructural) y la otra parte es el agua estructural de la muestra, específicamente de la sal metálica de cobalto^[STRASZKO, 1999]. El segundo cambio abarca desde 210°C hasta 430°C con un máximo en 390°C en los cuales se observa la pérdida de un 18% de la muestra, esta pérdida es debida en parte al desprendimiento de algunas moléculas de agua estructural remanentes de la sal metálica de cobalto, además de la pérdida de grupos funcionales como el amonio pertenecientes al metavanadato de amonio convirtiéndose en óxido de vanadio. El tercer cambio es desde 430°C hasta 820°C, teniendo un 21,2 % de pérdida de masa que es debido a la descomposición del sulfato de cobalto hasta la formación del óxido del metal.^{[TANIGUCHI, 1964],[STRASZKO, 2000]}

Estudiando las figuras anteriores, éstas nos proporcionan la información sobre el perfil de temperatura de descomposición de la muestra del cual se concluye la temperatura en la que se obtendría el mejor rendimiento durante la síntesis de los catalizadores, siendo esta alrededor de 800°C, lo que sugiere que se debe trabajar a temperaturas por debajo y por encima de esta en un rango de 100°C, para así estudiar las condiciones de síntesis y además garantizar la formación de los nitruros deseados.

~ *Precursor metal-orgánico bimetálico de cobalto-vanadio-hexametilentetramina (CoV/HMTA):*

En la figura 19 se observa el termograma del precursor metal-orgánico bimetálico de cobalto-vanadio-hexametilentetramina, en cual se aprecia que el compuesto presenta tres procesos de descomposición térmica.

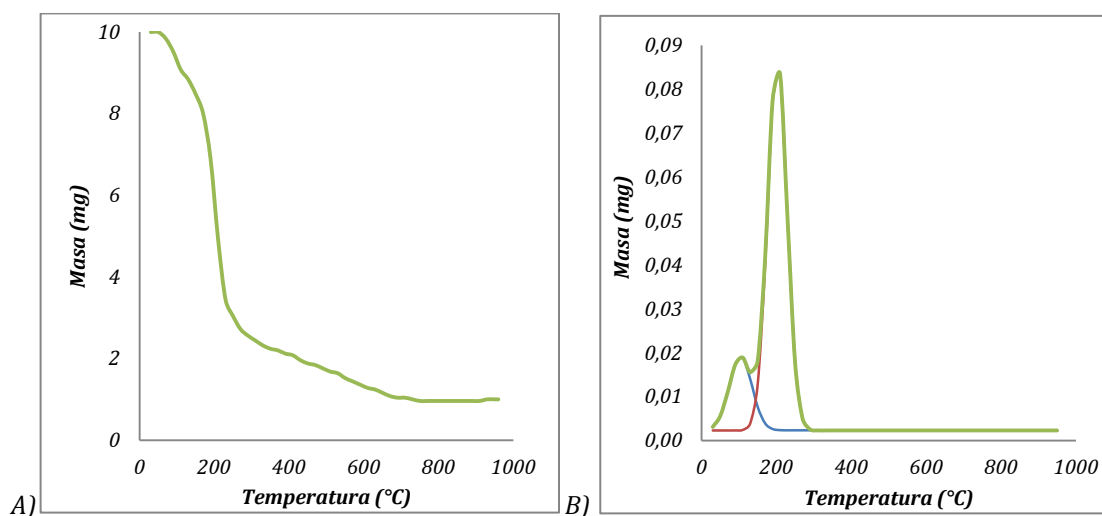


Fig. 19. Termograma A) Termograma diferencial B) del precursor metal-orgánico bimetálico de cobalto-vanadio-hexametilentetramina (CoV/HMTA) bajo atmosfera reductora. [IVIC]

En la figura 19B, se visualizan tres cambios en la descomposición térmica de la muestra, siendo el cambio más drástico el que representa 74% de su masa iniciando a 30°C y hasta 230°C y esta es debido a la descomposición de las moléculas de agua (no estructural y estructural) presentes en la muestra así como del desprendimiento de los grupos funcionales pertenecientes al complejo orgánico y a las sales metálicas para la formación del óxido de los metales. Luego de esta descomposición drástica ocurre una descomposición paulatina de la masa que se observa en la figura 19A el cual representa el 16,4% de la muestra y que ocurre entre 220°C y 760°C donde finalmente se encuentran los óxidos de los metales.

En este caso estudiando las figuras anteriores se visualiza dos posibles temperaturas a la cual se obtendría el mejor rendimiento, a 700°C y a 800°C.

~ *Precursor metal-orgánico bimetálico de cobalto-vanadio-carbonato de guanidina (CoV/CG):*

En la figura 20 se perciben cuatro transiciones térmicas del precursor metal-orgánico bimetálico de cobalto-vanadio-carbonato de guanidina. En la misma se visualiza un primer paso al inicio de la descomposición de la muestra

que comienza a 30°C y finaliza a 155°C desprendiéndose el 24% de la masa inicial debido a la evolución de las moléculas de agua no estructural presentes. El segundo cambio inicia a 155°C y finaliza a 230°C liberándose el 16% de la masa en esta etapa. El tercer cambio representa el 16% de la muestra y ocurre el rango de temperatura entre 230°C y 320°C, estos dos últimos cambios son debido al desprendimiento de los grupos funcionales pertenecientes al complejo orgánico y al metavanadato de amonio. El último cambio es debido a la formación de los óxidos de los metales por la descomposición de sulfatos pertenecientes a la sal metálica de cobalto, desprendiéndose el 38,8% de la muestra desde 320°C hasta 640°C en donde se completa la formación del óxido de cobalto y de vanadio.

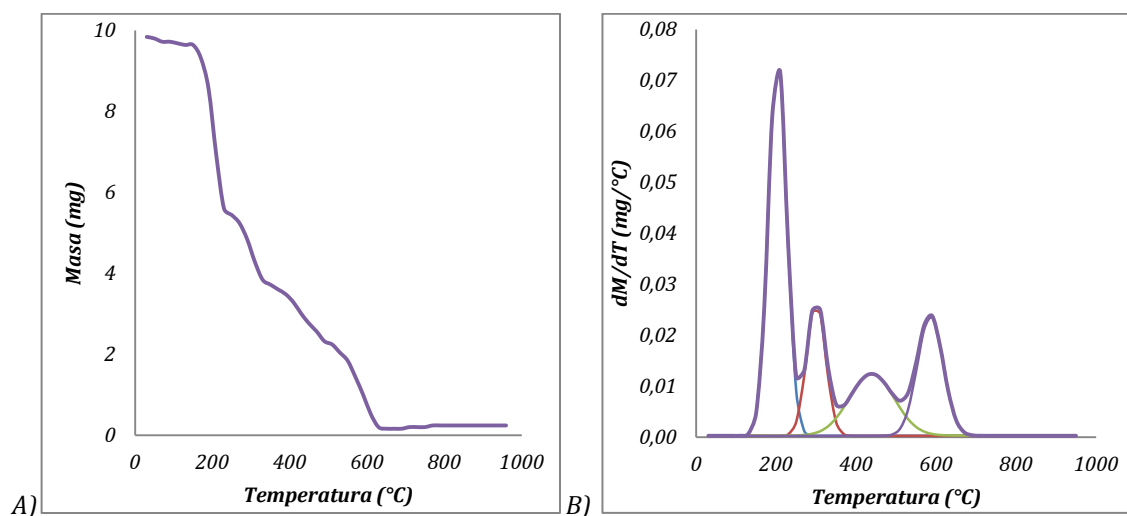


Fig. 20. Termograma A) Termograma diferencial B) del precursor metal-orgánico bimetálico de cobalto-vanadio-carbonato de guanidina (CoV/CG) bajo atmosfera reductora^[16]

De las figuras anteriores se visualiza la temperatura a la cual se obtendría el mejor rendimiento durante la síntesis de los nitruros, siendo esta a los 600°C.

De esta sección de análisis se concluye los parámetros para la síntesis de nitruros, esto se muestra la Tabla N°5

Tabla N°5. *Parámetros de síntesis de los nitruros.*

<i>Código del Precursor</i>	<i>Gas</i>	<i>Temperatura(°C)</i>	<i>Código del Nitruro</i>
Co	NH ₃	700°C	N-Co-A
	N ₂	700°C	N-Co-B
V	NH ₃	700°C	N-V-A
	N ₂	700°C	N-V-B
CoV	NH ₃	700°C	N-CoV-AB
		800°C	N-CoV-AA
	N ₂	700°C	N-CoV-BB
		800°C	N-CoV-BA
Co/HMTA	NH ₃	600°C	N-Co/HMTA-AB
		800°C	N-Co/HMTA-AA
	N ₂	600°C	N-Co/HMTA-BB
		800°C	N-Co/HMTA-BA
V/HMTA	NH ₃	500°C	N-V/HMTA-AB
		700°C	N-V/HMTA-AA
	N ₂	500°C	N-V/HMTA-BB
		700°C	N-V/HMTA-BA
CoV/HMTA	NH ₃	700°C	N-CoV/HMTA-AB
		800°C	N-CoV/HMTA-AA
	N ₂	700°C	N-CoV/HMTA-BB
		800°C	N-CoV/HMTA-BA
Co/CG	NH ₃	600°C	N-Co/CG-AB
	N ₂	600°C	N-Co/CG-BB
V/CG	NH ₃	600°C	N-V/CG-AB
	N ₂	600°C	N-V/CG-BB
CoV/CG	NH ₃	300°C	N-CoV/CG-AB
	N ₂	300°C	N-CoV/CG-BB

4.2. Caracterización de los Nitruros sintetizados a partir de los precursores Metal-Orgánico:

Los nitruros sintetizados con un flujo de amoníaco o nitrógeno a diferentes temperaturas por el método de reacción a temperatura programada, son caracterizados por análisis químico elemental y por difracción de rayos X con el fin de identificar los productos sintetizados, y esta etapa está distribuida en tres categorías.

~ Nitruros Metálicos:

▪ Nitruro de cobalto(N-Co):

Estos productos fueron analizados arrojando una composición química que se muestra en la Tabla N°6 de la cual puede concluirse que para ambos sólidos se manifiesta un aumento en el porcentaje de nitrógeno en comparación con la sal precursora. Adicionalmente se observa que para el sólido tratado con un flujo de amoníaco el porcentaje de nitrógeno es mayor lo que podría referirse a la formación del nitruro deseado.

Tabla N°6: Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre del precursor de Co sintetizado a diferentes condiciones de síntesis.

Código del Nitruro	Gas de Síntesis	Temperatura	%N	%C	%H	%S
Co	---	---	0,000	0,000	3,931	11,027
N-Co-A	NH_3	700°C	0,630	0,000	0,881	11,736
N-Co-B	N_2	700°C	0,226	0,000	0,846	9,934

En los difractogramas que se presentan a continuación se puede confirmar lo indicado en el análisis anterior, ya que en el difractograma A (N-Co-A) del sólido sintetizado con amoníaco se observan los patrones correspondientes al nitruro y al sulfuro de cobalto los cuales fueron identificados por comparación con la base de datos bajo el PDF N°41-0943 y PDF N°75-2023 respectivamente,

cabe destacar que la fase del sulfuro es la que prevalece en el sólido quedando solo una pequeña proporción del nitruro de cobalto. En el difractograma B (N-Co-B) del sólido sintetizado con nitrógeno se observan la formación de óxidos y prevalecen los patrones de la sal precursora, es por esto que como se indica en el análisis químico el sólido tratado con amoníaco forma el nitruro metálico deseado.

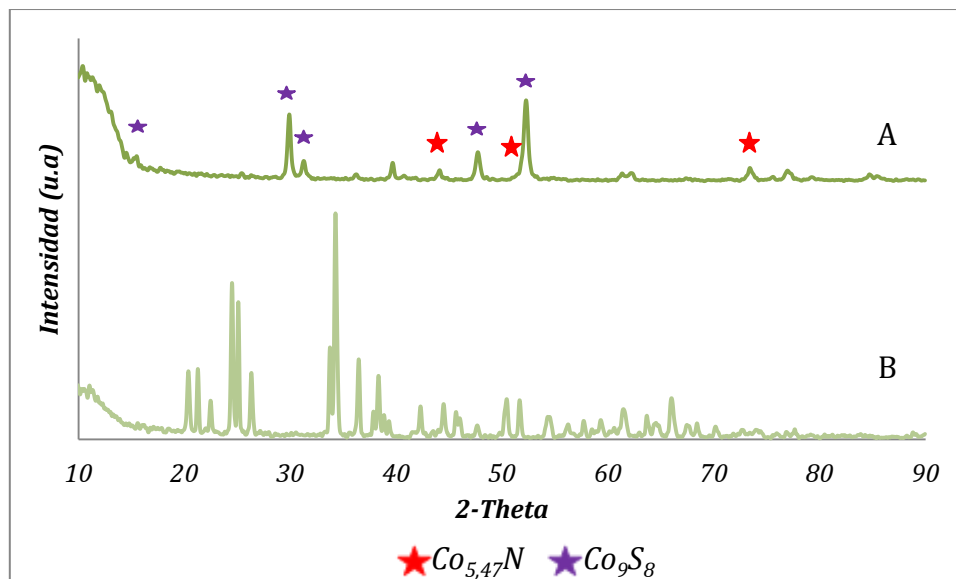


Fig. 21. Difractograma de los nitruros monometálicos de cobalto.

A) Sintetizado con amoníaco a 700°C (N-Co-A) B) Sintetizado con nitrógeno a 700°C (N-Co-B).^[ivc]

▪ **Nitruro de Vanadio(N-V):**

De la información contenida en la Tabla N°7 se observa el aumento del porcentaje de nitrógeno para ambos sólidos en comparación con la sal precursora. Posteriormente se observa que para el sólido tratado con un flujo de amoníaco el porcentaje de nitrógeno es mayor lo que podría referirse a una mayor probabilidad para la formación del nitruro deseado, además se visualiza que el porcentaje de hidrógeno es cero el cual indica el consumo total de la sal precursora.

Tabla N°7: Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre del precursor de V sintetizado a diferentes condiciones de síntesis.

Código del Nitruro	Gas de Síntesis	Temperatura	%N	%C	%H	%S
V	---	---	13,087	0,032	3,169	0,000
N-V-A	NH ₃	700°C	15,894	0,000	0,000	0,000
N-V-B	N ₂	700°C	14,038	0,000	0,173	0,000

En los difractogramas que se muestran a continuación se observan los patrones correspondientes al nitruro de vanadio los cuales fueron identificados por comparación con la base de datos bajo el PDF N°35-0768, en ambos sólidos se presenta la misma fase lo cual nos indica que ambas condiciones son óptimas para la formación del nitruro de vanadio.

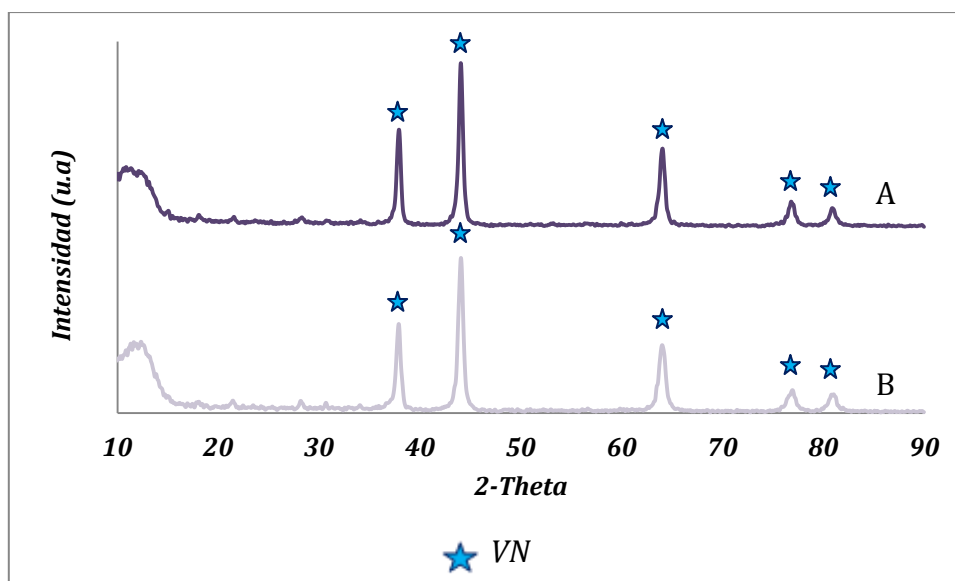


Fig. N°22. Difractograma de los nitruros monometálicos de vanadio.

A) Sintetizado con amoníaco a 700°C (N-V-A) B) Sintetizado con nitrógeno a 700°C (N-V-B).^[1]

- *Nitruro de cobalto-vanadio(N-CoV):*

En comparación con los valores reportados del precursor, el sólido sintetizado con amoníaco y a 700°C (N-CoV-AB) obtuvo un aumento en el porcentaje del nitrógeno que posiblemente es debido a la formación del nitruro metálico, adicionalmente se observa que el porcentaje de hidrógeno es cero lo cual indica que reaccionó toda la muestra. Para el sólido sintetizado con amoníaco a 900°C (N-CoV-AA) se observa que hubo material que no reacciono y un aumento en el porcentaje de azufre lo que podría referirse a la presencia de un sulfuro. En los sólidos sintetizados con nitrógeno N-CoV-BB y N-CoV-BA se obtuvo una disminución de todos los porcentajes en comparación con los valores del precursor, lo que significa que a esas condiciones de síntesis no es favorable para la formación de nitruros u otros compuestos.

Tabla N°8: Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre del precursor CoV sintetizado a diferentes condiciones de síntesis.

Código del Nitruro	Gas de Síntesis	Temperatura	%N	%C	%H	%S
CoV	---	---	5,622	0,580	2,752	11,834
N-CoV-AB	NH ₃	700°C	5,932	0,157	0,000	10,638
N-CoV-AA	NH ₃	800°C	4,595	0,039	1,040	12,652
N-CoV-BB	N ₂	700°C	0,043	0,204	1,246	9,328
N-CoV-BA	N ₂	800°C	0,046	0,215	0,000	1,623

De la Tabla anterior se determina que las condiciones de síntesis son influyentes para la formación de los nitruros ya que al comparar los sólidos sintetizados con flujo de amoníaco se observa que a la temperatura de 700°C es posible que ocurra la formación del nitruro del metal mientras que a una temperatura mayor se presume que exista un sulfuro. En el caso de los sólidos

obtenidos con un flujo de nitrógeno se puede observar que ambos sólidos no muestran evidencias de formación de nitruros.

En el difractograma del precursor pueden identificarse las fases de las sales metálicas, de cobalto (CoSO_4) y de vanadio (NH_4VO_3) las cuales concuerdan con los patrones de difracción en la figura 52 y 53 (ver apéndice A).

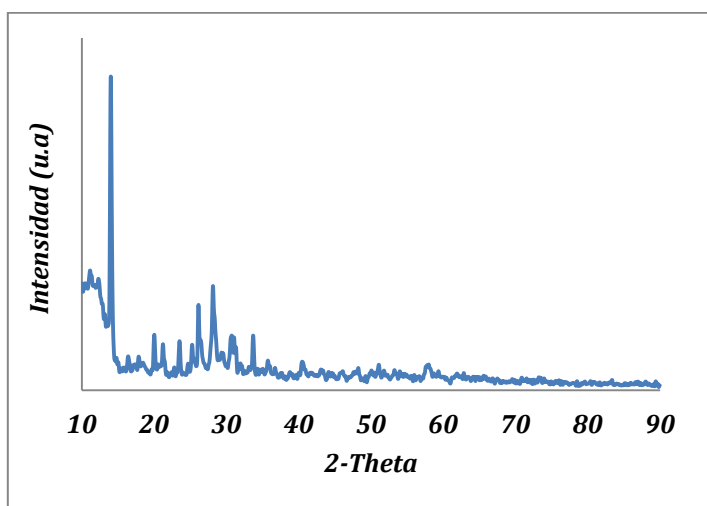


Fig. 23. Difractograma del precursor bimetálico de cobalto-vanadio (CoV).

En los difractogramas de los nitruros se observan dos tendencias, en los nitruros sintetizados con un flujo de amoníaco (A y B) es posible identificar claramente las fases del nitruro de vanadio VN (PDF N° 35-0768) y del nitruro de cobalto $\text{Co}_{5,47}\text{N}$ (PDF N° 41-0943) que como se observa en la grafica ambos coinciden en uno de sus picos lo cual es debido a que poseen la misma estructura cristalina (*fcc*) coincidiendo en una de sus caras por lo que difractan la misma señal en ese ángulo, a su vez uno de los nitruros es más grande y posiblemente se encuentra separado del otro y es por esto que se diferencian y difractan señales diferentes. Además se encontró la fase del sulfuro de cobalto Co_9S_8 (PDF N° 75-2023), que con todo lo anterior nos indican que a estas condiciones se forman el nitruro monometálico de las sales metálicas y un sulfuro de cobalto el cual podría arrojar mejores resultados en el proceso de HDS.

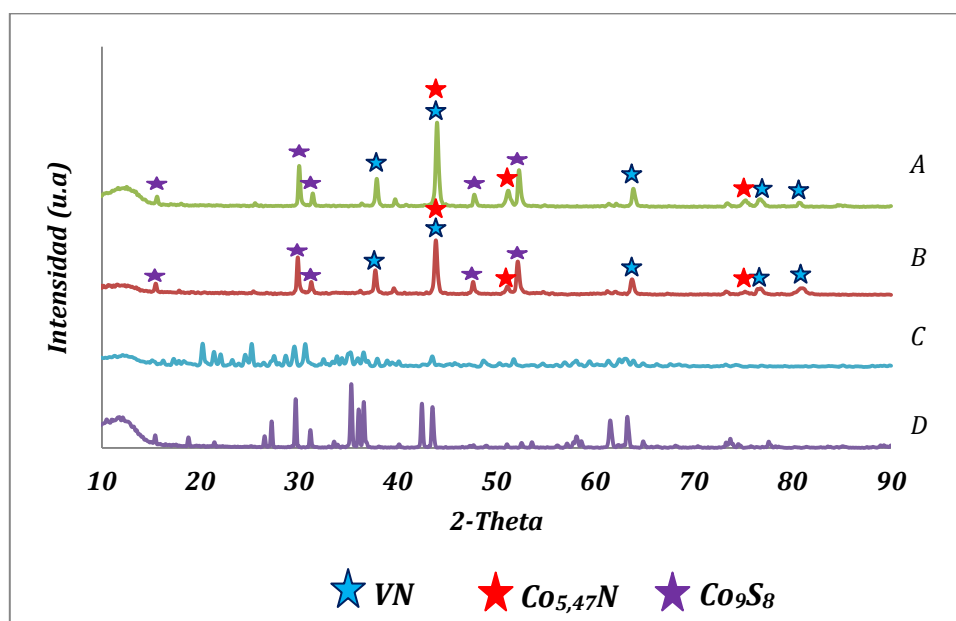


Fig.24. Difractograma de los nitruros bimetálicos de cobalto-vanadio.

A) Sintetizado con amoníaco a 700°C (N-CoV-AB) B) Sintetizado con amoníaco a 800°C (N-CoV-AA) C) Sintetizado con nitrógeno a 700°C (N-CoV-BB) D) Sintetizado con nitrógeno a 800°C (N-CoV-BA).^[ivc]

En cuanto a los nitruros sintetizados con el flujo de nitrógeno (C y D) se pueden identificar las fases de los nitruros de las sales metálicas pero estas están en una menor proporción debido a que prevalecen los óxidos y sulfuros de estos metales.

~ *Nitruros con hexametilentetramina:*

▪ *Nitruro de cobalto-hexametilentetramina(N-Co/HMTA):*

Las composiciones químicas presentadas en la Tabla N°9 de este nitruro son en su gran mayoría menores en comparación con las del precursor lo que evidencia la conversión del mismo. En la Tabla se puede observar que los nitruros sintetizados a 600°C poseen un mayor porcentaje de nitrógeno que los sintetizados a 800°C, además los sólidos sintetizados con amoníaco tienen un mayor porcentaje de azufre, mientras que los sintetizados con nitrógeno tienen mayor porcentaje de carbono. Con lo anterior se puede concluir que los sólidos sintetizados con amoníaco originan productos con mayor porcentaje de azufre que podrían ser favorables para la actividad catalítica en el proceso de hidrodesulfuración.

Tabla N°9: Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre del precursor Co/HMTA sintetizado a diferentes condiciones de síntesis.

Código del Nitruro	Gas de Síntesis	Temperatura	%N	%C	%H	%S
Co/HMTA	---	---	25,509	44,667	7,620	2,442
N-Co/HMTA-AB	NH ₃	600°C	17,823	40,228	2,224	6,489
N-Co/HMTA-AA	NH ₃	800°C	11,258	42,245	1,267	3,952
N-Co/HMTA-BB	N ₂	600°C	20,717	47,924	2,161	2,618
N-Co/HMTA-BA	N ₂	800°C	15,529	51,988	2,081	3,184

Los patrones de difracción del precursor monometálico de cobalto con hexametilentetramina se presentan en la figura 25 en estos se identifican los picos correspondientes a la hexametilentetramina (ver figura 50 en el apéndice A) y a la sal metálica de cobalto (ver figura 52 en el apéndice A). Al comparar los patrones de difracción del precursor con el de los nitruros sintetizados se puede visualizar el cambio de fase del precursor a la formación de los nitruros del metal.

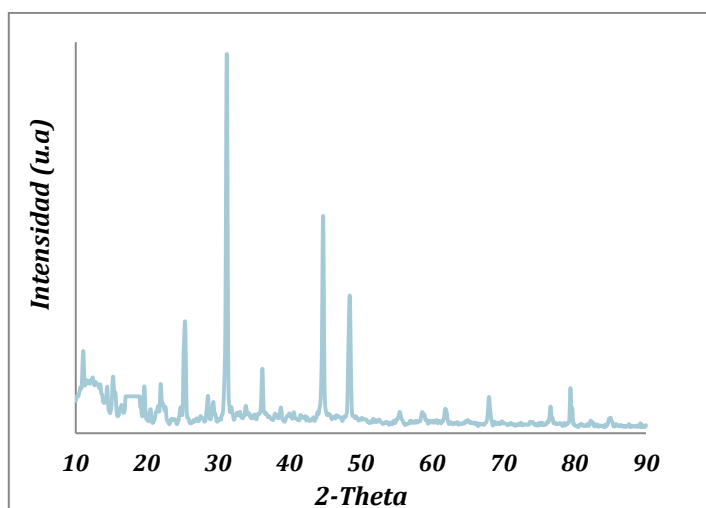


Fig. 25. Difractograma del precursor monometálicos de cobalto-hexametilentetramina(Co/HMTA).^[ivc]

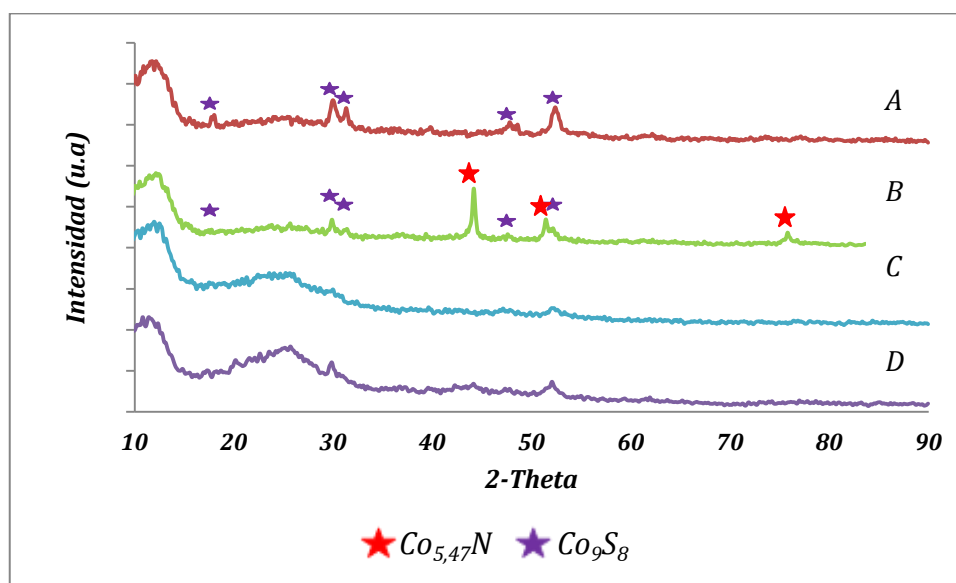


Fig.26. Difractograma de los nitruros monometálicos de cobalto-hexametilentetramina. A) Sintetizado con amoníaco a 600°C (N-Co/HMTA-AB) B) Sintetizado con amoníaco a 800°C (N-Co/HMTA-AA) C) Sintetizado con nitrógeno a 600°C (N-Co/HMTA-BB) D) Sintetizado con nitrógeno a 800°C (N-Co/HMTA-BA).^[ivc]

Los patrones de difracción del gráfico anterior muestran que a las condiciones de síntesis con flujo de amoníaco y a 800°C se pueden identificar el nitruro de cobalto $\text{Co}_{5,47}\text{N}$ el cual tiene correspondencia en la base de datos con la tarjeta PDF N° 41-0943, además se encuentran los patrones correspondientes a la fase del sulfuro de cobalto Co_9S_8 (PDF N° 75-2023) que es la fase predominante en el sólido sintetizado a 600°C. Adicionalmente se puede visualizar que en los sólidos sintetizados con nitrógeno prevalecen los patrones del sulfuro de cobalto antes mencionado y que estos sólidos son amorfos debido a sus anchos picos.

- *Nitruro de vanadio-hexametilentetramina (N-V/HMTA):*

El precursor de la sal de vanadio (NH_4VO_3) y el complejo hexametilentetramina, poseen las composiciones que se observan en la Tabla N°10. En el sólido tratado con amoníaco a 700°C (N-V/HMTA-AA) reporta el mayor porcentaje de nitrógeno así como un alto porcentaje de carbono lo que puede referirse a la presencia de un carburo y un nitruro. Adicionalmente se advierte que el sólido sintetizado a 500°C con amónico (N-V/HMTA-AB) contiene

el menor porcentaje de hidrógeno de todos los sólidos lo que indica que en este sólido reacciono la mayor parte de la muestra y para este caso también el porcentaje de carbono es mínimo por lo que se puede concluir que es posible la formación del nitruro de vanadio.

Tabla N°10: Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre del precursor de V/HMTA sintetizado a diferentes condiciones de síntesis.

Código del Nitruro	Gas de Síntesis	Temperatura	%N	%C	%H	%S
V/HMTA	---	---	27,347	48,153	8,410	0,000
N-V/HMTA-AB	NH ₃	500°C	12,876	1,487	1,049	0,000
N-V/HMTA-AA	NH ₃	700°C	21,244	50,361	2,623	0,000
N-V/HMTA-BB	N ₂	500°C	18,176	33,742	4,139	0,000
N-V/HMTA-BA	N ₂	700°C	5,918	41,382	3,142	0,000

En el caso de los sólidos sintetizados con nitrógeno para ambas temperaturas el porcentaje de carbono es alto y por el porcentaje de hidrógeno se deduce que la masa del precursor no reaccionó completamente por lo que probablemente el alto porcentaje de carbono se deba a la presencia del precursor.

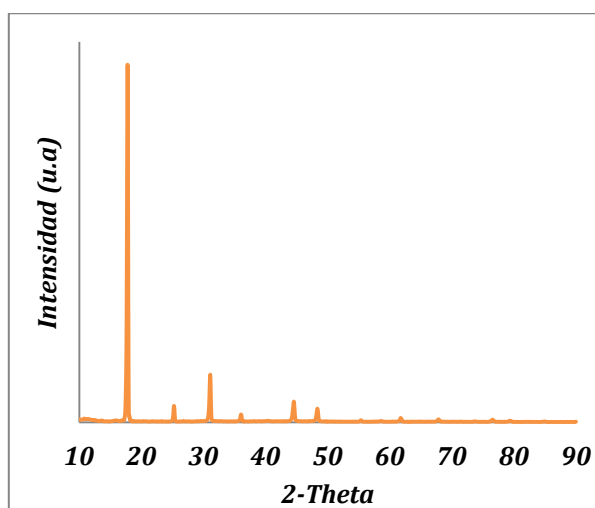


Fig. 27 Difractograma del precursor monometálico de vanadio-hexametilentetramina (V/HMTA).

En la figura 27 se presenta el difractograma del sólido precursor de vanadio con hexametilentetramina, en el cual predominan los patrones de difracción del complejo orgánico hexametilentetramina. Los difractogramas resultantes de los sólidos luego del proceso de nitruración del precursor son mostrados en el figura 28, en el cual se observan como para los sólidos sintetizados con nitrógeno a ambas temperaturas (N-V/HMTA-BB y N-V/HMTA-BA) y el sintetizado con amoniacó a 700°C (N-V/HMTA-AA) prevalecen los patrones de difracción del complejo orgánico (figura 50), lo que nos indica que el en proceso de nitruración a estas condiciones no se logro la formación del nitruro del metal, sin embargo el sólido experimento diversas alteraciones en los planos de su red cristalina resultando en un sólido amorfo el cual se distingue por su falta de ordenamiento reflejado en los patrones de difracción con picos anchos y de baja intensidad (ver en apéndice A figura 54,55,56).

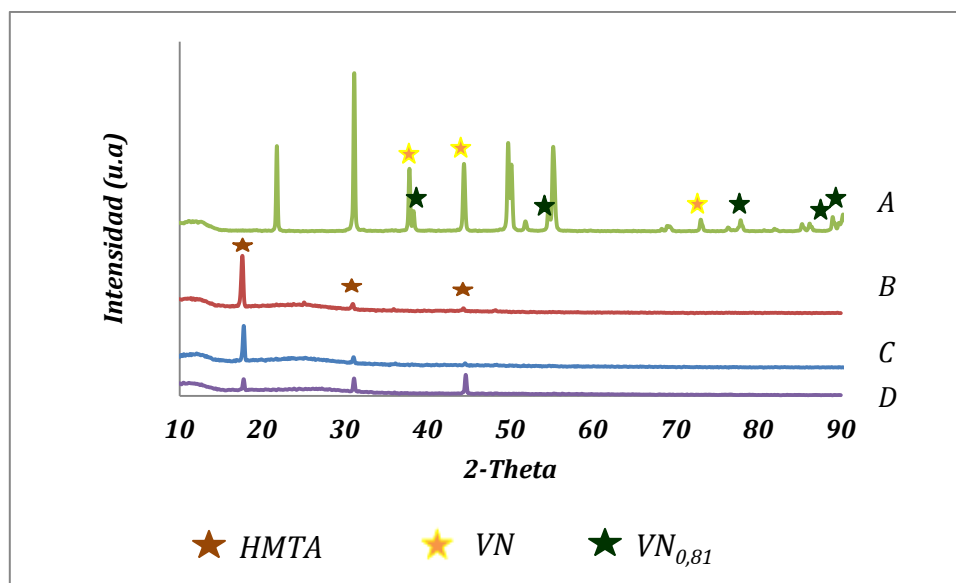


Fig. 28. Difractograma de los nitruros monometálicos de vanadio-hexametilentetramina.

A) Sintetizado con amoniacó a 500°C (N-V/HMTA-AB) B) Sintetizado con amoniacó a 700°C (N-V/HMTA-AA) C) Sintetizado con nitrógeno a 500°C (N-V/HMTA-BB) D) Sintetizado con nitrógeno a 700°C (N-V/HMTA-BA).^[vic]

Adicionalmente en la figura anterior se observa que para el sólido sintetizado con amoniacó a 500°C están presentes los patrones de difracción del nitruro de vanadio en dos fases y estas se relacionan al VN el cual fue identificado

por la tarjeta PDF N° 35-0768 y el VN_{0,81} el cual coincide con la tarjeta PDF N°71-1139, ambas tarjetas pertenecientes a la base de datos de difracción. Así mismo el patrón de señales correspondientes al complejo orgánico.

▪ *Nitruro de cobalto-vanadio-hexametilentetramina (N-CoV/HMTA):*

De la Tabla N°11 se puede observar que el porcentaje de hidrógeno disminuyó en comparación con el precursor, el sólido tratado con amoníaco a 800°C (N-CoV/HMTA-AA) fue la muestra con menor porcentaje de hidrógeno y con esto se evidencia que el sólido reaccionó en su totalidad, adicionalmente este sólido refleja que no hay presencia de azufre y un pequeño porcentaje de carbono quedando el nitrógeno con el mayor porcentaje de los reportados por lo que se puede intuir la presencia del nitruro metálico.

Tabla N°11: Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre del precursor de CoV/HMTA sintetizado a diferentes condiciones de síntesis.

Código del Nitruro	Gas de Síntesis	Temperatura	%N	%C	%H	%S
CoV/HMTA	---	---	23,511	41,257	7,724	2,781
N-CoV/HMTA-AB	NH ₃	700°C	13,227	43,070	2,215	2,762
N-CoV/HMTA-AA	NH ₃	800°C	3,894	2,535	0,846	0,000
N-CoV/HMTA-BB	N ₂	700°C	21,059	40,906	2,517	5,438
N-CoV/HMTA-BA	N ₂	800°C	3,842	46,520	1,102	7,308

Para el sólido tratado con amoníaco y a 700°C (N-CoV/HMTA-AB) el porcentaje de carbono fue el mayor en la muestra, incluso mayor que el reportado por el precursor lo que nos da un indicio de la presencia de un carburo o del precursor ya el porcentaje de hidrógeno no es cero, adicionalmente el porcentaje de nitrógeno es mucho mayor que el N-CoV/HMTA-AA por lo que es probable la presencia de un nitruro.

En el sólido N-CoV/HMTA-BA sintetizado con nitrógeno a 800°C se distingue que los porcentajes de carbono y azufre son superiores al del precursor lo que se cree que es debido a la formación de un carburo, sulfuro o un carbosulfuro. Para el sólido N-CoV/HMTA-BB se observa que los porcentajes de nitrógeno y carbono se mantienen mientras que los de azufre sufren un aumento lo que es posiblemente por la presencia de un sulfuro.

En la figura 29 se muestra el patrón de difracción del precursor formado por la mezcla de las sales metálicas de cobalto y vanadio con el complejo orgánico hexametilentetramina.

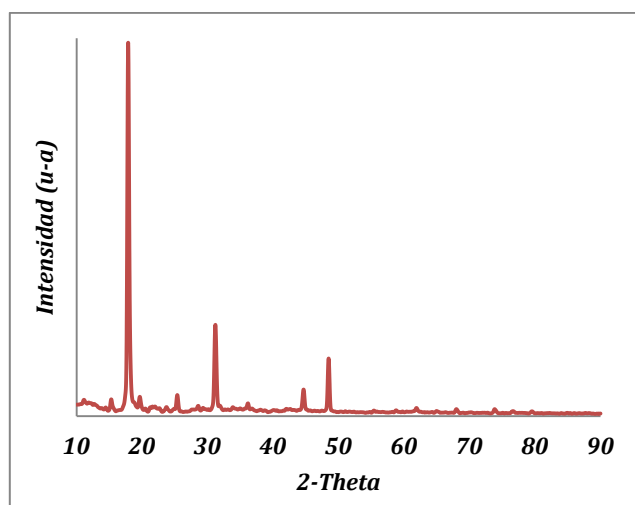


Fig. 29. Difractograma del precursor monometálicos de cobalto-vanadio-hexametilentetramina (CoV/HMTA).^[ivc]

En la figura 30 se muestran los patrones de difracción de los sólidos obtenidos luego del proceso de nitruración del precursor a diferentes gases de síntesis y diferentes temperatura. En los patrones de difracción del sólido sintetizados con amoníaco a 700°C se observan las señales del nitruro de cobalto $\text{Co}_{5,47}\text{N}$ que coincide con la tarjeta PDF N°41-0943 y el nitruro de vanadio VN que concuerda con la tarjeta PDF N° 35-0768, adicionalmente se observa el mismo fenómeno que ocurre en el sólido N-CoV en el cual las señales de los nitruros coinciden en el pico de mayor intensidad.

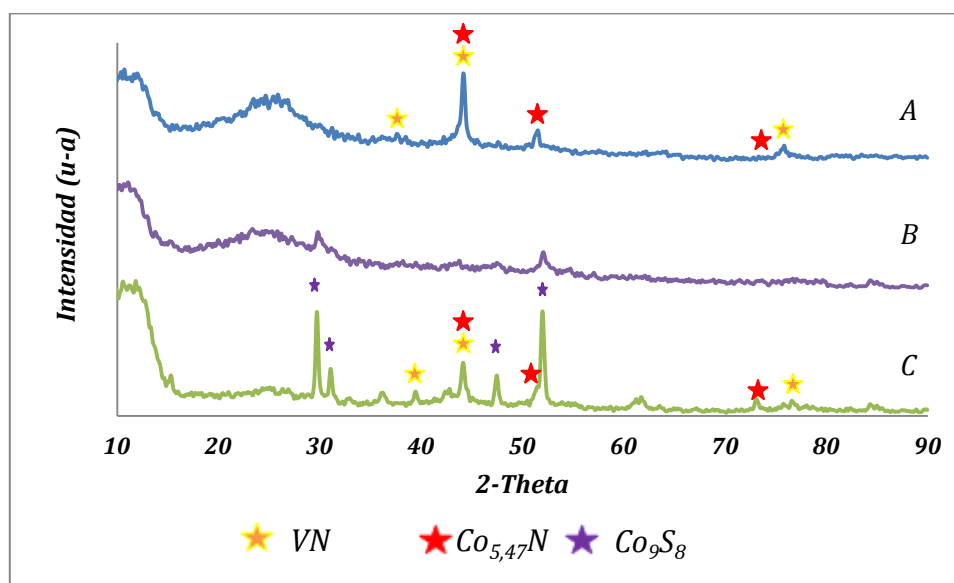


Fig. 30. Difractograma de los nitruros bimetalicos de cobalto-vanadio-hexametilentetramina. A) Sintetizado con amoniaco a 700°C (N-CoV/HMTA-AB) B) Sintetizado con nitrógeno a 700°C (N-CoV/HMTA-BB) C) Sintetizado con nitrógeno a 800°C (N-CoV/HMTA-BA).^[vnc]

Para los sólidos sintetizados con nitrógeno se tienen que los patrones de difracción predominantes concuerdan con las señales identificadas por las tarjetas PDF N°75-2023 que corresponde al sulfuro de cobalto Co_9S_8 , en el sólido N-CoV/HMTA-BA adicionalmente se encuentran las fases del nitruro de cobalto y nitruro de vanadio identificadas por los PDF N° 41-0943 y PDF N° 35-0768 respectivamente, mientras que en el sólido N-CoV/HMTA-BB la fase predominante es la del sulfuro de cobalto siendo este un sólido amorfo descrito por su baja intensidad y sus anchos picos debido a la alteración de la red cristalina por el proceso de nitruración.

~ *Nitruros con carbonato de guanidina:*

En el estudio termogravimétrico de los precursores que contienen carbonato de guanidina (Co/CG, V/CG y CoV/CG) se observó que la temperatura óptima para el proceso de nitruración es a 850°C, 550°C y 600°C respectivamente para cada precursor, pero como se muestra en la figura N°12 a estas temperaturas y debido a la alta rampa de calentamiento ya el complejo orgánico se ha descompuesto en casi su totalidad arrastrando el metal a la salida del reactor y taponando la salida del mismo.

Por lo antes expuesto se decidió realizar el proceso de nitruración siguiendo la misma metodología pero a 300°C para evitar la descomposición total de la muestra.

En las Tablas N°12, 13 y 14 (ver apéndice A) se muestra las composiciones químicas obtenidas de los precursores y los sólidos luego de la reacción de nitruración con ambos gases, y como se puede observar en comparación con el precursor el porcentaje de hidrógeno y azufre bien sea el caso disminuyeron, lo que indica el consumo de la muestra en la reacción. Adicionalmente los porcentajes de carbono y nitrógeno luego de la reacción aumentaron esto posiblemente es debido a la formación de nitruros, carburos, carbo-nitruros o a la presencia del precursor que debido a la disminución de los porcentajes de hidrógeno y azufre por balance de masa el resto de los porcentajes aumentan, este fenómeno ocurre para los tres sólidos tratados.

En las siguientes figuras se presentan los difractograma de los precursores y de sus respectivos sólidos nitrurados con un flujo de amoníaco y nitrógeno. En estas figuras se puede observar como en los precursores (Figura N° 31, 32, 33 A) prevalecen los patrones de difracción del carbonato de guanidina (ver figura 51 apéndice A). Luego del proceso de nitruración estos sólidos son transformados a sólidos amorfos como se observa en las figura N°31, 32, 33B en las cuales se visualizan picos muy anchos y de baja intensidad en donde predominan las fases del óxidos del metálico según sea el precursor utilizado.

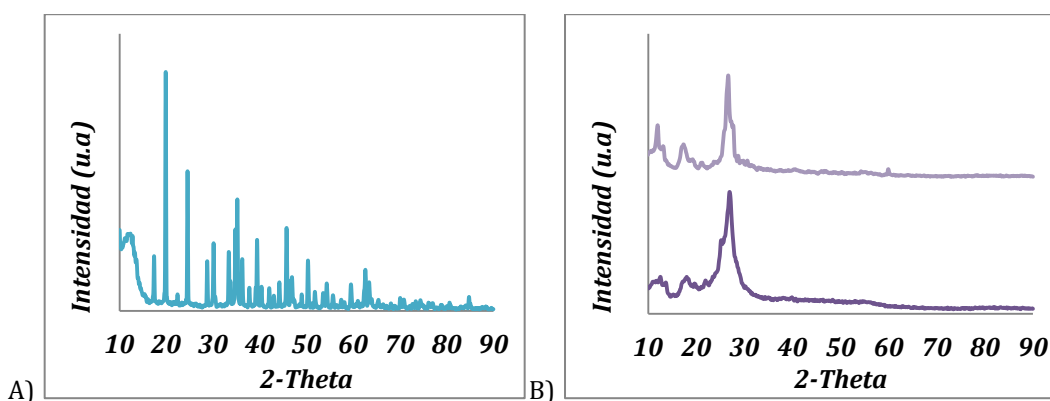


Fig. 31. Difractograma del A) Precursor B) Nitruros de cobalto-carbonato de guanidina.^[ivc]

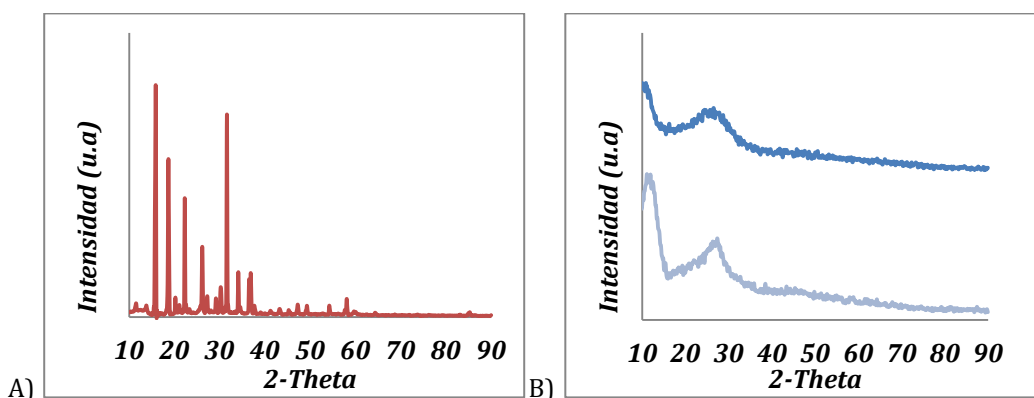


Fig. 32. Difractograma del A) Precursor B) Nitruros de vanadio-carbonato de guanidina.^[VIC]

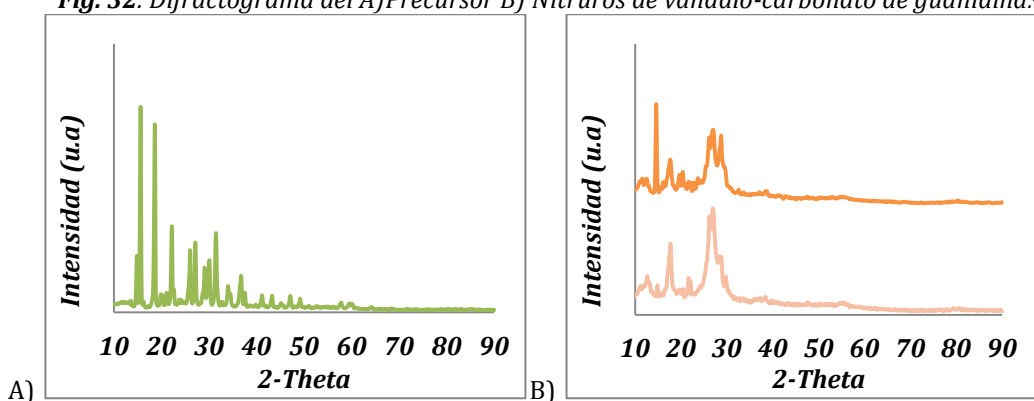


Fig. 33. Difractograma del A) Precursor B) Nitruros de cobalto-vanadio-carbonato de guanidina.^[VIC]

Con lo antes expuesto se puede concluir que los parámetros de síntesis utilizados en el proceso de nitruración de los precursores con carbonato de guanidina no fueron los óptimos para la formación de los nitruros metálicos, es por esto que se procedió a aumentar la temperatura de nitruración y disminuir la rampa de calentamiento. Para ello se sintetizaron dos sólidos utilizando el precursor de cobalto-vanadio-carbonato de guanidina (CoV/CG) como ensayo bajo las siguientes condiciones:

- a. A 700°C y a 5°C/min
- b. A 700°C y a 3°C/min

En la figura 34 se muestran los difractogramas de los sólidos antes mencionados, en los cuales se observan como a la condición de 700°C y con una

rampa de calentamiento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se forma el nitruro de vanadio y el de cobalto por separado difractando las señales que coinciden con la tarjeta PDF N° 35-0768 y la PDF 41-0943 respectivamente, adicionalmente se observa que la señal de mayor intensidad en ambos nitruros están solapadas mutuamente y esto posiblemente es debido a que poseen la misma estructura cristalina (*fcc*) coincidiendo en una de sus caras difractando la señal en el mismo ángulo.

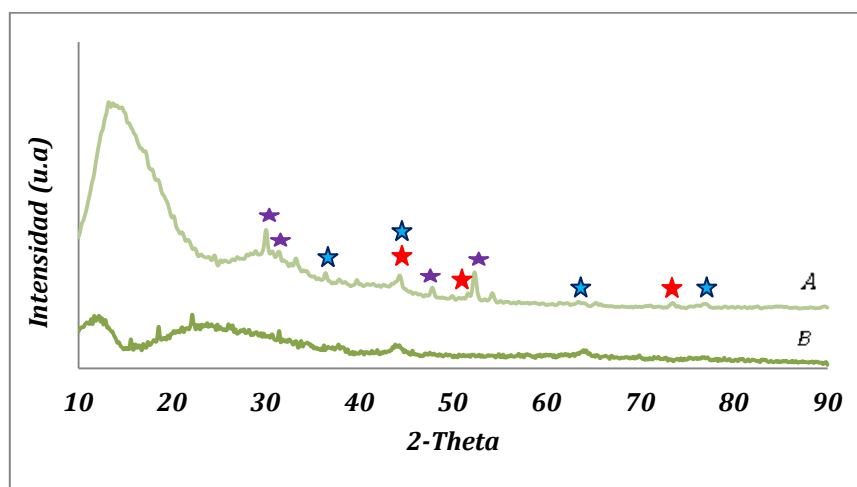


Fig. 34. Diffractograma del nitruro de cobalto-vanadio-carbonato de guanidina A) a 700°C y a $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ B) a 700°C y a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.^[ivc]

4.3. Evaluación Catalítica en la Hidrodesulfuración de Tiofeno de los Nitruros Metálicos:

En esta etapa se estudiara el potencial catalítico de los nitruros para ello se seleccionaron cuatro de los nitruros sintetizados a los cuales se les determino la conversión de tiofeno durante 120 minutos de reacción. En este apartado también se discutirá el efecto de pre-tratamiento realizado a los nitruros antes de la reacción con el tiofeno. Entre los pre-tratamientos aplicados se encuentra la pre-sulfuración (S1) con disulfuro de carbono (CS_2), la reducción (S2) con hidrógeno (H_2); y la reacción sin-pretratamiento (S3).

~ *Nitruros Metálicos:*

De los nitruros metálicos se seleccionó el nitruro de vanadio sintetizado con un flujo de amoníaco (N-V-A). A pesar de que con ambos gases de síntesis se forma el nitruro de vanadio deseado, es el sintetizado con amoníaco el que presenta un mayor porcentaje de nitrógeno en su composición química. Este nitruro con una área superficial de $27\text{m}^2/\text{g}$, fue sometido a los tres pre-tratamiento de los cuales se reporta el comportamiento de la conversión de los catalizadores para la reacción de hidrodesulfuración.

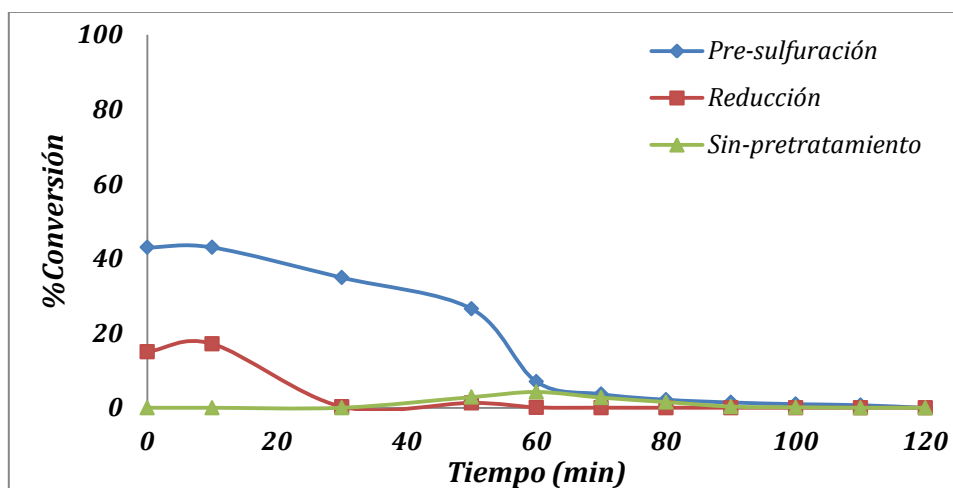


Fig. 35: Conversión de tiofeno en función del tiempo del nitruro de vanadio bajo el efecto del pre-tratamiento.^[VIC]

En el gráfico 35 se observa claramente la diferencia en cuanto al porcentaje de conversión de tiofeno para los diferentes pre-tratamientos, siendo el sólido tratado con disulfuro de carbono el que presenta una mayor conversión, la cual va disminuyendo progresivamente con el tiempo debido a que la pre-sulfuración implanta sitios activos de cargas anónicas las cuales son responsables de la conversión del tiofeno.

En el sólido que se realiza la reducción se evalúa la actividad catalítica del nitruro reportando una conversión intermedia que va disminuyendo en el tiempo. Por otra parte el sólido sin pre-tratamiento no muestra actividad aparente sino después de un tiempo de reacción, esta actividad es pequeña y de

corta duración y posiblemente se debe a que el tiofeno sulfura la superficie del sólido creando sitios activos que posteriormente se desactivan.

En la figura siguiente se observan los difractogramas de los sólidos luego de la reacción en la cual se destaca que la fase del nitruro de vanadio VN (PDF N°35-0768) permanece inalterable, demostrando la estabilidad que presentan los nitruros metálicos luego de la evaluación catalítica.

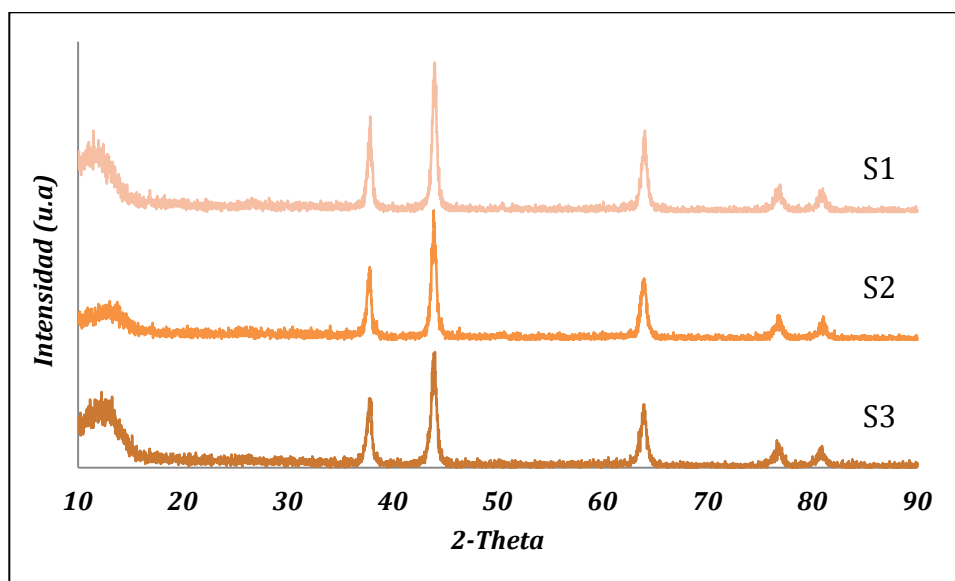


Fig. 36: Difractograma del nitruro de vanadio luego de la evaluación catalítica en la reacción de hidrosulfuración de tiofeno.^[VIC]

~ *Nitruros con hexametilentetramina:*

En esta categoría se selecciono el nitruro de vanadio y el nitruro bimetalico de cobalto-vanadio. En el primer caso se evaluó el sólido sintetizado con amoniaco y a 500°C (N-V/HMTA-AB) en cuyo patrón de difracción se identificaron dos fases del nitruro de vanadio. En el caso del nitruro bimetalico se evaluaron los tres sólidos sintetizados.

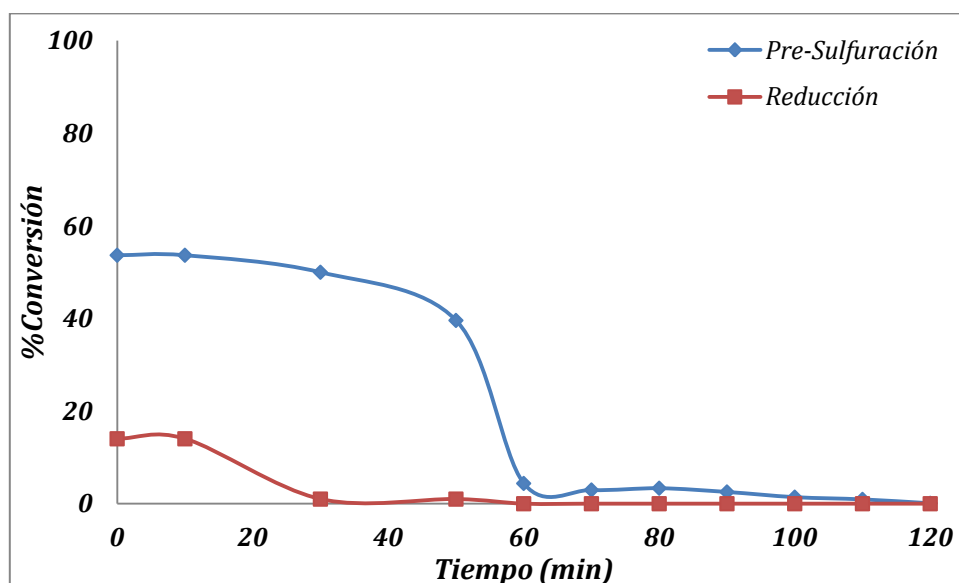


Fig. 37: Conversión de Tiofeno en función del tiempo para el nitruro de vanadio con hexametilentetramina bajo el efecto del pre-tratamiento.^[ivic]

En la evaluación catalítica del nitruro de vanadio con el pre-tratamiento de CS₂ (S1) se observa el mismo comportamiento que se evidencio en el nitruro de vanadio estudiado anteriormente en el que inicialmente posee un alto porcentaje de conversión de tiofeno para luego ir disminuyendo progresivamente hasta perder actividad luego de 60min de reacción, en este caso la conversión inicial es en un 10% mayor lo que nos indica que es un catalizador efectivo para esta reacción a pesar de poseer un área promedio superficial de 5m²/g que es menor a la reportada por el nitruro de vanadio anterior.

La evaluación catalítica de los nitruros bimetálicos con hexametilentetramina se sometió a evaluación los tres sólidos sintetizados en los que se identifico en primer caso (N-CoV/HMTA-AB) las fases del nitruro de vanadio y de cobalto, en el segundo (N-CoV/HMTA-BB) se encontraron la fase del sulfuro de cobalto, y por último en el que se identifican el sulfuro de cobalto el cual prevalecía de las del nitruro de vanadio y el nitruro de cobalto (N-CoV/HMTA-BA).

En la siguiente figura se observa los diferentes comportamientos catalíticos de los sólidos estudiados. Para el sólido N-CoV/HMTA-AB que contiene

los nitruros de cobalto y vanadio se observa que su comportamiento en la reacción de hidrodesulfuración inicialmente es cero y que luego va aumentando hasta alcanzar un 25% de conversión para que posteriormente sea desactivado, adicionalmente se observa que el catalizador obtiene una menor conversión que la del nitruro de vanadio y esto puede ser atribuible a la presencia del cobalto el cual no actuó como un promotor sino que actúa mermando las propiedades catalíticas del nitruro de vanadio.

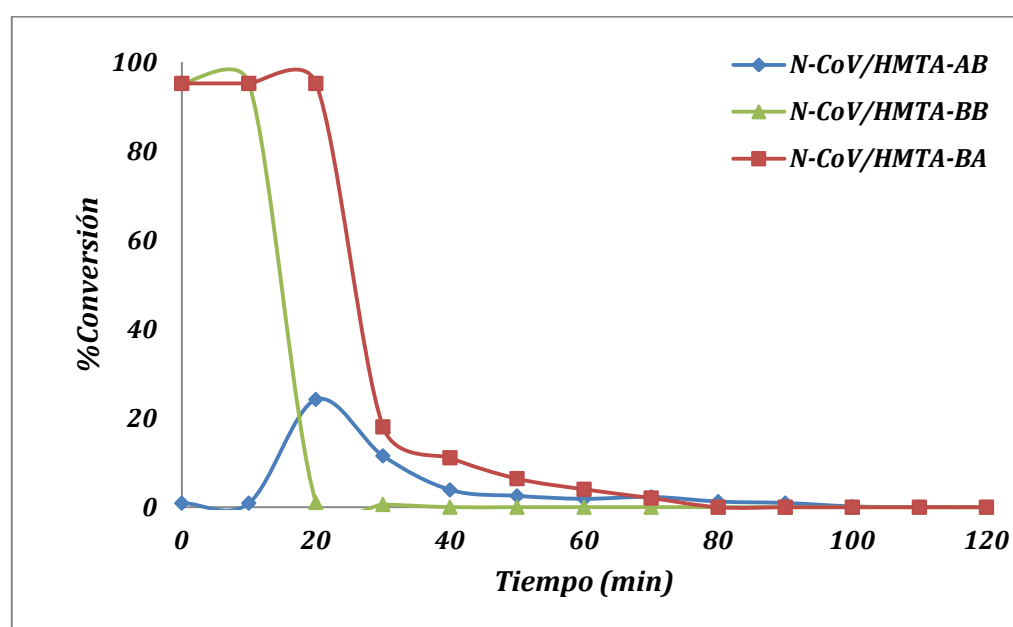


Fig. 38. Conversión de tiofeno en función del tiempo para el nitruro bimetálico de cobalto-vanadio bajo el efecto de la pre-sulfuración.^[VIC]

En los sólidos con la presencia del sulfuro de cobalto se observa que inicialmente ambos sólidos presentan una conversión total del tiofeno para luego ir disminuyendo hasta llegar a desactivarse totalmente, la diferencia notable entre estos se presenta en el tiempo en el cual permanecen activos, en el sólido N-CoV/HMTA-BA que contienen la combinación del sulfuro de cobalto y los nitruros de vanadio y cobalto se observa que se conserva activo por mayor tiempo teniendo una conversión total del tiofeno que posteriormente se desactiva al igual que el resto. Con lo antes expuesto se puede concluir que el N-

CoV/HMTA-BA presenta mejores propiedades catalíticas lo cual pueden ser debido a la combinación del sulfuro de cobalto el cual proporciona una mayor actividad en la reacción mientras que la presencia de los nitruros metálicos le proporcionan estabilidad durante mayor tiempo en la reacción.

~ *Nitruros con carbonato de guanidina:*

En esta categoría se escogió el que se sintetizó con la sal de vanadio en el cual la fase presente es la del óxido de vanadio, esta escogencia se realiza debido a que en las anteriores evaluaciones catalíticas es el vanadio el que ha reportado mayor conversión en la reacción de hidrodesulfuración.

En este caso como se observa en el siguiente gráfico los comportamientos catalíticos conservan las mismas tendencias que los reportados anteriormente, salvo las conversiones alcanzadas son mucho mayores que las anteriores, teniendo un área promedio de superficie de $7\text{m}^2/\text{g}$. En los estudios anteriores del sólido N-V/CG-A se encuentra que la fase presente en esta muestra es la de los diferentes óxidos de vanadio por lo que esta alta conversión es atribuible a los óxidos de vanadio formados luego de la reacción con amoníaco a 300°C . Para el pre-tratamiento con CS_2 se observa la alta conversión obtenida al inicio de la reacción esto es debido a que con el pre-tratamiento el disulfuro de carbono forma una capa de sulfuro sobre el óxido de vanadio creando sitios activos que proporcionan una alta conversión del tiofeno.

En el pre-tratamiento con hidrógeno ocurre la reducción de la capa de óxido del sólido que al iniciar la reacción con el tiofeno va a ser sulfurado y es por esto que la conversión inicialmente es cero, luego esta conversión va aumentando debido a que el sólido ha sido sulfurado creándose sitios activos que momentáneamente convierten el tiofeno y para luego ser desactivados es por esto que se observa en el gráfico las fluctuaciones en la conversión del tiofeno. En el caso del sólido sin pre-tratamiento se observa que no hubo conversión de

tiofeno ni sulfuración de sólido, por lo que el sólido no tuvo actividad durante la reacción.

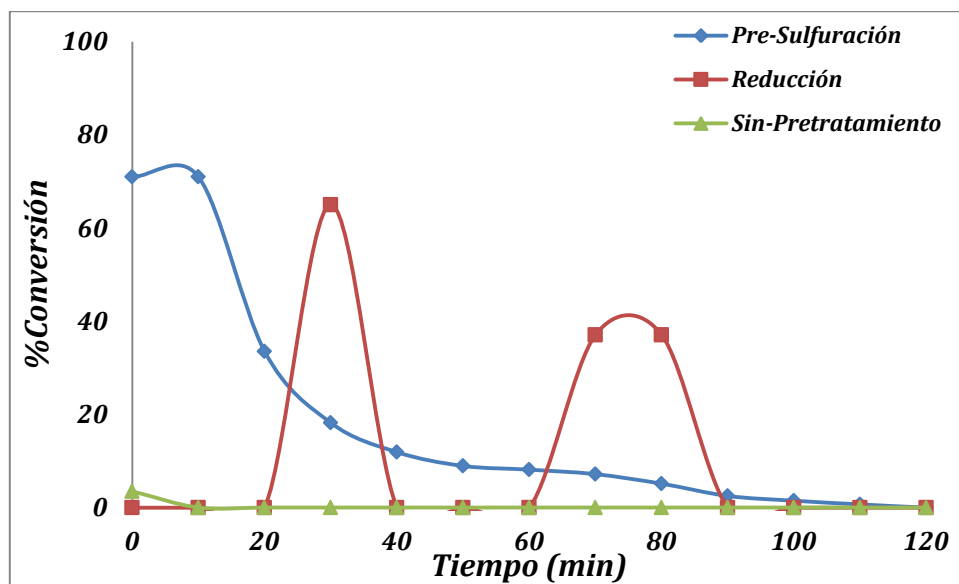


Fig. 39. Conversión de tiofeno en función del tiempo para el óxido de vanadio bajo el efecto del pre-tratamiento.^[ivc]

CONCLUSIONES

- ~ El amoníaco fue el mejor agente nitrurante.
- ~ La rampa de calentamiento de 20°C/min es muy alta para la formación de los nitruros metal-orgánicos.
- ~ Con la pre-sulfuración de los catalizadores antes de la reacción de hidrodesulfuración se alcanzan mayores conversiones de tiofeno.
- ~ El cobalto no parece actuar como promotor en el sistema V-Co-N.
- ~ El nitruro de vanadio reporta mejores conversiones en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno entre los nitruros estudiados.
- ~ La incorporación de la hexametilentetramina aumenta la conversión de tiofeno en la reacción de hidrodesulfuración con el nitruro de vanadio.
- ~ El sulfuro de cobalto presente en los nitruros metálicos con hexametilentetramina proporcionan una mayor actividad, mientras que los nitruros metálicos proveen de estabilidad al sólido durante la reacción.
- ~ El óxido de vanadio mostro una conversión superior a la del nitruro de vanadio al emplear el pre-tratamiento con disulfuro de carbono.

RECOMENDACIONES

- ~ Disminuir las rampas de calentamiento para la formación de los nitruros metal-orgánicos a fin de evitar el taponamiento de los reactores.

- ~ Estudiar las condiciones óptimas para la formación de los nitruros respectivos a partir de los sólidos formados con las sales metálicas y el carbonato de guanidina.

- ~ Evaluar catalíticamente en la reacción de hidrodesulfuración el nitruro de cobalto-vanadio-carbonato de guanidina al cual se le estudiaron las condiciones optimas para la formación del nitruro.

BIBLIOGRAFÍA

- ☞ Afanasiev, P. y otros (2006). *One-step synthesis of dispersed bimetallic carbides and nitrides from transition metals hexamethylenetetramine complexes. Journal of Solid State Chemistry (vol. 179):3314–3323.*
- ☞ Afanasiev, P. y otros (2011) *HDS and HDN activity of (Ni,Co)Mo binary and ternary nitrides prepared by decomposition of hexamethylenetetramine complexes. Elsevier B.V. Applied Catalysis A: General.*
- ☞ Barbosa, L. A. (1993). *Caracterización físico-química y ensayos catalíticos de molibdatos de níquel, hierro y cobalto en HDS de tiofeno. Tesis de Doctorado. IVIC. Venezuela*
- ☞ Betancourt, P. y otros (2004). *Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for hydrotreating. Catalysis Communications (vol.5):79–82.*
- ☞ Brito, J. y otros (1995). *Termal and reductive decomposition of ammonium thiomolybdates. Thermochemica Acta. (256):325–338.*
- ☞ Bussel, M. y otros (2003). *Hydrodesulfurization over supported monometallic, bimetallic and promoted carbide and nitride catalysts. Catalysis Today (vol. 86):191–209.*
- ☞ Liu, Y. y otros(2002) *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over Cobalt-molybdenum nitride catalysts. Energy&Fuels an American Chemical Society Journal.(vol. 16, #3):531-535.*

- ☞ Liu, Y. y otros(2008). *Synthesis of VN nanopowders by thermal nitridation of the precursor and their characterization. Journal of Alloys and Compounds (vol. 464): 75–80.*
- ☞ Lumbreras, J.A. y otros (2008) *Síntesis y caracterización de nitruros y carburos de vanadio. Rev. Int. Contam. Ambient. (vol. 24, #1):13-19.*
- ☞ Martínez, A. (2000). *Síntesis y caracterización de carburos de tungsteno, vanadio y molibdeno con interés catalítico. Tesis de Grado. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.*
- ☞ Melo-Banda, J.A. y otros (2005). *Supported (NiMo,CoMo)-carbide, -nitride phases: Effect of atomic ratios and phosphorus concentration on the HDS of thiophene and dibenzothiophene. Catalysis Today (vol.109):33–41.*
- ☞ Oyama, S. (1996). *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. First Edition. Chapman&Hall.*
- ☞ Oyama, S.; Charles C. y Ramanathan S. (1998). *New Catalysts for Hydroprocessing: Bimetallic Oxynitrides. Journal of catalysis (vol.173):10–16.*
- ☞ Oyama, S.; Charles C. y Ramanathan S. (1999). *Transition Metal Bimetallic Oxycarbides: Synthesis, Characterization, and Activity Studies. Journal of Catalysis (vol.184):535–549.*
- ☞ Perry, R. (1992). *Manual del Ingeniero Químico. Sexta edición. Editorial McGraw-Hill. México.*

- ☞ *Petrucci; R. (2002) Química General. Quinta edición. Editorial McGraw-Hill.*
- ☞ *Pfaff, C. y otros (2009) Síntesis y caracterización de carburos y/o nitruros máxicos de vanadio obtenidos por descomposición térmica de polioxovanadatos. XVII Encuentro Venezolano de Catálisis Choroní.*
- ☞ *Pizón, M. y otros (2000). Nuevos catalizadores para la eliminación profunda de azufre de fracción de petróleo. Universidad Nacional de Santander, Bucaramanga, Colombia, 1-6.*
- ☞ *Pouchert Charles J. (1985). The Aldrich Library of FT-IR Spectra. Milwaukee Wiss. Aldrich Chemical Co.p:378, 955, 1256,1264, 1289.*
- ☞ *Romo S. Luis A. y Criollo R. Renán (1989) Catálisis Heterogénea. Universidad Central del Ecuador. Editorial Universitaria.*
- ☞ *Singh, R.; Ahuja, I. y Yadava C. (1981) Hexamethylenetetramine complexes with manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(U), zinc(H) and cadmium(II) thiocyanates. Spectrochemical Acta (Vol 37A No 6):407-414.*
- ☞ *Skoog, D. (1984). Principios de Análisis Instrumental, 5ta ed. México: Nueva Editorial Interamericana. 1984, 822-829.*
- ☞ *Straszko, J.; Olszak-humienik, M. y Mozejko, J. (2000) Study of the mechanism and kinetic parameters of the thermal decomposition of cobalt sulphate hexahydrate. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (vol. 59):935-942.*
- ☞ *Taniguchain, M. y Ingraham T. R. (1964) Mechanism of thermal decomposition of ammonium metavanadate. Canadian Journal of Chemistry. (vol. 42): 2467-2473.*

∞ Volpe, L. y Boudart, M. (1985). *Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area. Journal of Solid State Chemistry.* 59, 332-347.

∞ Zhang, M. y otros (2007). *Synthesis of bulk and alumina-supported γ -Mo₂N catalysts by a single-step complex decomposition method. Catalysis Today*

Referencias Electrónica:

∞ Fuentes, S. y Díaz G.(1997). *Catalizadores la piedra filosofal del siglo XX. Consultado el 12 de Abril del 2011. http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_5.htm.*

APÉNDICE A

~ *Espectro Infrarrojo de los precursores monometálicos:*

- *Precursores metálicos:*

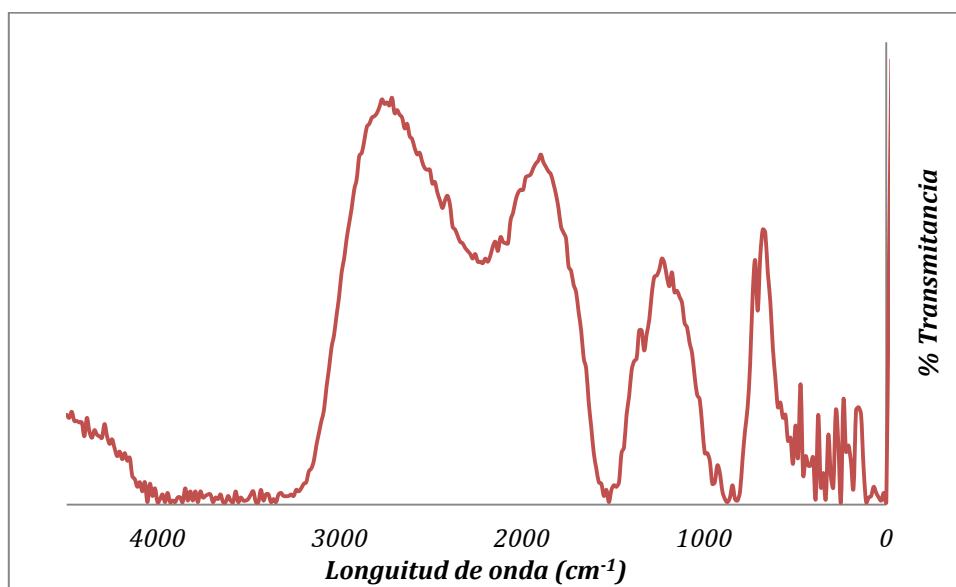


Fig. 40. Espectro de Infrarrojo del precursor monometálicos de cobalto (Co).^[ivc]

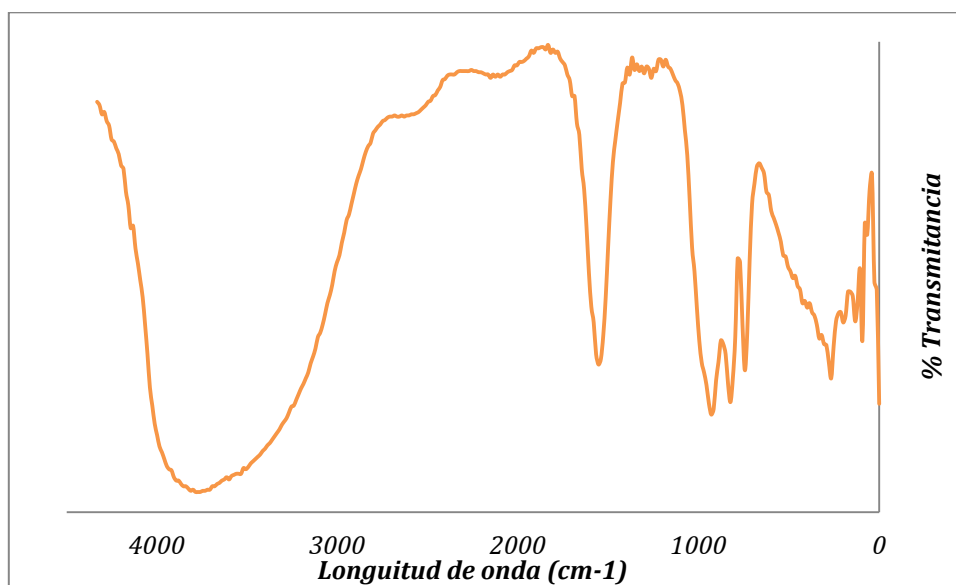


Fig. 41. Espectro de Infrarrojo del precursor monometálicos de vanadio (V).^[ivc]

- **Precursores con hexametilentetramina**

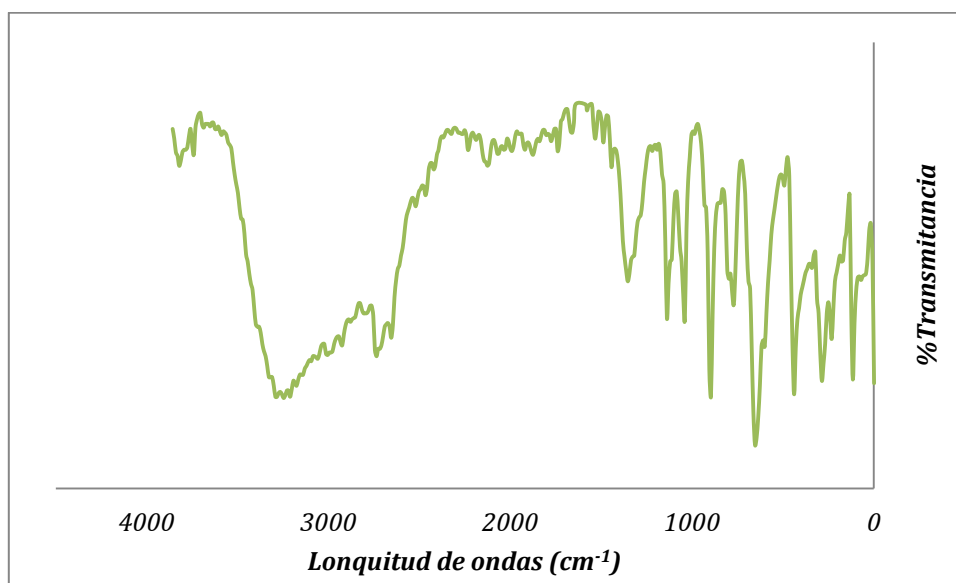


Fig. 42. Espectro de Infrarrojo del precursor metal-orgánico monometálicos de cobalto con hexametilentetramina (Co/HMTA).^[ivc]

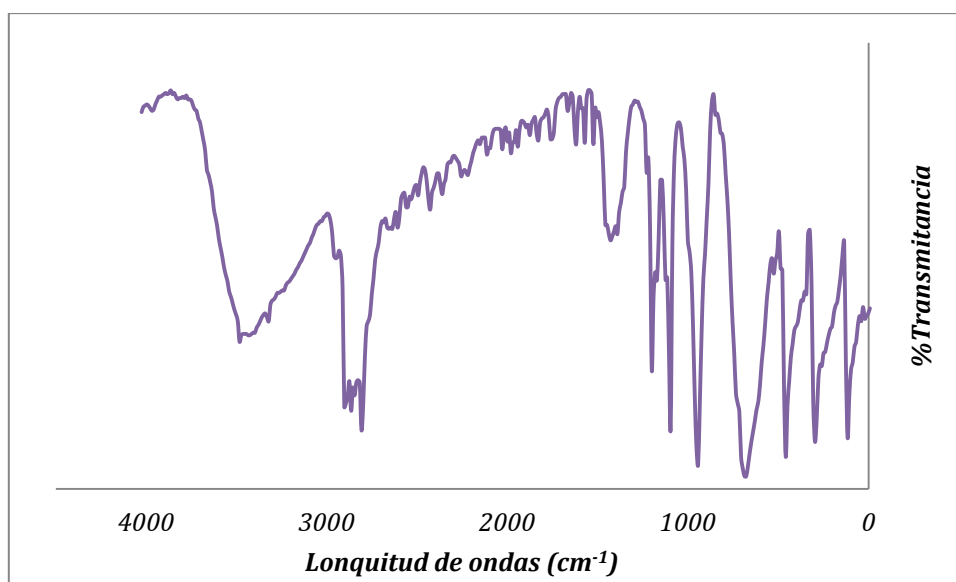


Fig. 43. Espectro de Infrarrojo del precursor metal-orgánico monometálicos de vanadio con hexametilentetramina (V/HMTA).^[ivc]

- *Precursores con carbonato de guanidina*

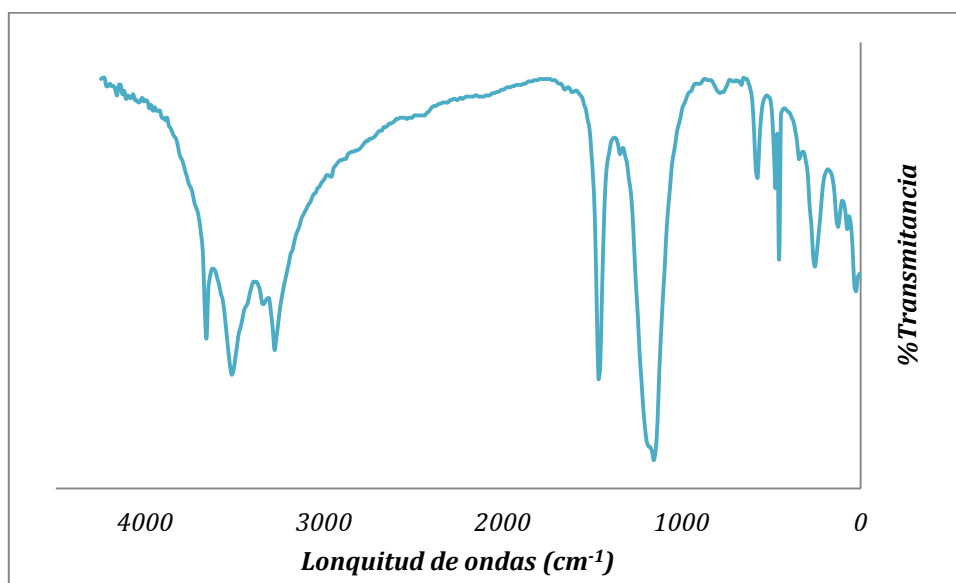


Fig. 44. Espectro de Infrarrojo del precursor metal-orgánico monometálicos de cobalto con carbonato de guanidina (Co/CG).^[VIC]

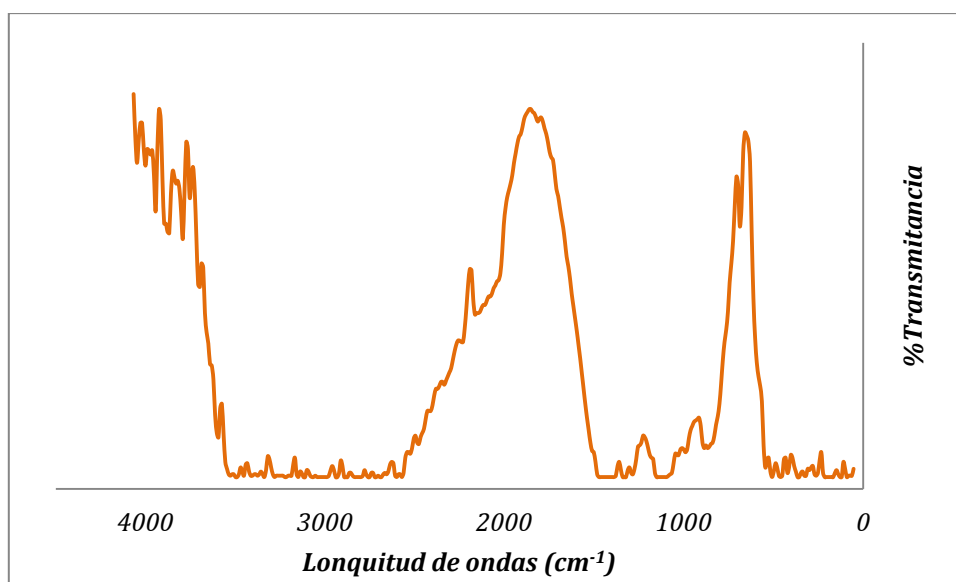


Fig. 45. Espectro de Infrarrojo del precursor metal-orgánico monometálicos de cobalto con carbonato de guanidina (V/CG).^[VIC]

~ Termograma de las sales precursoras:

~ *Precursor metal-orgánico monometálico de cobalto-hexametilentetramina (Co/MHTA):*

En la siguiente figura se observa en el termograma del precursor metal-orgánico monometálico de cobalto-hexametilentetramina, visualizando que el compuesto presenta tres descomposiciones térmicas.

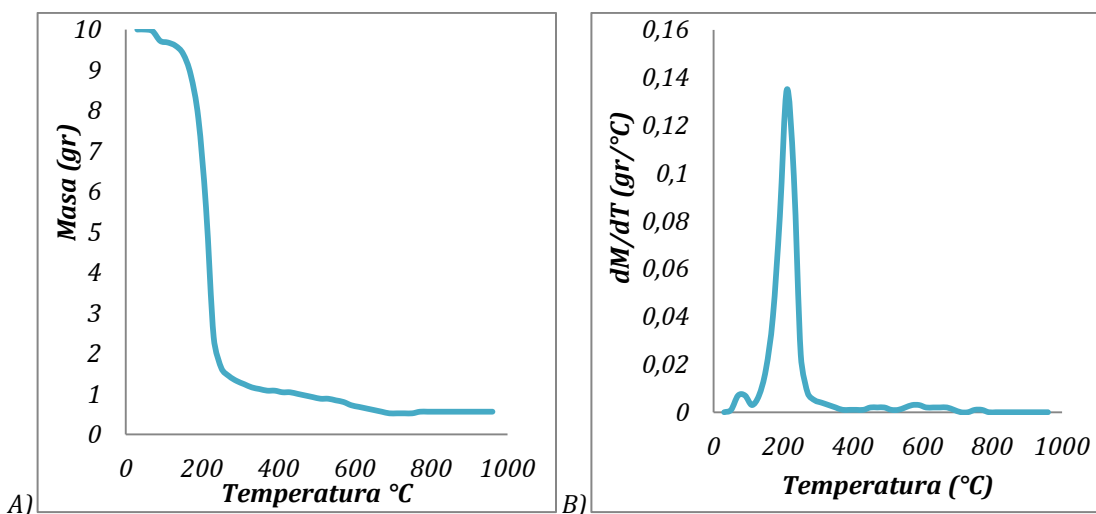


Fig. 46. Termograma A) Termograma diferencial B) del precursor metal-orgánico monometálico de cobalto-hexametilentetramina (Co/HMTA) bajo atmosfera reductora. ^[VIC]

En la figura 46, el primer cambio ocurre a partir de los 30°C y hasta los 85°C revelando una pérdida de masa del 2,8% perteneciente a la humedad contenida en la muestra (agua no estructural). El segundo cambio abarca desde los 85°C hasta los 240°C en los cuales se observa la pérdida de un 78,8% de la muestra, esta pérdida es debida en parte al desprendimiento de las moléculas de agua estructural, además de la perdida de grupos funcionales pertenecientes al complejo orgánico (hexametilentetramina). El tercer cambio es desde los 240°C hasta los 800°C, teniendo un 12 % de pérdida de masa debido a la descomposición del sulfato de cobalto hasta la formación del óxido del metal. ^[STRASZKO, 2000]

En este caso la temperatura de descomposición del complejo en la cual se obtendría el mejor rendimiento durante la síntesis se encuentra alrededor de los 700°C, por lo que los nitruros se sintetizaran a 600°C y a 800°C.

~ Precursor metal-orgánico monometálico de vanadio-hexametilentetramina (V/HMTA):

Asimismo en la figura 47 se observa el termograma del precursor metal-orgánico monometálico de vanadio-hexametilentetramina, en cual se puede observar que el compuesto presenta una descomposición térmica drástica.

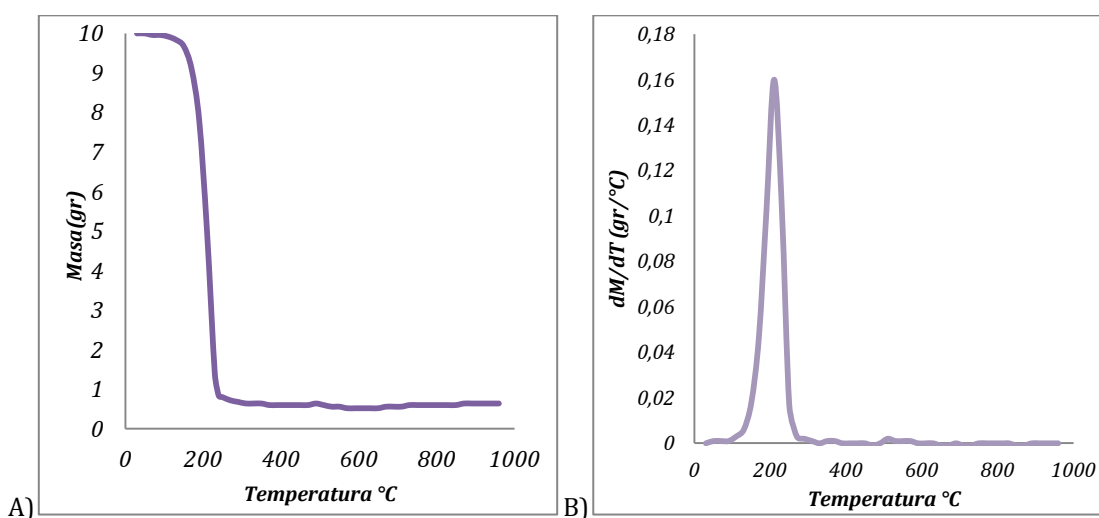


Fig. 47. Termograma A) Termograma diferencial B) del precursor metal-orgánico monometálico de vanadio-hexametilentetramina (V/HMTA) bajo atmosfera reductora. ^[ivc]

En la figura 47, se percibe que la descomposición drástica de la masa inicia a partir de los 30°C y hasta los 235°C revelando una pérdida del 91,6% de su masa perteneciente a la humedad (agua no estructural) y al agua estructural contenida en la muestra, además se presume que paralelamente ocurre el desprendimiento de los grupos funcionales pertenecientes al complejo orgánico y al monovanadato de amonio hasta la formación del óxido del metal. ^[TANIGUCHI, 1964]

Las temperaturas de síntesis de los nitruros a serán a 500°C y a 700°C en las cuales se espera obtener el mejor rendimiento.

~ Precursor metal-orgánico monometálico de cobalto-carbonato de guanidina (Co/CG):

El precursor metal-orgánico monometálico de cobalto-carbonato de guanidina fue sometido al análisis Termogravimétrico obteniendo el termograma de la figura 48 en cual se observar que el compuesto presenta tres descomposiciones térmicas.

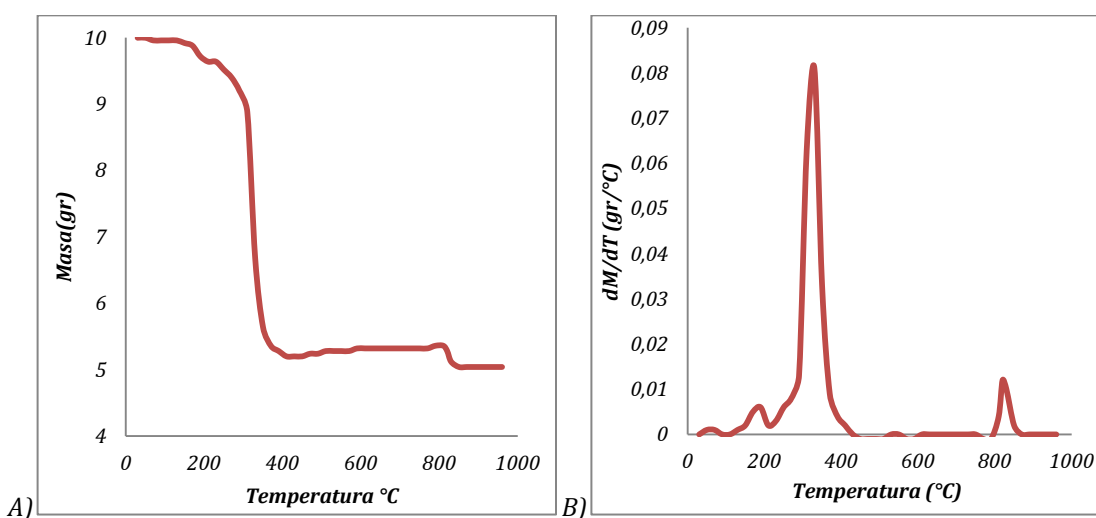


Fig. 48. Termograma A) Termograma diferencial B) del precursor metal-orgánico monometálico de cobalto-carbonato de guanidina (Co/CG) bajo atmosfera reductora. ^[ivc]

En este caso como se observa en la figura 48 la primera descomposición térmica de la muestra representa el 3,2% de su masa iniciando a los 30°C hasta los 190°C y esta es debido a la descomposición de las moléculas de agua (no estructural y estructural) presentes. En el segundo cambio ocurre una descomposición considerable de la masa la cual representa un 45,2% de la muestra esto se debe al desprendimiento de los grupos funcionales pertenecientes al complejo orgánico y a las sales metálicas para la formación del óxido del metal y esto empieza entre el rango de los 190°C y los 410°C, luego ocurre un pequeño cambio el cual comienza a los 410°C y termina a los 870°C el

cual representa el 2% de la muestra desprendiéndose los grupos funcionales remanentes hasta la formación del óxido del metal.

Estudiando las figuras anteriores se visualiza que la temperatura óptima para la síntesis está alrededor de los 850°C.

~ Precursor metal-orgánico monometálico de vanadio-carbonato de guanidina (V/CG):

El termograma de la figura 49, muestra el perfil de descomposición que se obtuvo del precursor metal-orgánico monometálico de vanadio-carbonato de guanidina. En este se observa que la muestra sufre tres descomposiciones térmicas.

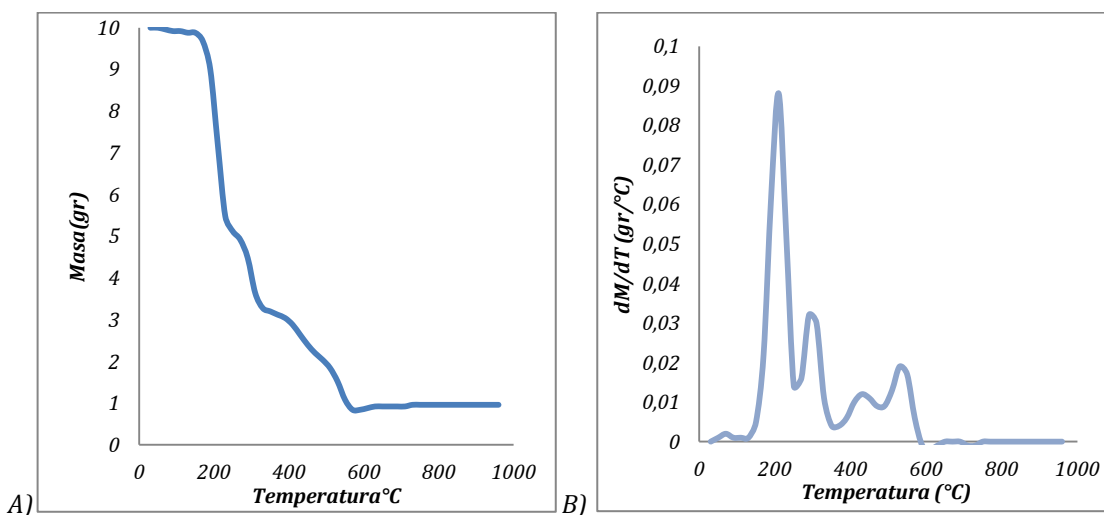


Fig. 49. Termograma A) Termograma diferencial B) del precursor metal-orgánico monometálico de vanadio-carbonato de guanidina (V/CG) bajo atmósfera reductora. [116]

Para este análisis se observa la figura 49 en donde se destaca que la primera descomposición térmica de la muestra inicia a los 30°C y hasta los 240°C representando el 48% de la muestra y esta es debido a la disociación de las moléculas de agua (no estructural y estructural) presentes además de que se inicia el desprendimiento de los grupos funcionales pertenecientes al complejo orgánico y a la sal metálica para iniciar la formación del óxido del metal. En el

segundo cambio ocurre una pequeña descomposición de la masa la cual representa un 18,8%, esto empieza entre el rango de los 190°C y los 410°C, luego ocurre otro cambio el cual comienza a los 410°C y termina a los 870°C el cual representa el 25,2% de la muestra debiéndose ambos cambios al desprendimiento de los grupos funcionales remanentes hasta alcanzar la formación del óxido del metal.

Estudiando las figuras anteriores se visualiza que la temperatura óptima para la síntesis está alrededor de los 550°C.

~ **Caracterización por difracción de rayos X:**

- *Sales metálicas y complejos orgánicos:*

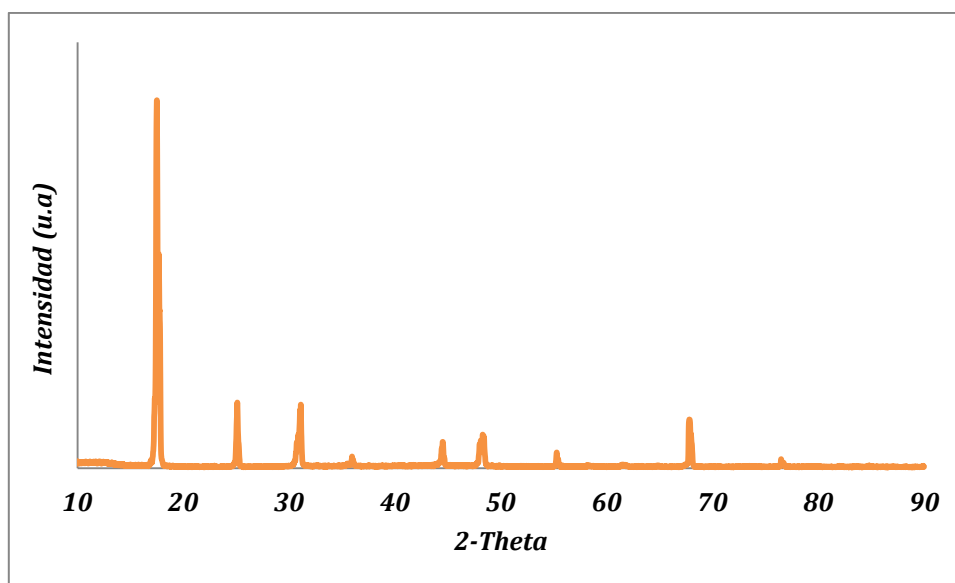


Fig. 50. Difractograma del complejo orgánico hexametilentetramina (HMTA).^[116]

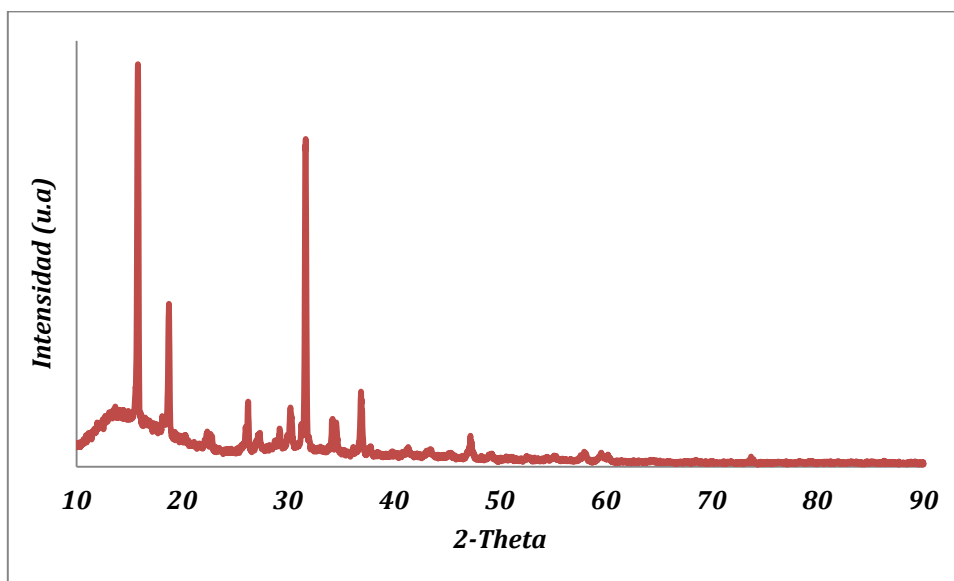


Fig. 51. Diffractograma del complejo orgánico carbonato de guanidina (CG).^[ivc]

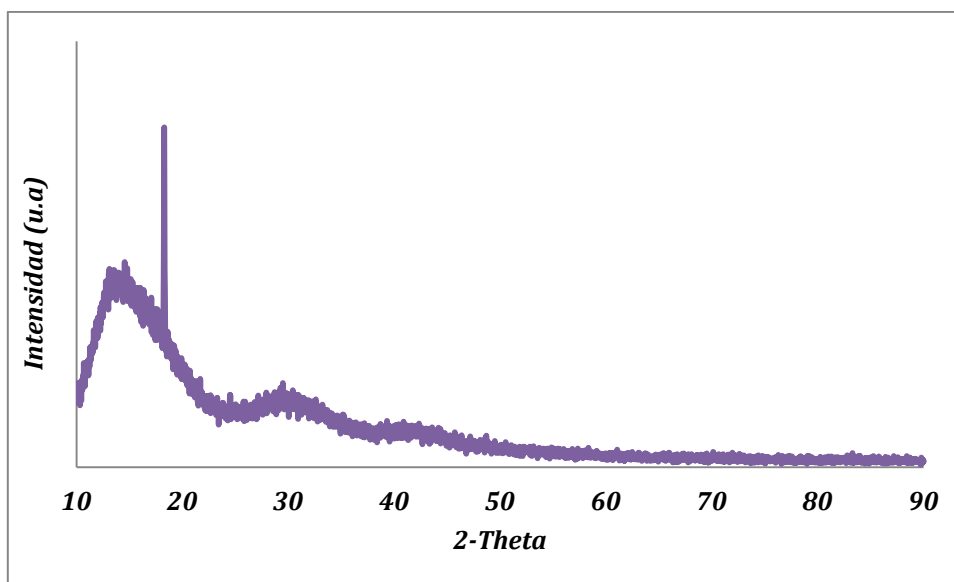


Fig. 52. Diffractograma del precursor monometálico de cobalto (Co).^[ivc]

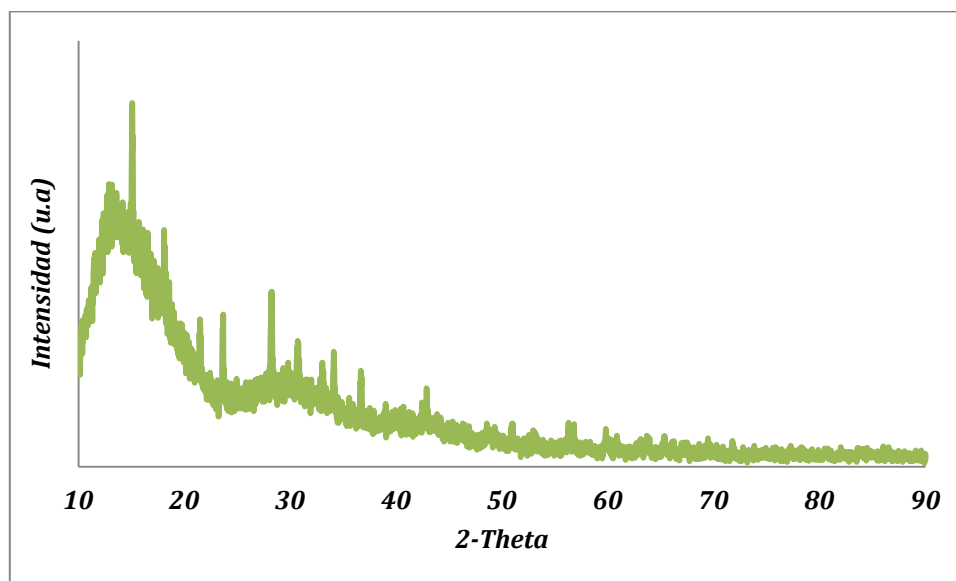


Fig. 53. Difractograma del precursor monometálico de vanadio (V).^[VIC]

- Nitruros de vanadio con hexametilentetramina (V/HMTA):

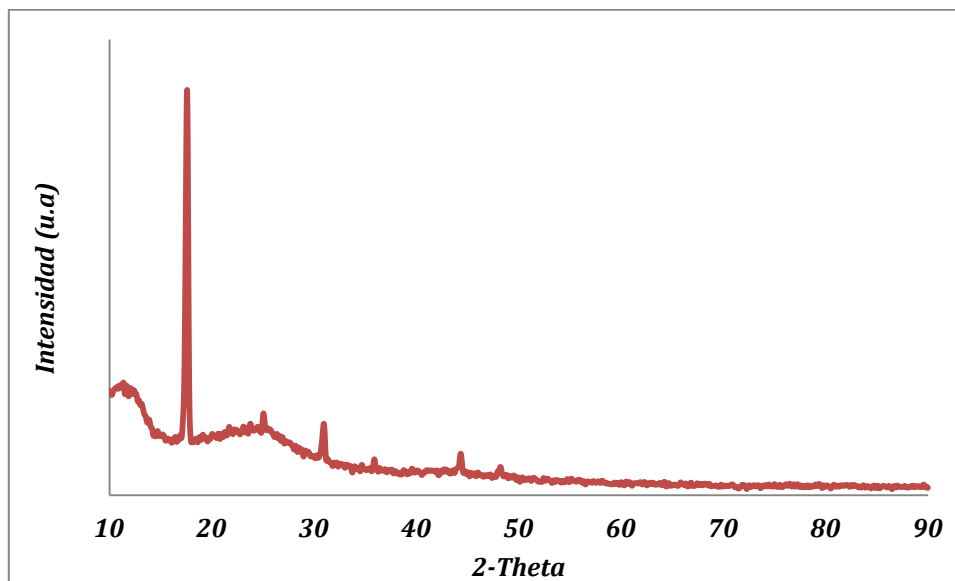


Fig. 54. Difractograma de los nitruros monometálicos de vanadio-hexametilentetramina Sintetizado con amoníaco a 700°C (N-V/HMTA-AA).^[VIC]

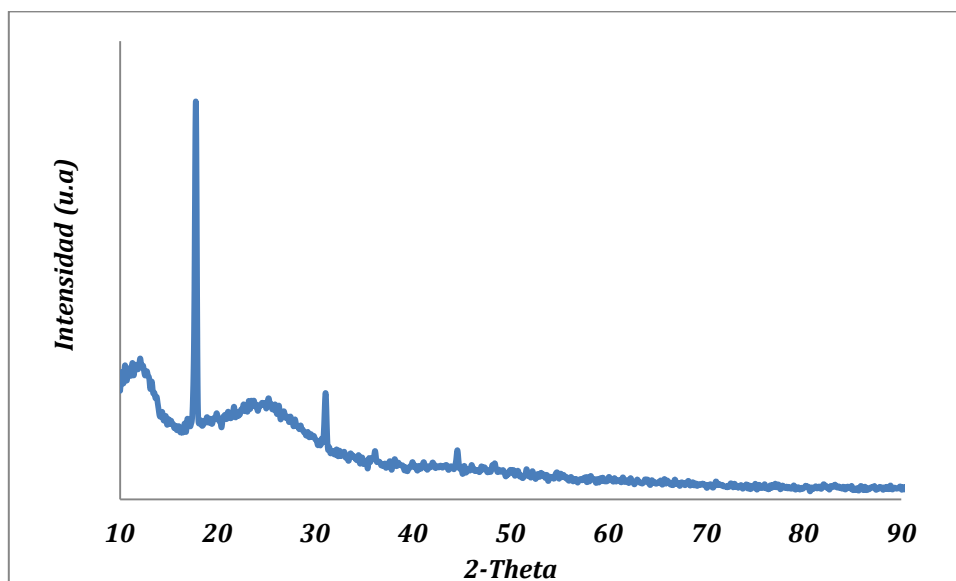


Fig. 55. Difractograma de los nitruros monometálicos de vanadio-hexametilentetramina Sintetizado con nitrógeno a 500°C (N-V/HMTA-BB).^[ivic]

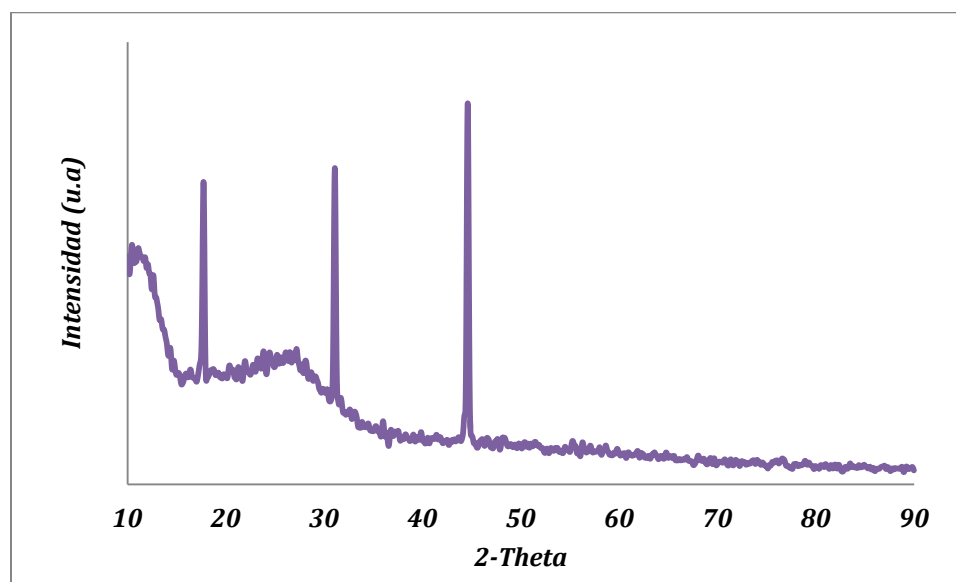


Fig. 56. Difractograma de los nitruros monometálicos de vanadio-hexametilentetramina Sintetizado con nitrógeno a 700°C (N-V/HMTA-BA).^[ivic]

~ **Caracterización por análisis químico elemental de los precursores con carbonato de guanidina**

- *Nitruro de cobalto-carbonato de guanidina(Co/CG):*

Tabla N° 12. Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrogeno y azufre del precursor Co/CG sintetizado a diferentes condiciones de síntesis.

Código del Nitruro	Gas de Síntesis	Temperatura	%N	%C	%H	%S
Co/CG	---	---	32,526	18,429	6,256	2,752
N-Co/CG-AB	NH ₃	300°C	59,974	25,737	3,153	0,000
N-Co/CG-BB	N ₂	300°C	61,829	28,158	2,936	0,000

- *Nitruro de vanadio-carbonato de guanidina(V/CG):*

Tabla N° 13. Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrogeno y azufre del precursor V/CG sintetizado a diferentes condiciones de síntesis.

Código del Nitruro	Gas de Síntesis	Temperatura	%N	%C	%H	%S
V/CG	---	---	31,690	18,199	6,390	0,000
N-V/CG-AB	NH ₃	300°C	47,160	19,326	3,171	0,000
N-V/CG-BB	N ₂	300°C	50,492	23,653	2,146	0,000

- *Nitruro de cobalto-vanadio-carbonato de guanidina(CoV/CG):*

Tabla N° 14: Contenido total de nitrógeno, carbono, hidrogeno y azufre del precursor CoV/CG sintetizado a diferentes condiciones de síntesis.

Código del	Gas de	Temperatura	%N	%C	%H	%S
-------------------	---------------	--------------------	-----------	-----------	-----------	-----------

<i>Nitruro</i>	<i>Síntesis</i>					
CoV/CG	---	---	32,107	18,717	6,487	2,851
N-CoV/CG-AB	NH ₃	300°C	43,976	21,128	4,566	4,272
N-CoV/CG-BB	N ₂	300°C	48,469	24,118	3,802	3,441

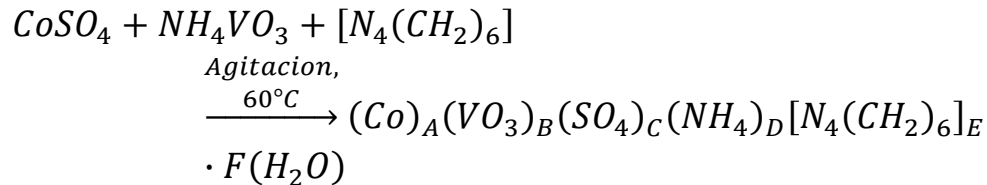
ÁPENDICE B

~ *Balance de Masa*

Por medio del análisis químico elemental se pueden obtener la composición másica porcentual de nitrógeno, carbono, hidrogeno y azufre de los precursores utilizados, para que por medio del balance de masa se obtenga su formula molecular experimental.

- -Calculo tipo para el precursor bimetálico de cobalto-vanadio con hexametilentetramina (CoV/HMTA):

∞ Reacción Química:



∞ Sistema de Ecuaciones: Tomando una base de 100grs de muestra los porcentajes proporcionados por el análisis químico elemental son transformados a gramos.

- $\text{Co} = A$
- $V = B$
- $O = 3B + 4C + F$
- $S = C = 2,78\text{grs}$
- $N = D + 4E = 23,51\text{grs}$
- $C = 6E = 41,26\text{grs}$
- $H = 4D + 12E + 2F = 7,72\text{grs}$
- $100\text{grs} - 23,51\text{grs} - 41,26\text{grs} - 7,72\text{grs} = \text{grO} + \text{grCo} + \text{grV} = 24,73\text{grs}$
- $\text{grO} = \left(15,99 \frac{\text{grs}}{\text{mol}}\right) * [3B + 4C + F]$
- $\text{grCo} = \left(58,93 \frac{\text{grs}}{\text{mol}}\right) * [A]$
- $\text{grV} = \left(50,94 \frac{\text{grs}}{\text{mol}}\right) * [B]$

∞ Resolución de las Ecuaciones:

$$6E = 41,26\text{grs} * \frac{1\text{mol}}{12\text{grs}}$$

$$6E = 3,44 \text{ moles}$$

$$[E = 0,57 \text{ moles}]$$

$$D + 4E = 23,51 \text{ grs} * \frac{1 \text{ mol}}{14 \text{ grs}}$$

$$[D = -0,6 \text{ moles}]$$

$$12E + 2F = 7,72 \text{ grs} * \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ grs}}$$

$$[F = 0,44 \text{ moles}]$$

$$S = C = 2,78 \text{ grs} * \frac{1 \text{ mol}}{32,06 \text{ grs}}$$

$$[C = 0,087 \text{ moles}]$$

$$\begin{aligned} grO &= (15,99 \text{ grs/mol}) * [3B + 4C + F] \\ grO &= (15,99 \text{ grs/mol}) * [3B + 4 * (0,087 \text{ moles}) + (0,44 \text{ moles})] \\ [grO &= (15,99 \text{ grs/mol}) * [3B + 0,35 \text{ moles} + 0,44 \text{ moles}]] \end{aligned}$$

$$grO + grCo + grV = 24,73 \text{ grs}$$

$$\begin{aligned} (15,99 \text{ grs/mol}) * [3B + 0,35 \text{ moles} + 0,44 \text{ moles}] + (58,93 \text{ grs/mol}) * [A] \\ + (50,94 \text{ grs/mol}) * [B] = 24,73 \text{ grs} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 47,97 \text{ grs/mol} * B + 12,63 \text{ grs} + 58,93 \text{ grs/mol} * [A] + 50,94 \text{ grs/mol} * [B] \\ = 24,73 \text{ grs} \end{aligned}$$

$$58,93 \text{ grs/mol} * [A] + 98,91 \text{ grs/mol} * [B] + 12,63 \text{ grs} = 24,73 \text{ grs}$$

$$58,93 \text{ grs/mol} * [A] + 98,91 \text{ grs/mol} * [B] = 12,1 \text{ grs}$$

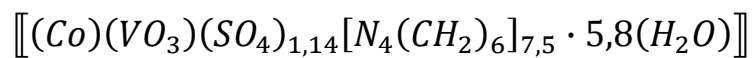
Estequiometricamente A=B

$$157,84 \text{ grs/mol} * A = 12,1 \text{ grs}$$

$$[A = 0,077 \text{ moles}]$$

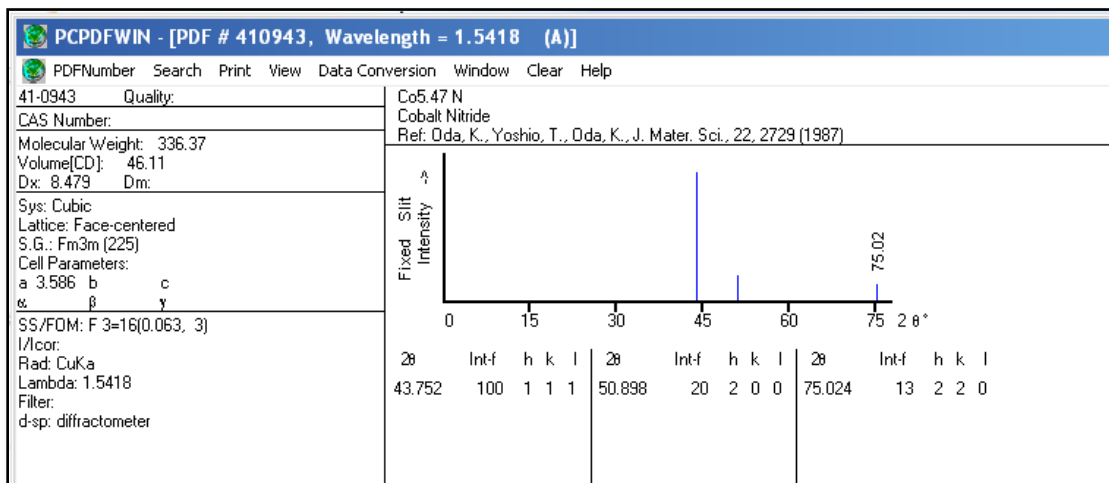
$$[B = 0,077 \text{ moles}]$$

∞ Formula molecular experimental:

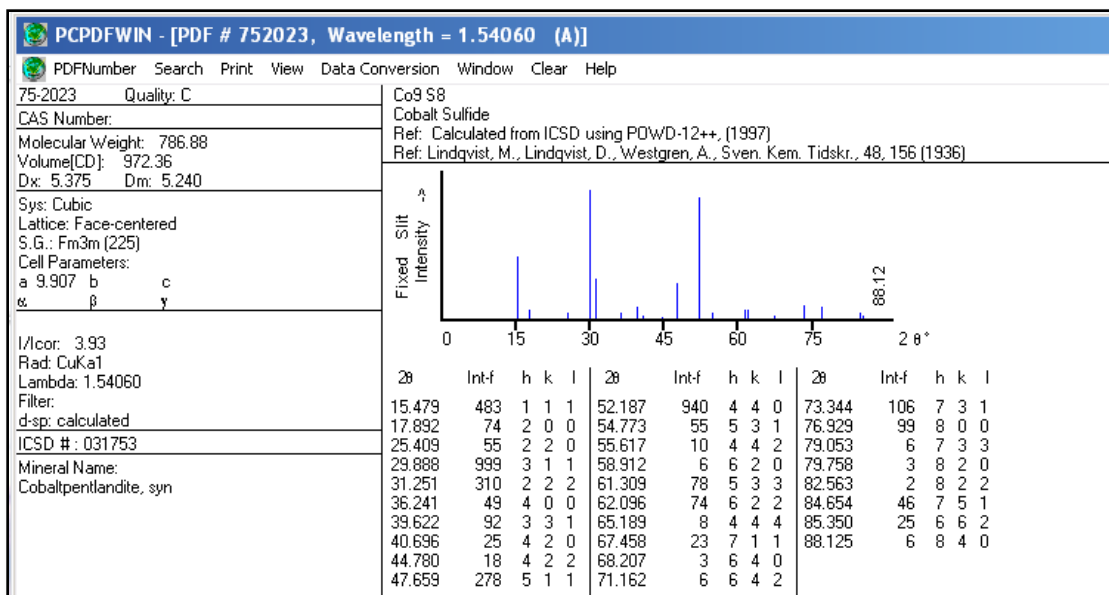


~ **Tarjetas de la base de datos de Difracción de Rayos X,PCPD**

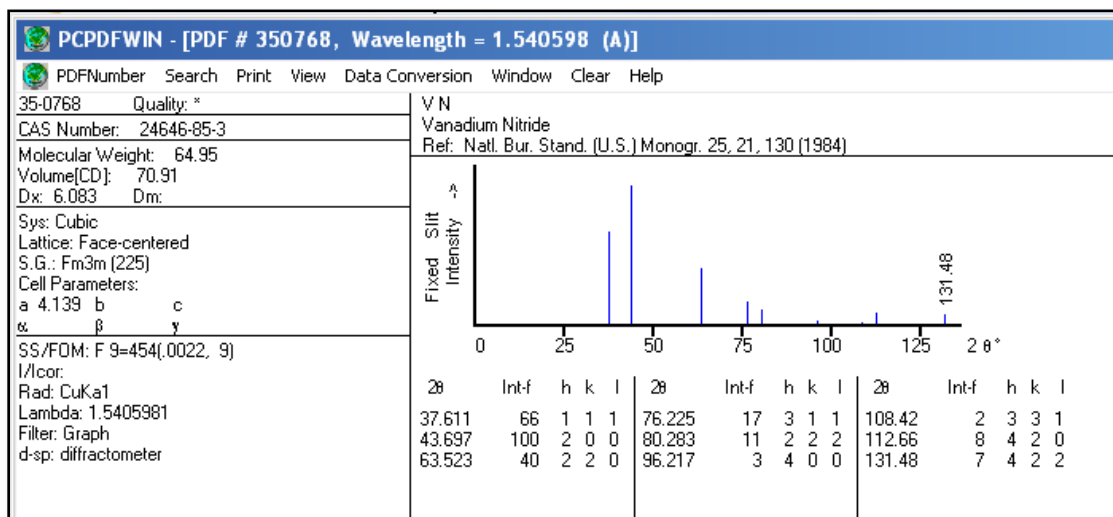
☞ Nitruro de Cobalto (Co_{5,47}N) tarjeta PDF N° 41-0943



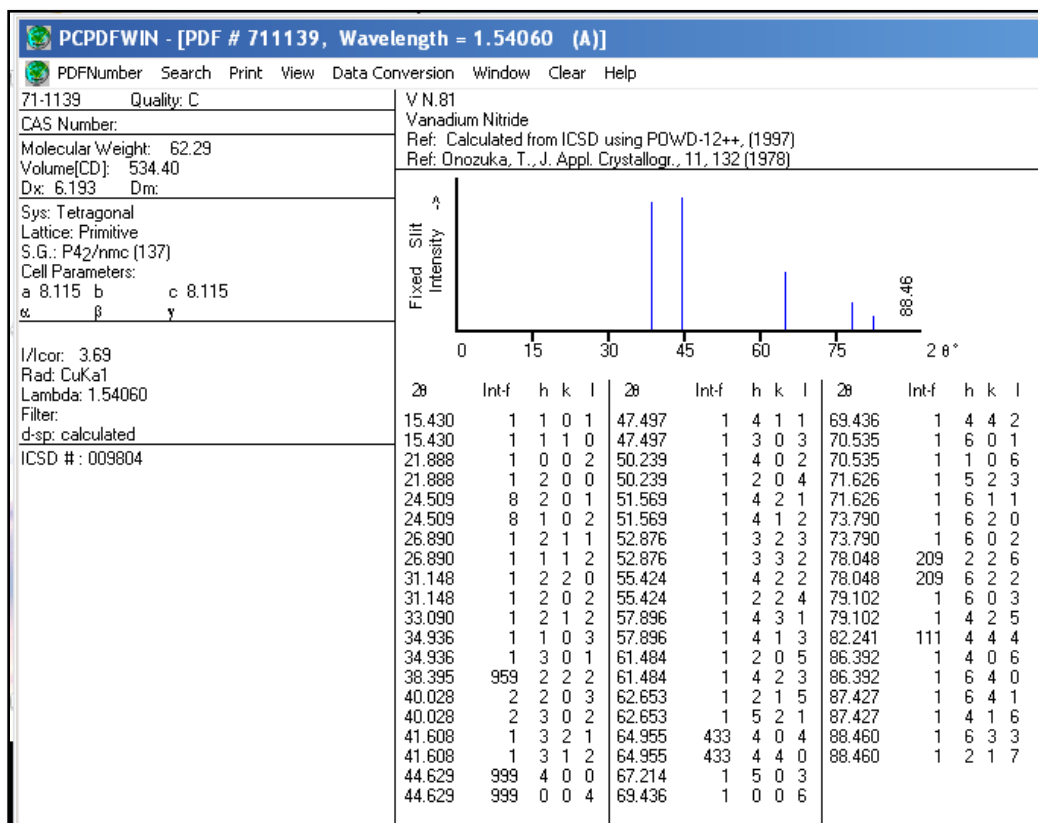
☞ Sulfuro de Cobalto (Co₉S₈) tarjeta PDF N° 75-2023



☞ Nitruro de Vanadio (VN) tarjeta PDF N° 35-0768



☞ Nitruro de Vanadio (VN_{0,81}) tarjeta PDF N° 71-1139



~ **Cálculos tipo para la conversión de tiofeno:**

Curva de calibración:

$$y = m * x + b$$

$$[[y = 0,0000014484 * x + 0,0000023709]]$$

Área de tiofeno inicial= 14,68

Moles iniciales de tiofeno = y

$$= 0,0000014484 * \text{area de tiofeno inicial} + 0,0000023709$$

$$y = 0,0000014484 * x + 0,0000023709$$

$$[[y = 0,000023633]]$$

$$\begin{aligned} \text{área de tiofeno no convertido} &= \frac{\text{Porcentaje de área} * \text{área de tiofeno inicial}}{100} \\ &= \frac{51,95 * 14,68}{100} \end{aligned}$$

$$[[\text{área de tiofeno no convertido} = 7,63]]$$

moles de tiofeno no convertido = (área de tiofeno no convertido * m) + b

$$\text{moles de tiofeno no convertido} = (7,63 * 0,0000014484) + 0,0000023709$$

$$[[\text{moles de tiofeno no convertido} = 0,00001342\text{moles}]]$$

$$\%Conversion = \frac{\text{moles iniciales de tiofeno} - \text{moles de tiofeno no convertido}}{\text{moles iniciales de tiofeno}} * 100$$

$$\%Conversion = \frac{0,000023633 - 0,00001342}{0,000023633} * 100$$

$$[[\%Conversion = 43,215\% \text{ de tiofeno convertido}]]$$