

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES,
ESTRUCTURALES Y CATALITICAS
DE
CARBUROS Y NITRUROS DE VANADIO**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por el Br. Rodríguez. S, Patrick.A.

Caracas, Febrero 2003

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES,
ESTRUCTURALES Y CATALITICAS
DE
CARBUROS Y NITRUROS DE VANADIO**

TUTOR Dr. Joaquín Brito
TUTOR: Prof. Carolina Pfaff

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por el Br. Rodríguez. S, Patrick.A.

Caracas, Febrero 2003

Caracas, 7 de Febrero de 2003

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 Patrick.A Rodríguez.S, titulado:

“Estudio de las Propiedades Superficiales, Estructurales y Catalíticas de Carburos y Nitruros de Vanadio.”

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

Dr. Luis García
Jurado

Dr. Luis Melo
Jurado

Dr. Joaquin Brito
Tutor

Prof. Carolina Pfaff
Tutor

DEDICATORIA

A Dios y a la Virgen,

A mis padres Freddy y Yanet, por el gran apoyo que me han brindado y que estuvieron hay en todo momento,

A mis hermanos Freddy, Rafael,

A mis familiares, que estuvieron pendiente de mi,

A mi novia Liliana, que siempre estuvo orientándome y que sin ella no habría culminado esta carrera,

A mis amigos Alexis, Luis, Humberto, Leonardo, Leovic, por su ayuda incondicional que nunca los olvidare, y serán como mis hermanos.

A todos los que de alguna forma contribuyeron en mi formación personal y profesional.

Gracias a todos, los quiero a todos y nunca los olvidare.

Patrick

Rodríguez. S, Patrick.A.

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES,
ESTRUCTURALES Y CATALITICAS DE
CARBUROS Y NITRUROS DE VANADIO**

**Tutor: Dr. Joaquin Brito. Tutor: Prof. Carolina Pfaff. Tesis. Caracas. U.C.V.
Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química. Año 2002. 63p.**

Palabras Claves: HDS (Hidrodesulfuración), HID (Hidrogenación), HDN (hidrodesnitrogenación), carburo de vanadio (VC), nitruro de vanadio (VN), sulfuro de vanadio (VS).

Resumen: En el presente Trabajo Especial de Grado se estudió las propiedades superficiales, estructurales y catalíticas de carburos y nitruros de vanadio. En actuales momentos se están explotando los crudos pesados y extrapesados, los cuales deben ser tratados mediante el proceso del hidrotratamiento catalítico, que consiste en una variedad de procesos de hidrogenación catalítica, los cuales saturan hidrocarburos insaturados y remueve átomos de Azufre (HDS), Nitrógeno (HDN), Oxígeno (HDO) y Metales (HDM) de diferentes crudos o fracciones, y así purificarlos para disminuir las emisiones contaminantes al ambiente. Por ello, uno de los aspectos a considerar es el desarrollo de catalizadores que sean más activos y selectivos, en la remoción de heteroátomos presentes (S, N, O), en nuestro caso la síntesis de carburo y nitruros de vanadio. Los carburos y nitruros, son preparados partiendo de la sal de monovanadato de amonio. Estos son colocados en un reactor de cuarzo equipado con un horno tubular, la temperatura del horno será controlada por un programador de temperatura. Se introduce las muestras en el horno, el cual se hace pasar una corriente de gas reactante 20% CH₄ y 80%H₂ para el VC y 100% NH₃ puro para el VN, con un flujo de 100 ml/min. Igualmente se parte de la

misma sal, a la cual se le añade ácido clorhídrico, sulfuro de amonio y se tiene finalmente el sulfuro de vanadio. Estos catalizadores fueron analizados por las técnicas de DRX, RPE, XPS, área superficial y en las reacciones de HDS, HDN, HID.

Los patrones de DRX de los sólidos sintetizados presentaron dos fases cristalinas, el cual se evidencio la formación de carburos, nitruros y sulfuros de vanadio. Para la técnica de RPE se indico una señal característica de vanadio +4 y +3, en los catalizadores sintetizados. El sólido VC resulto un catalizador adecuado para las reacciones de HDS, HID, HDN, presentando un alto porcentaje de conversión.

ÍNDICE

1.- INTRODUCCION.....	5
2.- OBJETIVOS.....	13
2.1.- OBJETIVO	13
2.2.-OBJETIVOS ESPECIFICOS	13
3.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1.- HIDRODESULFURACIÓN. (HDS).....	14
3.1.1.- Mecanismos de Reacción	14
3.1.2.- Adsorción y Sitios de Reacción.....	17
3.2.- HIDROGENACIÓN. (HID).....	19
3.1.1.- Reactividades.....	19
3.2.2.- Adsorción y Sitios de Reacción.....	20
3.3.-HIDRODESINITROGENACIÓN. (HDN).....	21
3.3.1.- Reactividades.....	21
3.3.2.- Mecanismos de reacción y Cinética.....	22
3.3.3.- Adsorción y Sitios de Reacción.....	24
3.4.- CATALIZADORES.	25
3.5.- CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO.	26
3.6.- CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES.....	27
3.6.1.- Difracción de Rayos X.....	27
3.6.2.- Área Superficial por el Método BET.....	28
3.6.3.- Resonancia Paramagnética electrónica.....	29
3.6.4.- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	29
4.- ANTECEDENTES.	30
5.- METODOLOGIA.....	32
5.1.- PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	32
5.2.- ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	34
5.3.- REACCIÓN DE HDS.....	35
5.4.- REACCIÓN DE HYD y HDN.	36

5.5.- CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.	38
6.- PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	39
6.1.-Caracterización de catalizadores.....	39
6.1.1.- Difracción de Rayos X (DRX)	39
6.1.2.- Área Superficial por el Método BET	44
6.1.3.- Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)	45
6.1.4.- Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	46
6.2.-Reacciones de Hidrotratamiento	52
7.- CONCLUSION.....	56
8.- RECOMENDACIONES.....	57
9.- BIBLIOGRAFÍA.	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1 Fuentes de emisión de SO _x y NO _x	6
Figura N° 2 Secuencias de los procesos típicos para HDS y HDN. [4].....	12
Figura N° 3 Esquema reaccional propuestos para la HDS de tiofeno.....	16
Figura N° 4 Esquema reaccional propuesto para la reacción de dibenzotiofeno; a) hidrogenación; b) paso de ruptura del enlace C-S [25].....	16
Figura N° 5 Orden decreciente de reactividad hacia la hidrogenación del anillo heteroatómico. [44].....	22
Figura N° 6 Esquema reaccional propuesto para la reacción de la quinolina. [49].....	23
Figura N° 7 Reactividad relativa para la ruptura del enlace C-N respecto al enlace C- C [44].	24
Figura N° 8 Diagrama del equipo para la preparación del Carburo y Nitruro.	33
Figura N° 9 Diagrama del equipo para la reacción HDS.	36
Figura N° 10 Diagrama del equipo para la reacción de HYD,HDN.	37
Figura N° 11 Difractograma del catalizador de carburo de vanadio.....	41
Figura N° 12 Difractograma del catalizador nitruro de vanadio	42
Figura N° 13 Difractograma del catalizador sulfuro de vanadio.....	42
Figura N° 14 Difractograma de los catalizadores carburo y nitruro de vanadio obtenido por Ramanthan y Oyama [72]......	43
Figura N° 15 Resultado de RPE de los catalizadores sintetizados.....	45
Figura N° 16 XPS para el catalizador VC	49
Figura N° 17 XPS para el catalizador VN.....	50
Figura N° 18 XPS para el catalizador VS	51
Figura N° 19 Porcentaje de conversión para HDS.	53
Figura N° 20 Porcentaje de conversión para HID.	54
Figura N° 21 Porcentaje de conversión para HDN.	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Especificaciones ambientales actuales y posibles tendencias.....	7
Tabla N° 2. Algunos compuestos heteroatómicos y aromáticos encontrados en la fracciones petroleras[2].....	8
Tabla N° 3. Calores de formación de algunas reacciones de hidrotratamiento.....	11
Tabla N° 4. Fases presentes en los catalizadores sintetizados.....	40
Tabla N° 5. Área Superficial de los catalizadores sintetizados.....	44
Tabla N° 6 Presentación de los datos obtenidos por XPS.....	48

1.- INTRODUCCION.

En los actuales momentos se ha comenzado a sentir las consecuencias del empobrecimiento de las reservas mundiales de crudos livianos y medianos, esta situación, ha obligado al uso de crudos pesados y extrapesados. Como consecuencia, estos crudos deben ser procesados en plantas más complejas y costosas para obtener productos de mayor comercialización. El hidrotratamiento catalítico de los crudos ha llegado a ser uno de los procesos más empleados en la industria de la refinería, lo cual es de gran de importancia para la economía del país.

El hidrotratamiento consiste en una variedad de procesos de hidrogenación catalítica los cuales saturan hidrocarburos insaturados y remueve Azufre (Hidrodesulfuración), Nitrógeno (Hidrodesnitrogenación), Oxígeno (Hidrodesoxigenación) y Metales (Hidrodesmetalización) de diferentes crudos o fracciones. El hidrotratamiento es importante debido a que los productos obtenidos del petróleo deben ser purificados para disminuir las emisiones de contaminantes al ambiente entre las cuales se encuentran el SO_x y NO_x , provenientes principalmente del uso de los combustibles fósiles. Por ello, uno de los aspectos a considerar es el desarrollo de catalizadores que sean más activos y selectivos, en la remoción de heteroátomos presentes (S, N, O). Además, la mayoría de los catalizadores que son usados para el procesamiento de productos de petróleo no pueden tolerar Azufre y Nitrógeno. Por esta razón, el incremento de la severidad de las legislaciones ambientales, la mayoría de los cortes provenientes de la destilación del petróleo deben ser hidrotratados, para permitir su posterior procesamiento y simultáneamente minimizar las emisiones nocivas al medio ambiente.

En la figura N°1, se muestra que el 54% de las emisiones de SO_x y 76% de los NO_x tienen origen antropogénico, lo que sugiere que el consumo de combustibles es el principal responsable de los problemas de calidad del aire y de los problemas troposféricos.

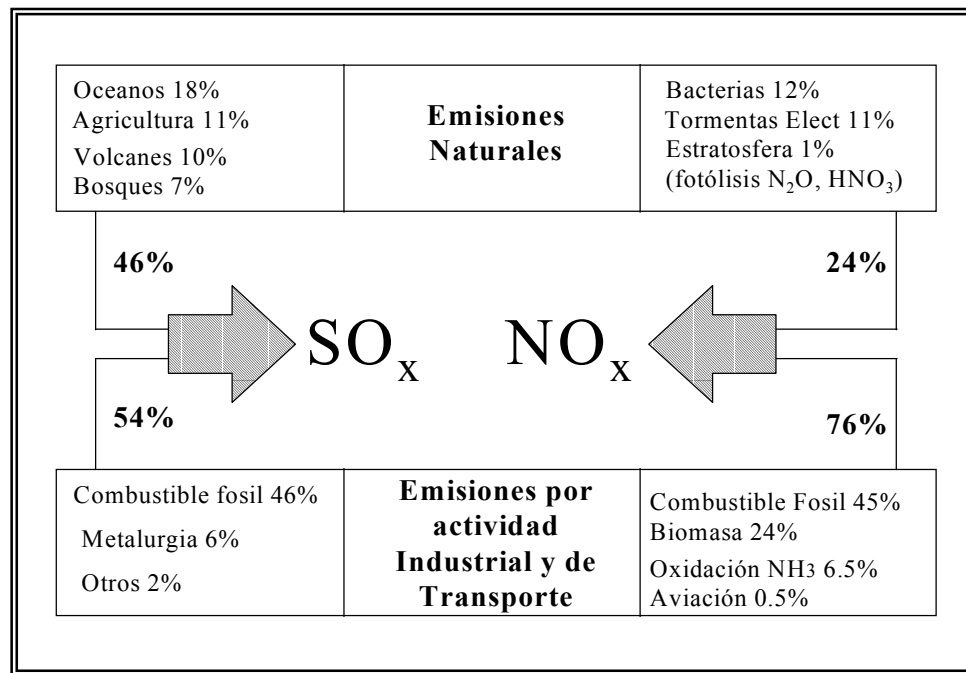


Figura N° 1 Fuentes de emisión de SO_x y NO_x

Haciendo referencia a las especificaciones de algunos productos del petróleo se muestran en la tabla N°1, ejemplos de especificaciones presentes y futuras para diferentes productos de refinería. Se observan variaciones significativas en cada país, está claro que las regulaciones ambientales han existido por más de 20 años, pero ahora se ha convertido en el principal incentivo para el incremento de los procesos de hidrotratamiento en las refinerías.

Tabla N° 1. Especificaciones ambientales actuales y posibles tendencias.

	Especificaciones Presentes					Especificaciones Futuras			
	Europa	Suecia	Japon	EE.UU	California	Europa	Japon	EE.UU	California
Gasolina									
Max. S (%)	0.05-0.1	0.1		0.1		0.01		0.04	0.003
Max. Aromáticos (% vol)						20-30		25	22
Max. Benceno (%vol)	5			5	5	1-2		0.95	0.8
Diesel									
Min. N° de cetanos	45-50	45-50	45	40	40	50	50	45	50
Max. S (%)	0.2-0.3	0.01	0.2	0.3-0.5	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Max. Aromáticos (% vol)		5-25							10

Los hidrocarburos en los crudos y sus fracciones refinadas no contienen normalmente olefinas, pero tales compuestos pueden encontrarse en grandes cantidades en las fracciones craqueadas producidas en la refinería por el proceso FCC. La concentración de olefinas disminuye en las fracciones de alto punto de ebullición en las cuales predominan los aromáticos y las estructuras nafténicas de múltiples anillos.

Las fracciones pesadas de crudo contienen V, Ni y alrededor de la mitad del total de los compuestos de azufre y nitrógeno presentes en el crudo. Convencionalmente, en términos de la solubilidad, las estructuras son caracterizadas en asfaltenos, saturados, aromáticos y resinas [1].

Las estructuras de los compuestos heteroatómicos presentes en el petróleo ha sido estudiada por muchos años y algunas estructuras aproximadas han sido propuestas, se pueden observar en la tabla N°2.

Tabla N° 2. Algunos compuestos heteroatómicos y aromáticos encontrados en la fracciones petroleras[2].

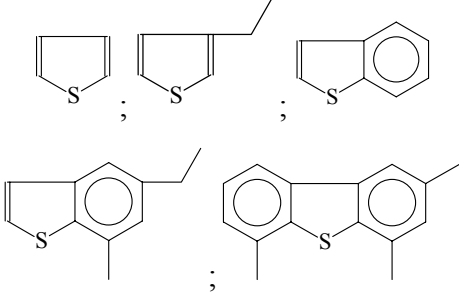
<i>Compuestos Sulfurados</i>	
Tioles (mercaptanos), sulfuro y disulfuro	$R-SH$; $R-S-R'$; $R-S-S-R'$
Tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos	

Tabla N°2. Algunos compuestos heteroatómicos y aromáticos encontrados en la fracciones petroleras [2] (Continuación)

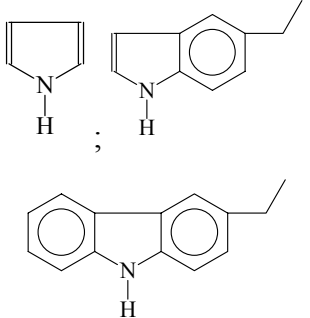
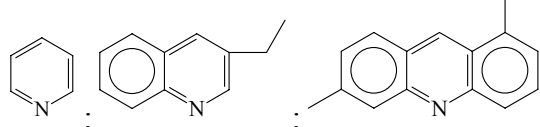
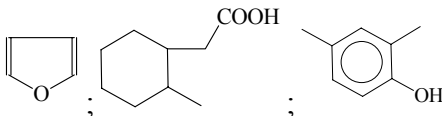
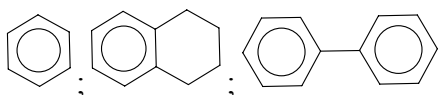
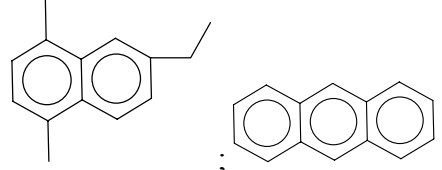
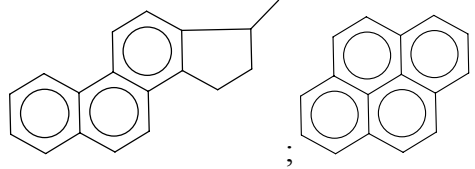
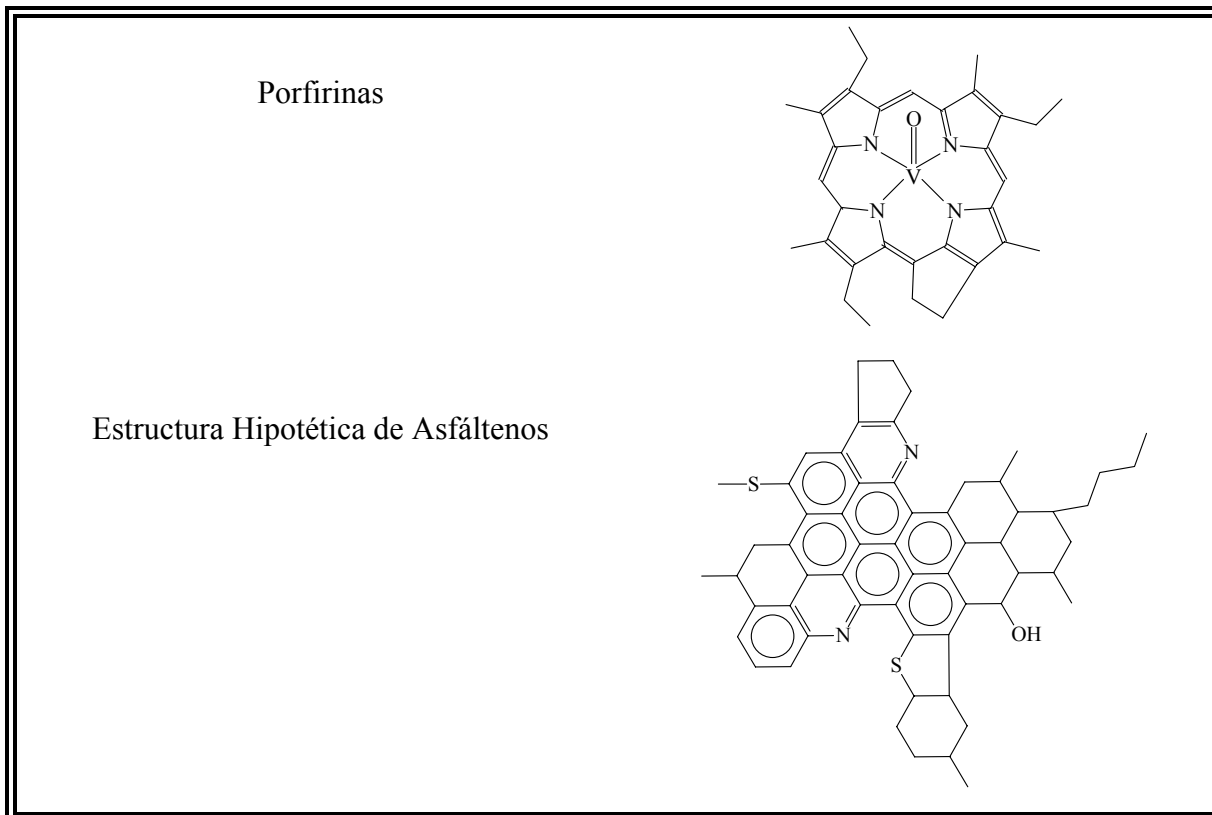
<i>Compuestos Nitrogenados</i>	
Pirroles, indoles y carbazoles	
Piridina, quinolina y acridina	
<i>Compuestos Oxigenados</i>	
Furano, ácidos carboxílicos y fenoles	
<i>Aromáticos</i>	
Benceno, tetralina y bifenil	
Naftenos y antraceno	
Fenantrenos y pirenos	

Tabla N°2. Algunos compuestos heteroatómicos y aromáticos encontrados en la fracciones petroleras [2] (Continuación) .



Dado que actualmente las legislaciones ambientales se han centrado en la disminución de la concentración de aromáticos en combustibles. Se ha incrementado el interés en detallar la naturaleza exacta de las fracciones aromáticas [3].

El hidrotratamiento de fracciones pesadas, tales como residuos atmosféricos o de vacío, conlleva problemas especiales debido a la complejidad de las moléculas presentes. Por esta razón, es deseable no solo convertir el azufre, el nitrógeno, los aromáticos polinucleares (APN), etc, sino también fraccionar las partes pesadas de los cortes del crudo, los asfaltenos y remover el níquel y vanadio presentes. Tanto el níquel como el vanadio están asociados con la fracción de asfaltenos, la cual consiste

en grandes estructuras aromáticas que pueden ocasiona dificultades al entrar en los poros del catalizador.

Algunos ejemplos básicos de las distintas reacciones de hidrotratamiento están dados en la tabla 3 pudiéndose observar que todas estas son exotérmicas. Las reacciones heteroatómicas no están usualmente limitadas por la termodinámica pero la hidrogenación de aromáticos puede estar limitada por ésta especialmente a altas temperaturas y bajas presiones de hidrógeno. Con el incremento de los requerimientos para reducir la concentración de heteroátomos a bajo niveles, las limitaciones termodinámicas para tales reacciones pueden también comenzar a jugar un rol importante.

Tabla N° 3. Calores de formación de algunas reacciones de hidrotratamiento.

Reacción	$\Delta H^{\circ}_{425^{\circ}\text{C}}$ (KJ.mol ⁻¹ H ₂)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	-79
$\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	-59
$\text{C}_4\text{H}_8\text{S} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$	-121
$\text{C}_4\text{H}_5\text{S} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$	-69
$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{n-C}_6\text{H}_{14}$	-130
$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$	-69
$\text{C}_{20}\text{H}_{42} + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-44
$\text{C}_{20}\text{H}_{42} + 19\text{H}_2 \longrightarrow 20\text{CH}_4$	-55
HDS de cortes reales	-54
Saturación de olefinas de cortes reales	-105
Saturación de aromáticos	-65

Las reacciones de hidrogenación son muy importantes, ya que aparecen en la mayoría de las reacciones de hidrotratamiento en general, una hidrogenación previa del anillo heteroatómico ocurre antes de la ruptura del enlace C-X, (donde X= S, N ó O) la cual se puede observar en la figura N°2.

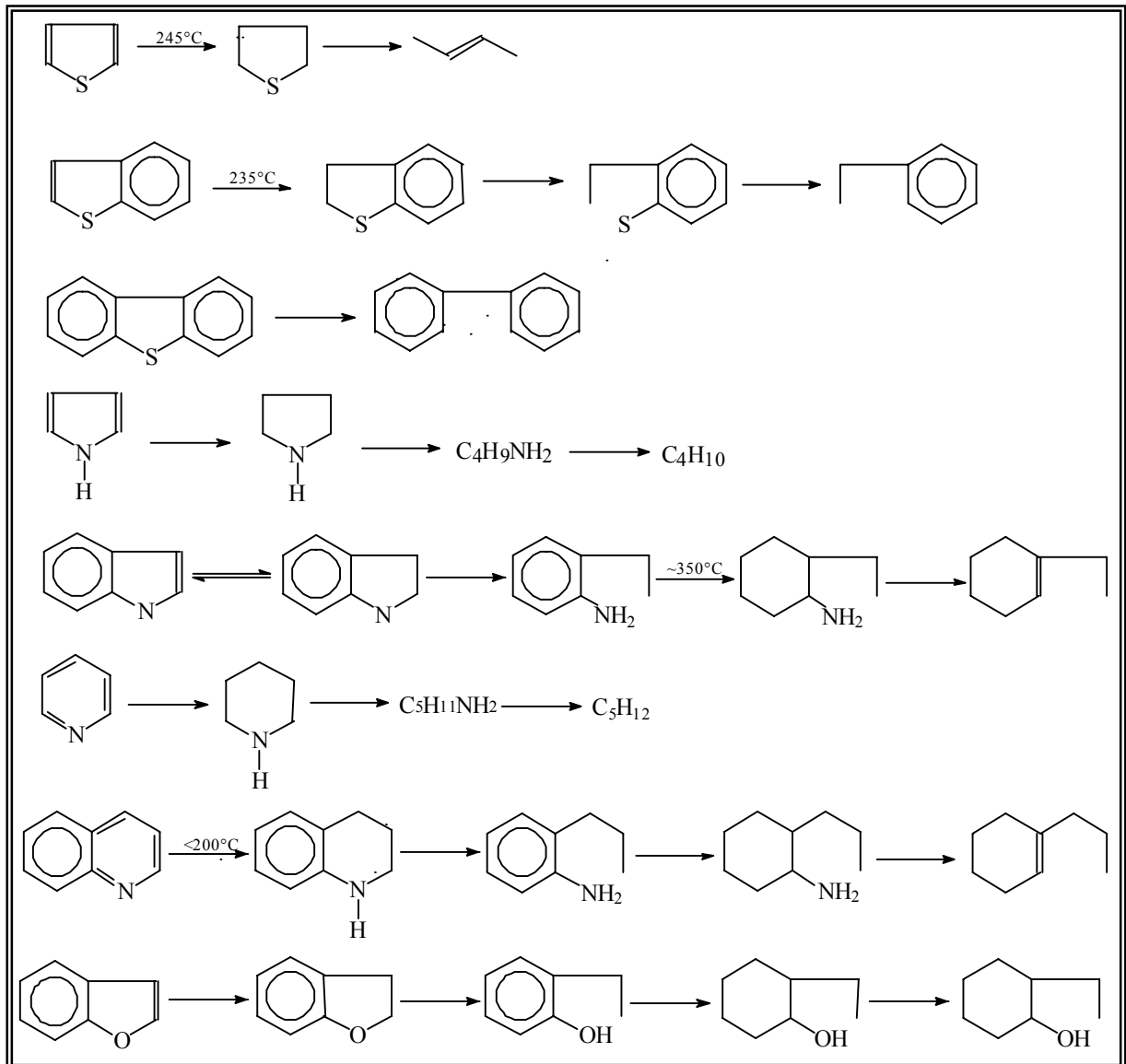


Figura N° 2 Secuencias de los procesos típicos para HDS y HDN. [4]

2.- OBJETIVOS.

2.1.- OBJETIVO

Síntesis de carburos, nitruros y sulfuro de vanadio, para su aplicación en reacciones de hidrotreatmento de moléculas modelos:

- Tiofeno para la Hidrodesulfuración (HDS).
- Piridina para la Hidrodesnitrogenación (HDN).
- Tolueno para la Hidrogenación de aromáticos.

2.2.-OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Síntesis de los sólidos catalíticos, carburos, nitruros y sulfuros de vanadio.
- Caracterización de la química superficial operativa en los catalizadores.
- Evaluación de la actividad catalítica del carburo y nitruro en reacciones de hidrotreatmento y comparar con el correspondiente sulfuro de vanadio.

3.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

3.1.- HIDRODESULFURACIÓN. (HDS)

La hidrodesulfuración en los últimos años ha tomado gran importancia en los procesos de refinación de crudos. Con la presencia de las leyes contra la contaminación, en especial lo que corresponde al azufre en diesel, se ha renovado el interés en la reacción de HDS. Revisiones recientes referentes a reacciones de HDS han sido publicadas por Gates y col. [5], Massoth y Muralidhar [6], Zdrazil y Kraus [7], Zdrazil [8], Girgis y Gates [9] y Startsev [10].

La reactividad de la HDS depende críticamente del tamaño molecular y de la estructura del compuesto que contiene azufre. Sobre esto, se ha reportado un orden de actividades en desulfuración [11]:

Tiofeno > Benzotiofeno > Dibenzotiofeno.

Con respecto a la reactividad de otras moléculas como ejemplo el benzonaftotiofeno, donde la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos se presenta antes de la hidrodesulfuración, en este caso es más fácil la hidrogenación que la HDS del tiofeno [12].

3.1.1.- Mecanismos de Reacción

En la figura N°3, se presentan dos vías de reacción o mecanismos donde se llega a un producto final que es el buteno, partiendo con la presencia del butadieno. Owens y Amberg [13], Hargreaves y Ross [14] y luego McCarthy y Schrader [15] han propuesto que el paso hacia butadieno (pasos 1,2) es la ruta seguida. Un esquema análogo ha sido sugerido para la HDS de dibenzotiofeno basado en la aparición de

estireno en los productos de reacción [12, 16]. Proponiéndose el paso inicial en la reacción de HDS es la ruptura del enlace C-S.

Un tratamiento simple empleando orbitales moleculares en el estudio de la adsorción de tiofeno sobre un Mo_xS_y hipotético, sugiere que los pasos involucrados en la hidrogenación parcial del tiofeno ocurren previos a la ruptura del enlace C-S. Un mecanismo directo para la hidrodesulfuración de tiofeno hacia buteno ha sido sugerido por Startsev y col. [17], basado en la ausencia de tetrahidrotiofeno en la fase gaseosa, paso (3) en la figura N°3. Los intermediarios de reacción son aparentemente retenidos sobre los sitios superficiales durante la reacción.

En un estudio sobre MoS_2 empleando tetrahidrotiofeno a baja presión, Blake y col. [18] encontraron substanciales cantidades de tiofeno, así como butadieno, en base a estos resultados sugieren dos pasos de reacción para la HDS de este compuesto, como se puede ver en (4,5) de la figura. N°3.

Los estudios a presiones elevadas, especialmente con moléculas más complejas que el tiofeno, han revelado la existencia de intermediarios hidrogenados, sugiriendo mecanismos paralelos [19,20] donde es necesario que ocurra una prehidrogenación antes de que se de la ruptura del enlace C-S [14,21]. Por ejemplo, Schulz y Do [22] reportan que el tetrahidrotiofeno es el intermediario principal en la HDS de tiofeno a altas temperaturas. Houalla y col. [23] y Nagai y Kabe [24], concluyeron que la HDS de dibenzotiofeno ocurre a través de dos mecanismos paralelos, por extracción directa del azufre, dando bifenil (producto mayoritario) y por hidrogenación a hexahidrodibenzotiofeno, seguido por la HDS a ciclohexilbenceno (producto minoritario), tal como se muestra en la figura N°4.

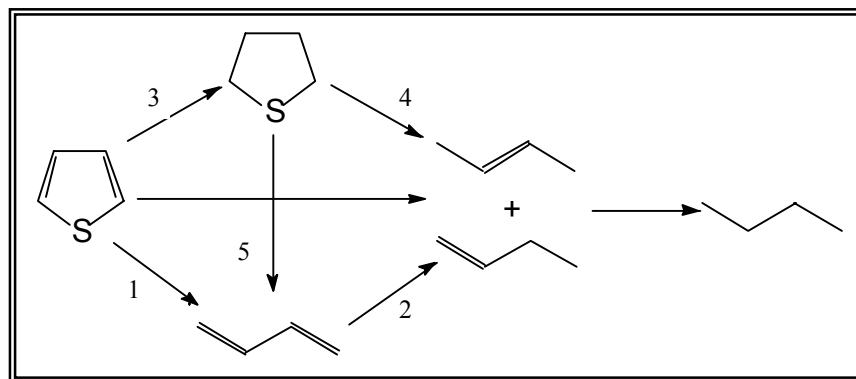


Figura N° 3 Esquema reaccional propuestos para la HDS de tiofeno.

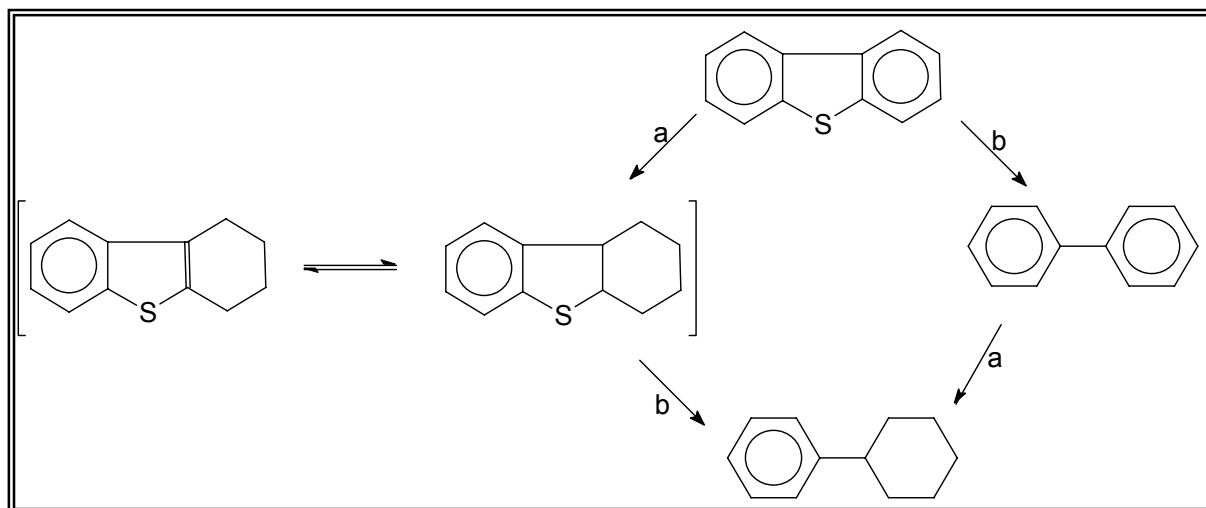


Figura N° 4 Esquema reaccional propuesto para la reacción de dibenzotiofeno; a) hidrogenación; b) paso de ruptura del enlace C-S [25].

Los pasos de hidrogenación previa son más competitivos en aquellos compuestos sulfurados cuyo tamaño molecular es grande; por ejemplo, para el benzonaftotiofeno, la desulfuración vía previa hidrogenación de uno de los anillos nafténicos fue comparable a la conversión a través de una extracción directa del azufre [26]. Singhal y col. [27] han propuesto que ambas vías (a, b) mostradas en la

figura N°4, pueden ocurrir dependiendo de la naturaleza del compuesto sulfurado. Cuando la densidad electrónica está predominantemente localizada sobre el átomo de S, ocurre la extracción directa del azufre, mientras que la hidrogenación antecede la ruptura del enlace C-S. En contraste, Pokorný y Zdražil [28] han sugerido que todas las reacciones de HDS ocurren a través de intermediarios hidrogenados. En el caso de la molécula de tiofeno ellos proponen los pasos 3,5,2 indicados en la figura N°3, esto es, un paso de hidrogenación, un paso de desulfuración sin la formación de enlaces insaturados, seguidos por una rápida hidrogenación. Para el dibenzotiofeno, ellos sugieren también una hidrogenación parcial de uno de los anillos aromáticos, seguido de la ruptura del enlace C-S y reformación del anillo aromático hasta la formación de bifenilo.

En conclusión, podemos indicar que aunque algunos de los pasos de las figuras N°3 y 4, coexisten, la contribución de cada uno parece ser determinada por las condiciones experimentales empleadas, especialmente la presión de hidrógeno.

3.1.2.- Adsorción y Sitios de Reacción

Las vacancias aniónicas han sido por mucho tiempo consideradas como los sitios activos para la HDS. En vista de esto, parece lógico sugerir que la adsorción de tiofeno ocurre sobre sitios coordinativamente insaturados (CUS), y que el enlace con la superficie ocurre a través del átomo de azufre. Durante la HDS, la molécula de tiofeno reacciona sucesivamente hasta productos hidrocarbonados, dejando el átomo de azufre localizado en la vacancia aniónica original. Este átomo de azufre es seguidamente hidrogenado a H₂S y desorbido, regenerando la vacancia, tal esquema ha sido discutido por Amberg y posteriormente tratado por Teoría de Orbitales Moleculares [21, 29]. La adsorción de tiofeno a través del átomo de azufre ha sido sugerida a partir de estudios de intercambio con D₂, donde el intercambio preferido toma lugar sobre los átomos de carbono adyacentes al átomo de azufre (carbonos en

posición α) implicando un ataque del enlace C-S por grupos superficiales S-D [30, 31]. A partir de cálculos de la química cuántica, con una, y hasta tres vacancias sobre el MoS₂. Zdrazil y Sedlacek [32] ha indicado que la adsorción planar no necesita ser exclusivamente via enlace Π , ya que, como la molécula de tiofeno puede σ -enlazarse con la superficie a través del átomo de azufre debido a que los orbitales σ del átomo de azufre tiene esencialmente simetría esférica.

Las consideraciones anteriores sugieren que la adsorción del tiofeno ocurre predominantemente en una configuración perpendicular sobre el sitio vacante. Si el mecanismo de HDS involucra extracción directa del azufre, es razonable asumir una adsorción a través del átomo de azufre; mientras que si la hidrogenación preliminar es requerida, una adsorción planar debería ser necesaria. Desikan y Amberg [33], han propuesto hace tiempo la existencia de dos tipos diferentes de sitios, uno exclusivamente para la HDS y el otro un sitio para la hidrogenación, el cual también podría desulfurar. Confirmando lo anterior, Satterfield y col. [34] han modelado la cinética de HDS del tiofeno sobre la base de dos diferentes sitios de reacción, encontrando buenas correlaciones con resultados experimentales.

3.2.- HIDROGENACIÓN. (HID)

3.1.1.- Reactividades

Los procesos de hidrogenación son usados para remover olefinas no deseadas y diolefinas de las corrientes de refinería, dado que estas tienden a polimerizarse en los productos. Así mismo, para eliminar los poliaromáticos, los cuales tienden a formar coque sobre la superficie de los catalizadores, siendo estos aromáticos parcialmente hidrogenados a hidroaromáticos que se encuentran usualmente en el rango gasolina/diesel.

Pequeñas cantidades de compuestos sulfurados, tal como disulfuro de carbono o metil-disulfuro, el cual reacciona con H_2 para formar H_2S bajo condiciones de hidroprocesamiento, son añadidas a las cargas para mantener las condiciones de sulfuración de los catalizadores. Esto es especialmente importante para reacciones llevadas a cabo en reactores a altas presiones de H_2 , donde el catalizador pudiera perder el azufre de su superficie y cambiar su actividad.

La hidrogenación de olefinas con catalizadores sulfurados de Mo es relativamente fácil, a condiciones de una presión atmosférica de H_2 . La reactividad generalmente decrece con el incremento en la longitud de la cadena de la olefina y de los grupos sustituyentes cercanos al doble enlace [35]. Contrario a las olefinas, la hidrogenación de aromáticos requiere altas presiones de hidrógeno de manera de lograr la saturación, esto ocurre por la baja reactividad y estabilidad resonante de la estructura con ciertas condiciones de operación. La magnitud del efecto de la presión depende del número moles involucrados en la hidrogenación. La tasa de hidrogenación generalmente se incrementa con el número de anillos aromáticos presentes en el compuesto [36], siendo particularmente baja para benceno.

3.2.2.- Adsorción y Sitios de Reacción

Generalmente se acepta que los hidrocarburos aromáticos se adsorben sobre la superficie del catalizador a través de un enlace π al anillo. Nag [37] ha notado la existencia de una correlación entre la actividad en hidrogenación y el enlace π para compuestos aromáticos.

El incremento en la reactividad con un fuerte acomplejamiento π ha sido explicado en términos de la debilidad de uno de los dobles enlaces del anillo, los cuales se propone que sean más susceptibles al ataque por hidrógeno. La velocidad también puede depender de la concentración de los reactantes adsorbidos y de la estabilidad del complejo π .

Finalmente, los efectos estéricos debidos a la planaridad de la estructura aromática pueden también afectar la reactividad. Estudios estereoquímicos realizados por Shabtai y col. [38] en la hidrogenación de naftaleno a presión elevada sobre catalizadores sulfurados de CoMo y NiMo soportados sobre alúmina muestran altos cocientes *trans* / *cis* decahidronaftalenos, contrario sobre los metales no sulfurados del grupo VIII. Los autores proponen una adsorción de “canto” del naftaleno en forma de valle (sitio en V), consistiendo de una vacancia en arista con una o más vacancias adyacentes al plano basal, seguido por la adición de hidrógeno en lados opuestos para una hidrogenación *trans*, y se propone que la hidrogenación *cis* ocurren en vacancias en arista, vía una adsorción en plano. El apoyo en la teoría de los dos sitios de hidrogenación *cis* y *trans*, vienen del efecto del H₂S, el cual inhibe la hidrogenación *trans*, pero tiene poco efecto sobre la hidrogenación en *cis*.

3.3.-HIDRODESINITROGENACIÓN. (HDN)

El procesamiento de crudos pesados ha traído un incremento en los estudios de reacciones HDN con moléculas modelo. Ledoux [39], Ho. [40], Moreau y Geneste [41] y Perot [42] han estudiado diferentes aspectos de la hidrodensnitrificación. Entre los catalizadores industriales usualmente empleados, aquellos que contienen níquel, son generalmente más activos que los que poseen cobalto como promotor. Esto es especialmente cierto cuando el compuesto aromático nitrogenado debe ser hidrogenado antes de la ruptura del enlace C-N.

3.3.1.- Reactividades

Tomando en cuenta las condiciones de HDS, se puede observar que no es preciso la hidrogenación de un anillo completamente, en cuanto a la hidrodensnitrificación (HDN) de compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno generalmente se origina después de la hidrogenación del anillo. Se ha reportado que tanto la difenilamina [43] como la anilina [44,45] requieren la saturación del anillo aromático antes que ocurra una ruptura apreciable de C-N. Por tanto, la HDN requiere mayores temperaturas y presiones de hidrógeno que la HDS de tiofeno. Como resultado de esto, se produce mayor cantidad de productos hidrogenados, dado que la reacción se vuelve más sensible a la presión de hidrógeno [46].

Las reacciones de hidrogenación están sujetas a equilibrios reversibles, mientras que las reacciones de hidrogenólisis son esencialmente irreversibles en las condiciones de reacción normalmente empleadas. Cocchetto y Satterfield [47], han calculado el equilibrio termodinámico para la hidrogenación de diferentes compuestos aromáticos nitrogenados. Bajo las condiciones de reacción HDN, la saturación de los anillos aromáticos es de hecho ligeramente más favorecida que la del anillo contentivo del heteroátomo (N), pero sin embargo el heterociclo es a veces

hidrogenado más rápidamente debido a efectos cinéticos [48, 49]. El orden decreciente de reactividad hacia la hidrogenación del anillo heteroatómico ha sido dado por Schulz y col [44], como se observa en la figura N°5:

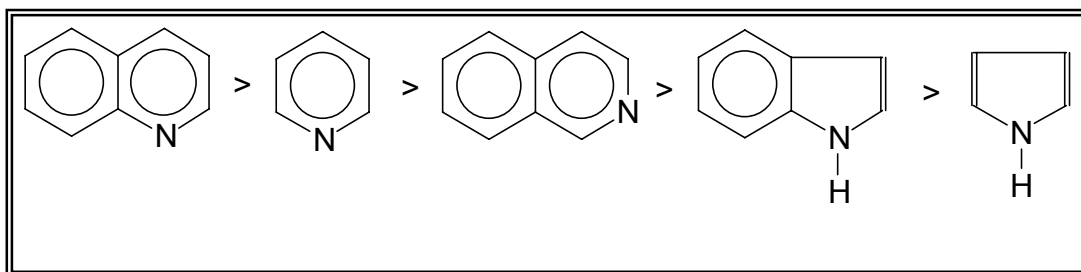


Figura N° 5 Orden decreciente de reactividad hacia la hidrogenación del anillo heteroatómico. [44]

La hidrogenación del anillo aromático en compuestos tipo anilina es considerablemente menor que en otros anillos que contienen nitrógeno, pero generalmente mayor que en los aromáticos.

3.3.2.- Mecanismos de reacción y Cinética

Estudios realizados para la reacción de HDN para varios compuestos heterocíclicos han demostrado que involucran:

- Hidrogenación del anillo contentivo del nitrógeno.
- Ruptura del enlace C-N, formando una amina intermediaria.
- Hidrogenólisis de la amina para formar hidrocarburos y amoniaco.

Uno de los primeros ejemplos es la HDN de piridina, formándose piperidina, n-pentilamina y n-pentano [50]. Para algunos análogos heterocíclicos, un número de intermediarios hidrogenados y parcialmente saturados son obtenidos, tal como se ilustra en la figura N°6, para la reacción de HDN de quinolina.

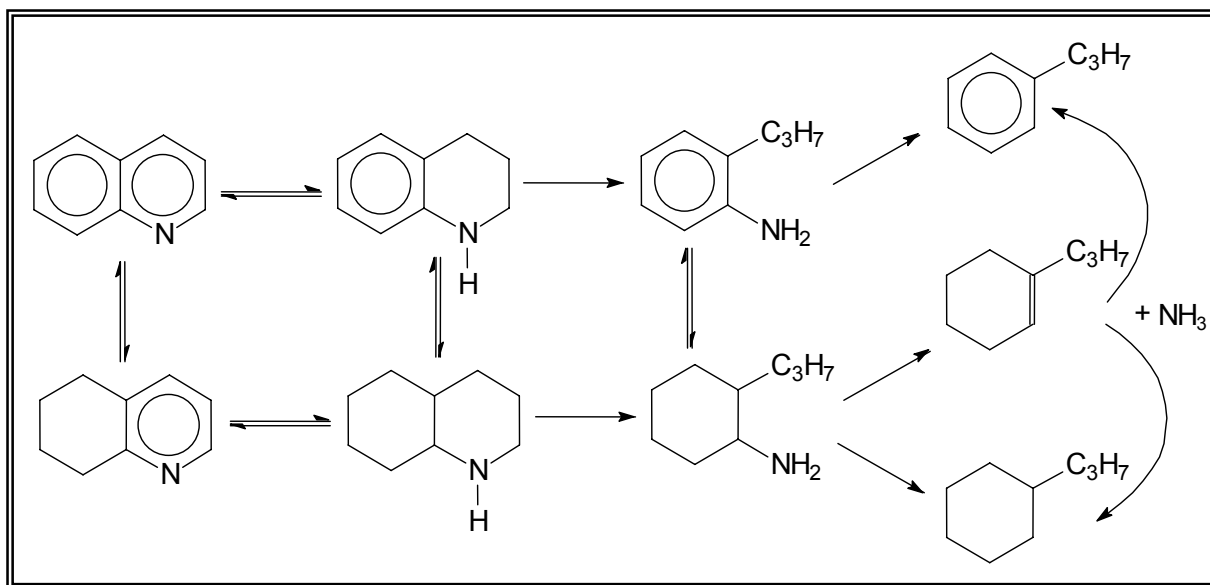


Figura N° 6 Esquema reaccional propuesto para la reacción de la quinolina. [49]

La presencia de grupos metilo sobre el anillo heterocíclico ocasiona un desplazamiento de la selectividad hacia la formación del intermediario 5,6,7,8-tetrahidroquinolina. Dado que el enlace C-N (alifático) es considerablemente más débil en comparación al enlace C-N (aromático), la ruptura del primero ocurre de manera preferencial, dando como resultado un intermediario anilina orto-substituido. A partir de estudios de reactividad, Schulz y col. [44] han aportado la reactividad relativa para la ruptura del enlace C-N respecto al enlace C-C en la 1,2,3,4-tetrahidroquinolina como se muestra en la figura N°7.

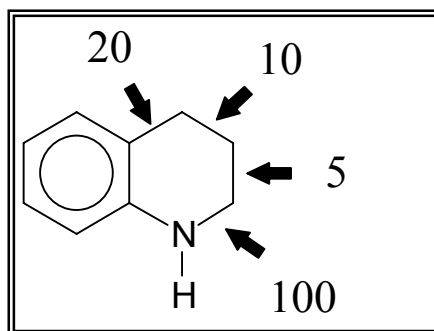


Figura N° 7 Reactividad relativa para la ruptura del enlace C-N respecto al enlace C-C [44].

La hidrogenación del intermediario anilina es más lenta que la hidrogenación del compuesto original, pero incrementa con el número de anillos aromáticos adyacentes. La ruptura del segundo enlace C-N ocurre predominantemente vía pre-saturación del derivado de la anilina, pero también ha sido reportado hidrogenólisis sin pre-saturación [51,52].

3.3.3.- Adsorción y Sitios de Reacción

La forma de enlazarse el átomo de nitrógeno al sitio activo es importante en el mecanismo de hidrogenólisis del enlace C-N. Generalmente se supone que los compuestos cíclicos que contienen nitrógeno se adsorben de manera perpendicular a la superficie a través de un par electrónico del nitrógeno. La piridina se adsorbe a través de los electrones del nitrógeno [53,54], pero también ha sido reportada cierta interacción vía sistema π . Para catalizadores reducidos de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Fransen y col. [55] concluyeron que la piridina se adsorbe perpendicularmente a la superficie a través del átomo de nitrógeno, mientras que Ledoux y col. [56] han propuesto modos de enlace perpendiculares y paralelos para las aminas. En una revisión realizada por Moreau y Geneste [41], se propone que la hidrogenación del anillo aromático ocurre

vía adsorción en plano, a través del sistema aromático π , y la ruptura del enlace C-N ocurre a través de una adsorción perpendicular por medio del átomo de nitrógeno. La energía de adsorción para la adsorción perpendicular es menor a la adsorción de plano.

3.4.- CATALIZADORES.

Se ha comprobado que la velocidad de un gran número de reacciones esta afectada por la presencia de sustancias que no son los reactantes originales ni los productos finales de reacción. Estas sustancias llamadas catalizadores, pueden retardar o aumentar la velocidad de las reacciones en general.

Las reacciones catalizadas por sólidos generalmente implican rupturas o uniones de alta energía y juegan un papel importante en muchos procesos industriales. Considerando que una fracción de petróleo natural esta formada por una mezcla de muchos componentes, principalmente hidrocarburos, su tratamiento en condiciones externas conducirá a una gran variedad de cambios que se efectúan simultáneamente, dando lugar a la formación de una gran variedad de compuestos, unos deseables y otros no. Aunque frecuentemente un catalizador puede hacer variar la velocidad de las reacciones en miles o millones de veces, se encuentra que la característica más importante de un catalizador es su selectividad. Se entiende por selectividad la propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad de ciertas reacciones, muchas veces la de una reacción determinada, no afectando a las demás. De este modo, en presencia de un catalizador adecuado, puede obtenerse productos que contengan predominantemente las sustancias deseadas a partir de una alimentación dada [57].

En general, los catalizadores se usan a nivel industrial, asociados a un soporte el cual influye en sus propiedades catalíticas. Además, la adición de algunos compuestos químicos produce un efecto de promoción a los compuestos del catalizador entendiéndose este efecto como la capacidad que tiene algunos compuestos de aumentar la actividad de la fase activa del catalizador.

3.5.- CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO.

Los catalizadores de hidrotratamiento se seleccionan de acuerdo a su eficiencia en determinada reacción. Por ejemplo, el tipo CoMo/Alúmina, que se prefiere cuando el hidrotratamiento tiene como objetivo la remoción de azufre, por otra parte el catalizador NiMo / Alúmina se utiliza para hidrotratar cargas provenientes del proceso de conversión y cuando se quiere remover nitrógeno o saturar aromáticos. Estos catalizadores consisten de una base de molibdeno y/o tungsteno, promovidos por níquel y/o cobalto, soportados en alúmina. Estudios recientes se han enfocado en aumentar la relación conversión/costo, como consecuencia, se han estudiado una gran variedad de metales de transición para observar el efecto que estos presentan como promotores en catalizadores de hidrotratamiento. Estudios realizados han mostrado que el Re, Ru, Os, Pt, entre otros, desarrollan alta actividad en reacciones de HDS, sin embargo, estos metales son de alto costo, por ello la economía del proceso se ve seriamente afectada.

3.6.- CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES.

La caracterización de los catalizadores se realiza para poder conocer el efecto que presentan sobre las reacciones de hidrotreatmento. Para ello se establecen correlaciones entre las características fisicoquímicas del catalizador y su reactividad. Eventualmente, predecir las propiedades de nuevas formulaciones y/o diseñar nuevos tipos de catalizadores.

3.6.1.- Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es la técnica comúnmente empleada en la identificación de las fases cristalinas presentes en un catalizador. La identificación de una fase por el patrón de difracción se basa en la posición de las líneas y su intensidad relativas por medio de comparación directa de patrones de sustancias puras. El análisis de los defectos de las estructuras de los sólidos es importante en el entendimiento de su comportamiento en las reacciones catalíticas.

Los defectos de las estructuras de los sólidos pueden ser responsables de la movilidad de los componentes de la red, los cuales a su vez, juegan un papel importante en la capacidad de transformar el complejo intermediario y la facilidad de desorción de los productos de reacción. Este factor es de particular relevancia en el caso de reacciones en las cuales uno de los constituyentes de la red, es insertado o abstraído de la molécula reaccionante realizándose entonces, un intercambio entre la red y la fase gaseosa, este tipo de efecto ha sido postulado en las reacciones de desulfuración sobre catalizadores sulfurados. La comparación de los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas con los patrones de difracción reportados, se comparan con las distancias interplanares d , calculadas de acuerdo a la ecuación:

$$d = n\lambda / 2 \sin\theta \quad (\text{ec.I})$$

Donde:

d : Distancia entre los planos del cristal

λ : Longitud de la onda del haz de rayos X

θ : Angulo de incidencia del haz

3.6.2.- Área Superficial por el Método BET

El área específica, así como el volumen y la distribución porosa de un catalizador representan características físicas muy importantes de conocer, dando que la reacción catalítica heterogénea requiere de un paso muy importante como es la adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador, la magnitud de esta debe ser un indicador de la actividad catalítica de sólidos en referencia. El diámetro y el volumen poroso, por su parte son importantes, puesto que la mayor parte de la superficie del catalizador es superficie interna. Constituyente de las paredes de los poros, la cual es accesible solo moléculas del reactivo cuyo tamaño le permite penetrar el poro [57].

La teoría del área superficial se basa en el estudio de la isoterma de adsorción, el cual se asume [58]:

- Que la velocidad de adsorción en la superficie limpia es igual a la velocidad de desorción en la superficie.
- Cada especie adsorbida en la primera capa, sirve como sitio para la adsorción de la segunda capa y así sucesivamente.
- El calor de adsorción de la monocapa es diferente a las sucesivas adsorciones.

- El calor de adsorción de la segunda capa y sucesivas pueden considerarse igual al calor de licuefacción.

3.6.3.- Resonancia Paramagnética electrónica

Esta técnica es aplicable a especies que son paramagnéticas, es decir, que contienen electrones desapareados. Para un electrón libre, la aplicación de un campo magnético externo, cuantifica a los electrones desapareados en los estados de diferente energía, correspondientes a aumento en los dos niveles Zeeman. Los valores principales de Zeeman son importantes en el estudio de los iones de transición pues su desviación del valor correspondiente al del electrón libre refleja la contribución al momento magnético del electrón debido a su momento angular del orbital. La técnica de área es altamente sensible para detectar espines desapareados hasta en niveles de partes por millón [57].

3.6.4.- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Es una técnica de análisis que se basa en la ionización y la energía dispersiva de los fotones. La emisión de fotoelectrones se emplea para el estudio de la composición superficial y el estado electrónico de las especies, la presencia de señales con una energía dada permite un análisis cualitativo de la muestra, mientras que la intensidad de la señal es proporcional a la concentración de cada elemento, lo que permite un análisis cuantitativo.

La caracterización de un catalizador permite determinar:

- El estado de oxidación de los elementos que lo constituyen.
- La composición relativa de los elementos.
- El entorno químico superficial de los elementos.

La técnica consiste en medir la energía de los fotoelectrones emitidos de los átomos en la superficie de un sólido expuesto a la radiación de los rayos X, el balance de energía de los electrones puede describirse de la siguiente manera [58]:

$$h\nu = E_c + E_e + \Phi \quad (\text{ec. II})$$

Donde:

$h\nu$ = energía de fotoelectrón incidente.

E_c = energía cinética del fotoelectrón que sale.

E_e = energía de enlace del nivel electrónico del elemento en análisis.

Φ = función trabajo de extracción del espectrofototelectrón.

4.- ANTECEDENTES.

Una gran cantidad de trabajos a escala de laboratorio han sido realizados sobre las reacciones de hidrotatamiento de moléculas modelo usando catalizadores promovidos por metales de transición con la finalidad de conocer el catalizador que presenta la mayor actividad para determinada reacción, explorar la combinación de elementos químicos que genera el mayor efecto sinérgico y obtener la relación atómica óptima de estos elementos químicos, entre otros fines, para poder optimizar los procesos relacionados con el hidrotatamiento en una refinería.

La formación de nitruros y carburos es común a la mayoría de los elementos de transición de la tabla periódica, existiendo diferentes formas composicionales y estructurales. En muchos de estos compuestos los átomos de nitrógeno y carbón ocupan sitios intersticiales en la red cristalina, del catalizador debido a que son de menor tamaño que los átomos metálicos. Por esta razón, ellos son usualmente denominados como compuestos intersticiales. Estos compuestos son tecnológicamente importantes, ya que tienen alta dureza, excelente resistencia a la

corrosión y estabilidad a altas temperaturas. Encuentran aplicaciones como herramientas cortantes, partes mecánicas de alta resistencia y cubiertas protectoras. Poseen propiedades electrónicas y magnéticas que los hacen indispensables en componentes electrónicos, magnéticos y como superconductores [59].

En los años 80, estos compuestos atrajeron la atención como catalizadores debido a su similaridad en actividad con los metales nobles del grupo VIII (Pt, Pd, Rh) y en algunos casos, poseen mayor selectividad, potencial, estabilidad y resistencia al envenenamiento [60,61]. En los carburos y nitruros de vanadio se determinó que estos poseían un comportamiento parecido al tungsteno y molibdeno [62]. Este comportamiento permite predecir que el vanadio sea un posible metal sustituto de catalizadores de hidrotratamiento.

Los nitruros de metales de transición han atraído la atención como catalizadores para la síntesis de amoníaco [63], reacción de Fischer-Tropsch [64,65], hidrogenación [66], oxidación [67], hidrodesnitrogenación e hidrodesulfuración [68, 69].

Los carburos y nitruros han mostrado una excelente actividad en hidrodesnitrogenación en el tratamiento de quinolinas [68] y líquidos derivados del carbón. Schlatter y col. [67], encontraron que el carburo y nitruro de molibdeno, tanto soportado como másico, eran más activos que el catalizador comercial sulfurado de Ni-Mo / γ -alúmina en la hidrodesnitrogenación de quinolina, favoreciendo el propilbenceno en lugar de la producción de propilciclohexano. Estos materiales fueron superiores en términos de actividad y selectividad que los catalizadores convencionales. No solo fueron materiales activos en la reacción de HDN sino que también fueron resistentes al envenenamiento por azufre. En trabajos relacionados con la remoción de heteroátomos a partir de indol, benzotiofeno y benzofurano [70], el MoN_2 mostró ser un catalizador activo para la ruptura del enlace

C-X (X=N, S, O) y selectivo para la formación de productos aromáticos. La remoción de heteroátomos se encontró que tenía un mecanismo similar de reacción para todos los compuestos reaccionantes. En otro estudio, se determinó con catalizadores de nitruro de molibdeno que estos eran de 1.3 a 3 veces más activos que un catalizador sulfurado en la HDN de carbazol [71]. Nagai y col. [71] determinaron que el nitruro de molibdeno era extremadamente activo para la ruptura del enlace C-S del dibenzotiofeno para producir bifenilo, debido a el tamaño de la molécula.

5.- METODOLOGIA.

5.1.- PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Los carburos y nitruros, son preparados partiendo de la sal de monovanadato de amonio. Se pesa 2 gr de éste, luego se tamiza para que las partículas tengan mayor área de contacto. Estos son colocados en un reactor de cuarzo equipado con un horno tubular, la temperatura del horno será controlada por un programador de temperatura. Introducida las muestras en el horno, se hace pasar una corriente de gas reactante (20% CH₄ y 80%H₂ para los carburos y 100% NH₃ puro para los nitruros) con un flujo de 100 ml/min. Se deja pasar gas reactante por el reactor antes de comenzar el calentamiento, para eliminar el aire que se encuentra dentro de éste.

La síntesis será llevada en dos etapas. En la primera etapa, la temperatura será incrementada a 10 °C/min hasta 250 °C. En la segunda etapa la temperatura será de 5°C/min hasta la temperatura final, la cual se mantiene hasta completar la reacción.

Catalizador (precursor)	Temperatura final (°C)	Tiempo (min)
VC (V_2O_5)	980	20
VN (V_2O_5)	875	0

Una vez que la reacción se haya completado, el reactor será enfriado a temperatura ambiente y se empleará un flujo de nitrógeno para pasivar la muestra. La pasivación del carburo es importante para evitar la oxidación completa de la muestra cuando sea expuesta a la atmósfera.

En el caso del catalizador de sulfuro de vanadio fue preparado con 4 gramos de sal de monovanadato, se le añade ácido clorhídrico hasta disolverlo, luego se añade la solución en un balón, el cual contiene sulfuro de amonio, a esta nueva solución se agita por cuatro horas, se forma un precipitado el cual es el catalizador a utilizar posteriormente.

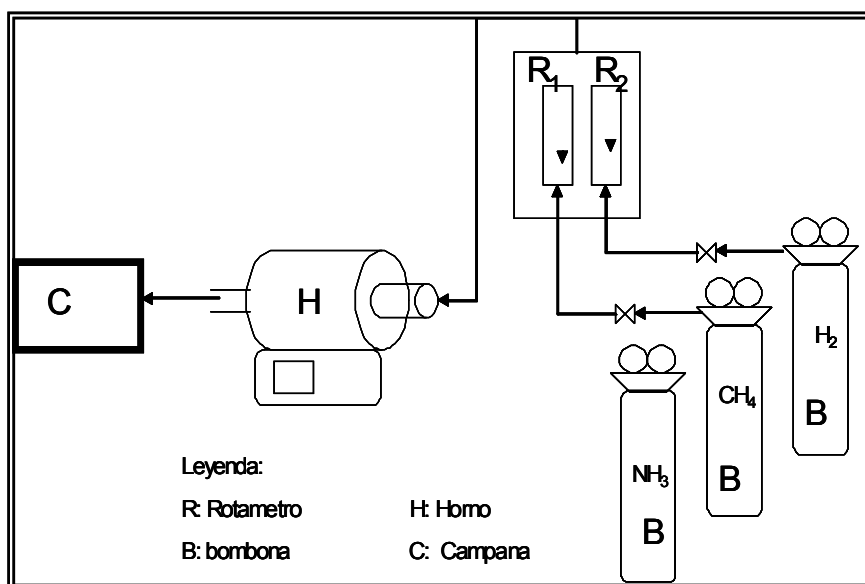


Figura N° 8 Diagrama del equipo para la preparación del Carburo y Nitruro.

5.2.- ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

En el caso del catalizador de sulfuro de vanadio, se hace pasar una corriente de hidrogeno por un equipo de vidrio, esta corriente arrastra el vapor de dimetilsulfuro, el cual se encuentra previamente dentro del equipo, y dentro del reactor a 350°C, ocurre la descomposición del dimetilsulfuro formándose H₂S.

La activación de este se realiza a una temperatura de 350°C y se deja pasar por una hora esta corriente para garantizar la sulfuración, las impurezas que salen del reactor son llevadas a una trampa de hidróxido de potasio y otra de hidróxido de sodio. Al terminar la reacción se apaga la chaqueta la cual calienta el reactor, se deja enfriar haciéndole pasar una corriente de hidrógeno al catalizador.

Para los catalizadores carburo y nitruro se utilizo un equipo distinto el cual se sulfura y en el mismo ocurre la reacción de HDS. A continuación se presentan los pasos para la sulfuración:

- Se coloca el catalizador dentro del reactor previamente pesado aproximadamente 0.30 gr.
- Se hace pasar un flujo de 100 ml/min de H₂S y H₂ en una proporción de 25ml/min de H₂S y 75 ml/min de H₂.
- Luego se calienta el reactor hasta 300 °C por 2 h.
- Posteriormente se cierra el paso de H₂S y se deja solo H₂, el cual es necesario para la reacción con el tiofeno.

5.3.- REACCIÓN DE HDS.

Para realizar la reacción se debe seguir el siguiente procedimiento:

- Se debe introducir el catalizador en el reactor, aproximadamente 0.30 gr.
- El reactor se calienta hasta 350 °C aproximadamente.
- Se hace pasar una corriente de H₂, con un flujo de 100 ml/min, el cual pasa por el contenedor de tiofeno que se encuentra en un baño de hielo.
- Luego al comenzar la reacción, se toma una muestra de 2ml, de la salida del reactor con una inyectora de gases a tiempos variables.
- Esta muestra es inyectada a un cromatógrafo, el cual nos indicará los productos de la reacción que están saliendo del reactor, al tiempo de la toma de esa muestra.

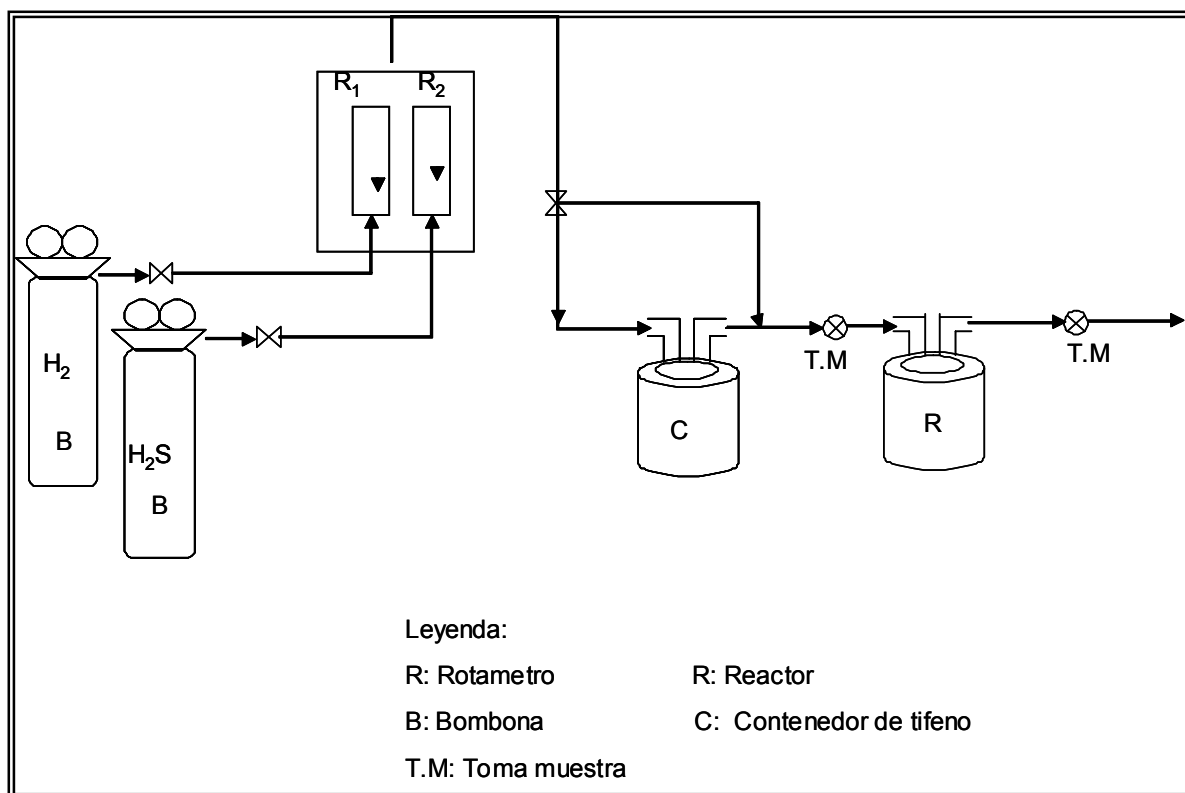


Figura N° 9 Diagrama del equipo para la reacción HDS.

5.4.- REACCIÓN DE HYD y HDN.

Para llevar a cabo la reacción se necesita que dentro del reactor se encuentre el catalizador a analizar, aproximadamente 0.5 gr de este.

- Se hace pasar una corriente de tolueno, el cual pasa por una bomba.
- Se calienta en reactor hasta 350 °C.
- El flujo de tolueno se mezcla con hidrogeno, que va a pasar por el reactor, con un flujo de 60 ml/min de mezcla.
- A la salida del reactor se encuentra una válvula el cual nos permite tomar muestras del producto de la reacción.

- Esta muestra es llevada a un cromatógrafo, en donde se analizarán los productos.

Para el caso de HDN se utiliza un temperatura de 300°C , la mezcla que entra al reactor es hidrogeno y piridina.

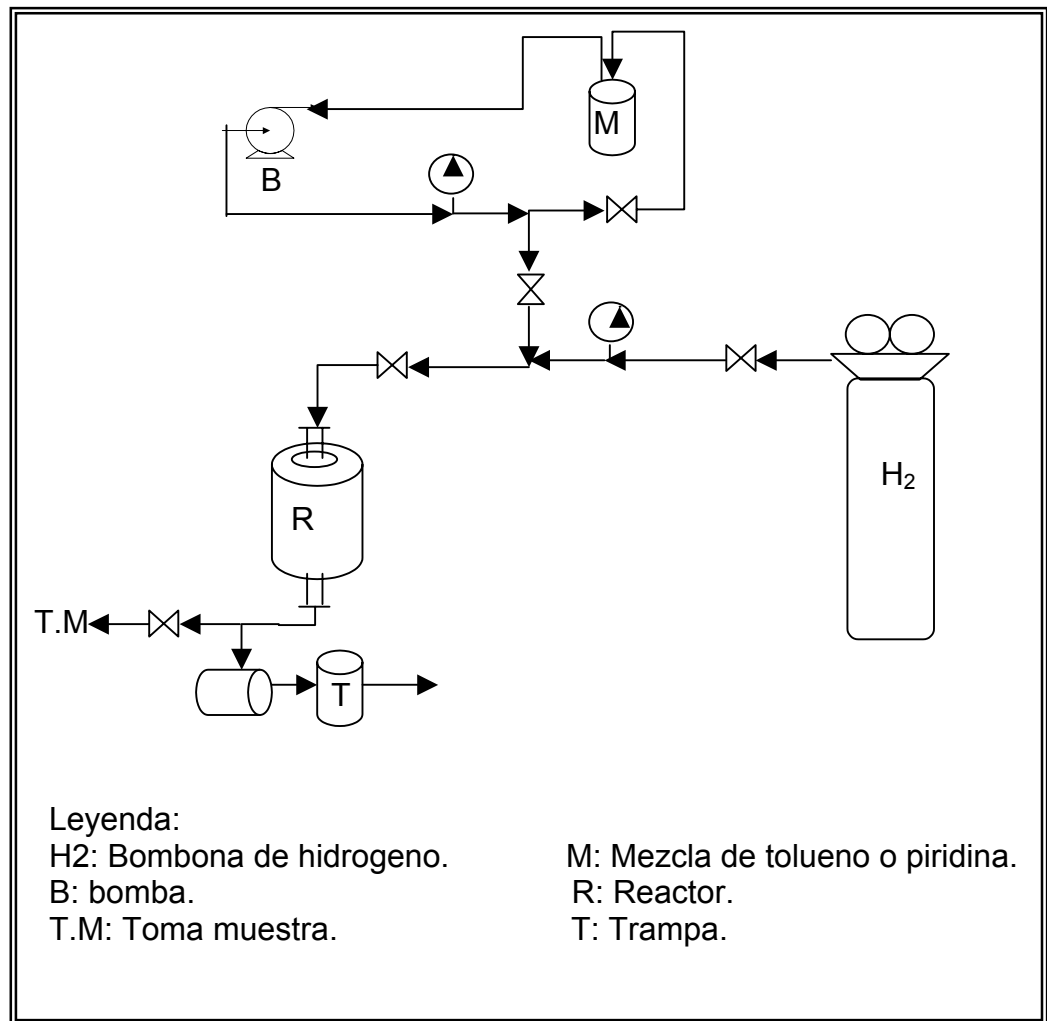


Figura N° 10 Diagrama del equipo para la reacción de HYD,HDN.

5.5.- CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.

Para la caracterización de los catalizadores se utilizaron las siguientes técnicas:

- Difracción de Rayos X:

Una de las técnicas de caracterización más importantes para el estudio de los catalizadores es la Difracción de Rayos X (DRX), realizada en un equipo modelo D8 AVANCE, en el Instituto de Zoología Tropical y Ciencia de la Tierra, Facultad de Ciencias.

- Área Superficial por el Método BET

Un aspecto que es importante resaltar, ya que influye sobre la actividad catalítica, es el área superficial la cual fue obtenida mediante el método de absorción de nitrógeno, en un equipo ASAP 2010 micromeritics ubicado en el Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

- Resonancia Paramagnética Electrónica

Esta técnica nos permite identificar el estado de oxidación que esta presente en nuestro catalizador. Se utilizo un equipo modelo VARIAN 107E, ubicado en la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias.

- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Esta técnica nos permite obtener las energías de enlace correspondientes diferentes catalizadores sintetizados. El equipo utilizado fue el ESCALAB 220I- XL que se encuentra en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

6.- PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En esta sección se presenta el análisis de los resultados obtenidos tanto en la caracterización de los catalizadores sintetizados, así como las reacciones de hidrotratamiento llevadas a cabo.

6.1.-Caracterización de catalizadores.

6.1.1.- Difracción de Rayos X (DRX)

La DRX ofrece información acerca de las fases cristalinas presentes en el catalizador y el grado de cristalinidad de las mismas. El difractograma obtenido por dicho análisis, se presenta en un sistema de coordenadas cartesianas. En el eje de las abscisas se representa la intensidad de la señal que produce el sólido, en función del doble ángulo de incidencia (2θ) de la radiación x (eje coordenadas) sobre la muestra. Estos difractogramas se utilizan como referencia de comparación, debido a que presentan señales (picos) que son características de determinados compuestos sintetizados y analizados con anterioridad. Estas señales son obtenidas de acuerdo al arreglo de los planos atómicos presentados por los componentes del catalizador, en cuanto a su cantidad, grado de cristalinidad y a su arreglo molecular, como se puede observar en las figuras siguientes.

De manera de identificar los cristales sobre la superficie del catalizador, se realizó una comparación entre las señales obtenidas experimentalmente con las señales ya reportadas en la base de datos del equipo de DRX, se selecciona un compuesto reportado en la base de datos que presente la mayor similitud y coincidencia de los valores de 2θ obtenidos experimentalmente, luego de finalizado el procedimiento se obtuvo la estructura analizada.

En la tabla 4 se presentan las fases encontradas para todos los catalizadores mediante el método explicado anteriormente.

Las fases obtenidas se deben al método de preparación de los catalizadores, para todos los casos se parte de la sal de monovanadato de amonio (NH_4VO_3). El objeto es intercambiar el oxígeno por C, N o S. Obviamente la preparación del sulfuro es más eficiente por precipitación en medio homogéneo y una sulfuración subsiguiente, lo cual evita la formación de fases oxidadas. Esto no ocurre en la preparación carburante o nitrante, en parte porque estos se hacen por reacción sólido-gas.

Tabla N° 4. Fases presentes en los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Fases encontradas	
VC	○ V ₂ O ₃	△ V ₄ C ₃
VN	◇ V ₂ O ₃	□ VN
VS	-	V ₃ S ₄

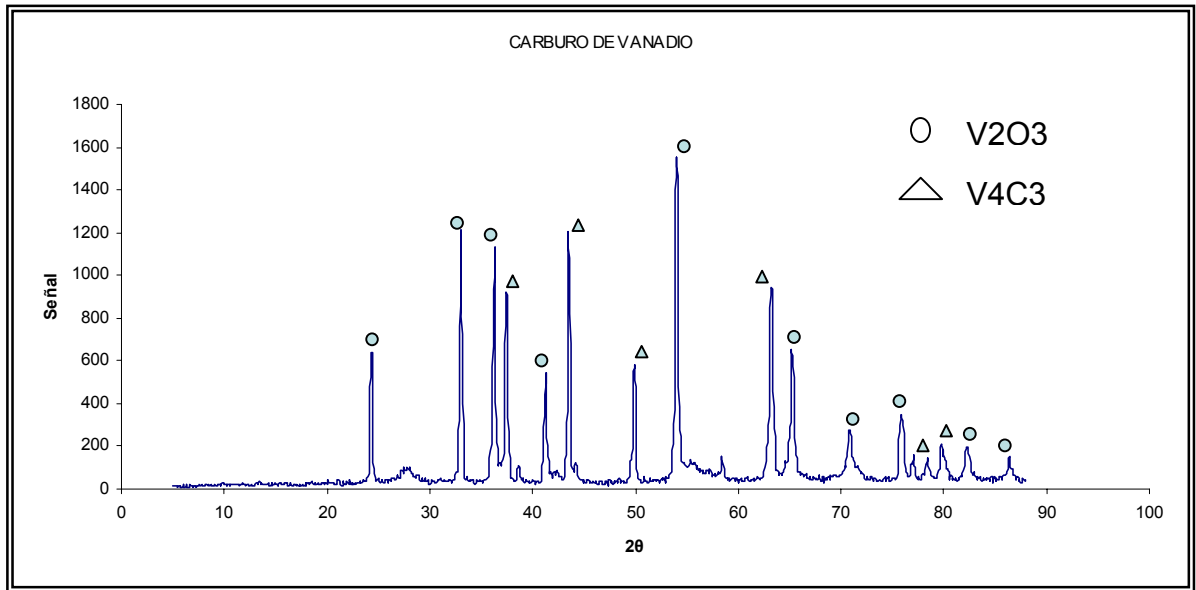


Figura N° 11 Difractograma del catalizador de carburo de vanadio.

En la figura N°11 se presenta el difractograma obtenido para el catalizador de carburo de vanadio, en este se observan señales agudas indicativas de un alto grado de cristalinidad, y señales que evidencian la presencia del carburo y también del óxidos de vanadio en el catalizador.

El difractograma correspondiente al catalizador másico de nitruro de vanadio (figura 12), presenta señales agudas con buena cristalinidad, así como señales a valores de 2θ que corresponden a patrones de óxidos de vanadio. Las señales obtenidas para ambos catalizadores coinciden con las ya reportadas por Ramanthen y Oyama [72] para este tipo de catalizadores.

Al analizar el difractograma del sulfuro de vanadio (figura N°13), se puede verificar que posee varias señales anchas y de baja intensidad, para este sólido no se determinó la presencia de señales características de los óxidos de vanadio.

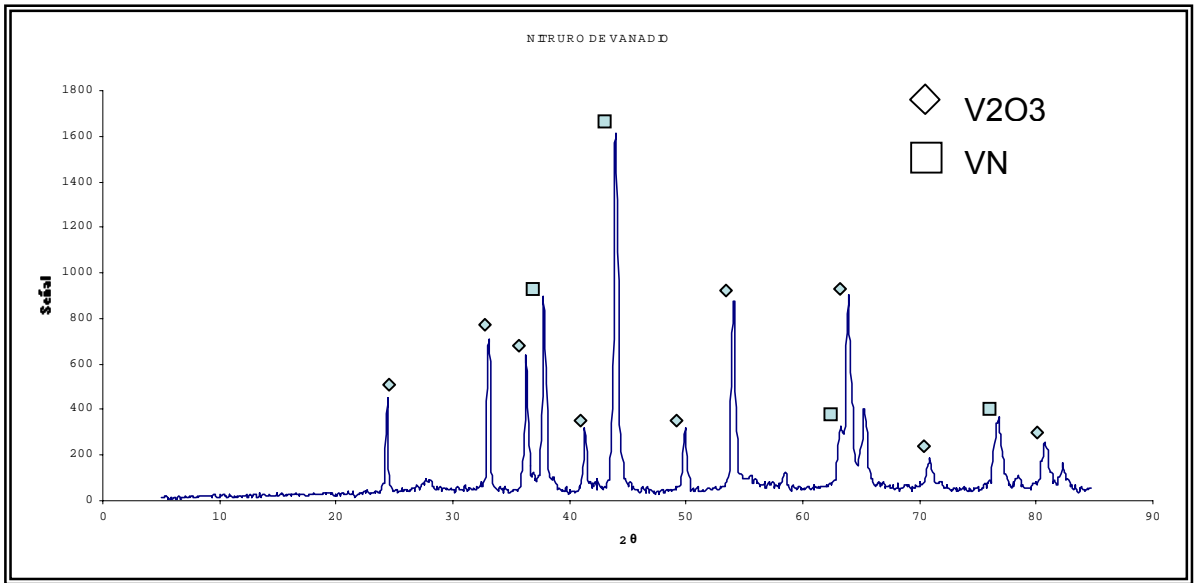


Figura N° 12 Difractograma del catalizador nitruro de vanadio

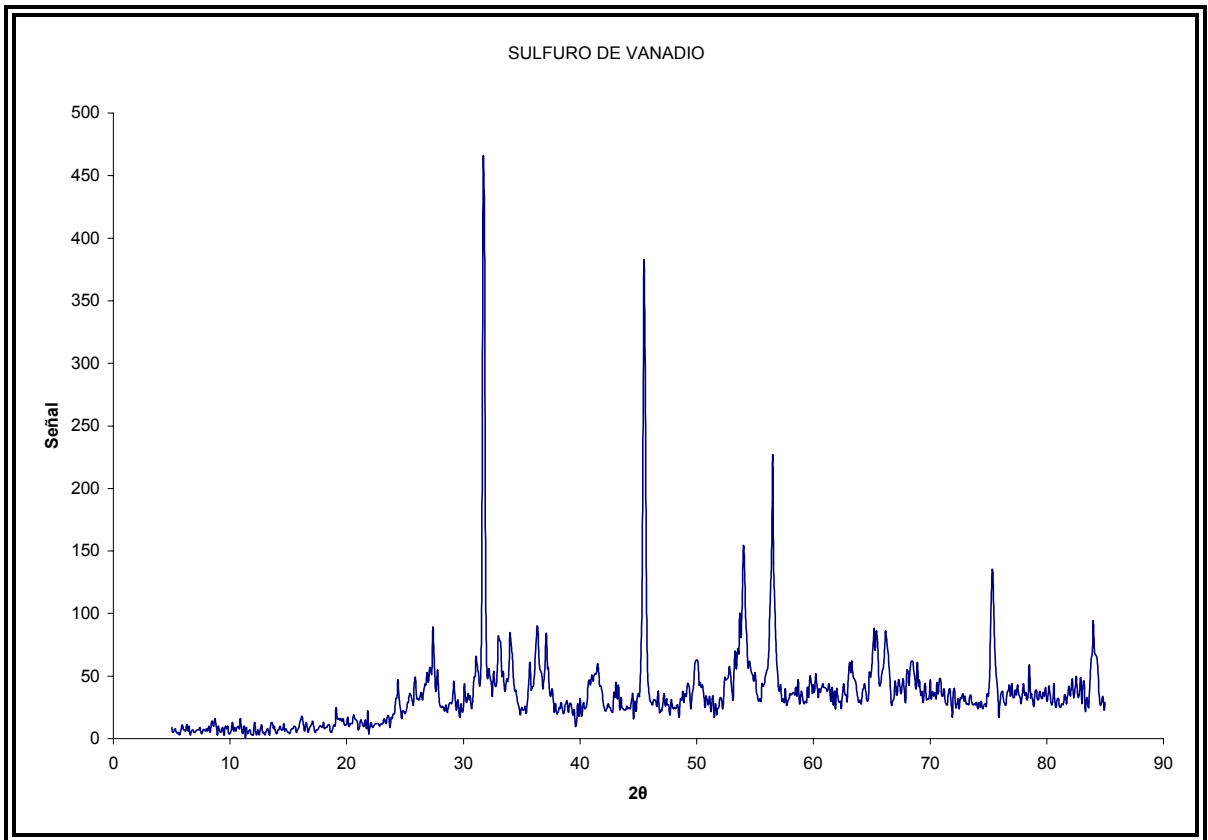


Figura N° 13 Difractograma del catalizador sulfuro de vanadio

Se obtiene este tipo de fases debido al método de preparación de los catalizadores, para todos los casos se parte de la sal de monovanadato de amonio (NH_4VO_3). Para los catalizadores VC y VN se evidencia una fase de óxidos ya que en este método de preparación no se hace vacío perfecto, esto quiere decir que cuando se sintetizan estos dos catalizadores, en presencia de aire, aparece la fase oxidada tanto para el VC como para el VN. En cuanto al VS la preparación se realiza en medio acuoso, por lo cual tiende a formarse una sola fase ya que el oxígeno del aire no tiene posibilidad de formar el óxido.

Para verificar los resultados obtenidos, se compararon las señales alcanzadas en el patrón de difracción de rayos x de los sólidos sintetizados con las obtenidas por Ramanthan y Oyama [72], los cuales presentaron mejores señales, sin la presencia de impurezas u óxidos presentes en la superficie del catalizador, cabe destacar que dichos investigadores parten de otra sal para la síntesis y otras condiciones de trabajo, como se puede observar en la figura N°14, se presentan señales indicando la presencia de una sola fase cristalina.

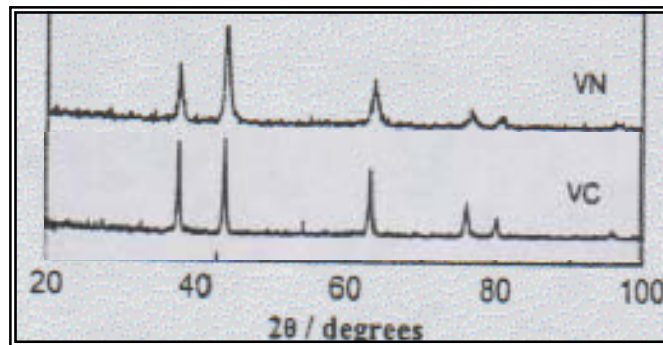


Figura N° 14 Difractograma de los catalizadores carburo y nitruro de vanadio obtenidos por Ramanthan y Oyama [72].

6.1.2.- Área Superficial por el Método BET

Una propiedad que es importante resaltar, ya que influye sobre la actividad catalítica, es el área superficial la cual fue obtenida mediante el método de adsorción de nitrógeno.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las áreas superficiales para cada uno de los catalizadores sintetizados.

Tabla N° 5. Área Superficial de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Area (m ² /gr)
VC	14
VN	53
VS	44

Como es de observarse en la tabla anterior las áreas de los catalizadores son relativamente pequeñas, debido a que estos no son soportados, un soporte de alta porosidad haría posible que estos alcanzaran una mayor área. Los resultados obtenidos por Ramanthan y Oyama [72] en relación al área superficial para VC (20 m²/gr) y VN (60m²/gr) son ligeramente superiores a los encontrados en este trabajo. Sin embargo debe destacarse que en ambos estudios el área superficial es mayor para el VN con respecto al VC.

En general, las muestras más cristalinas tienen menor área, debido a que los cristales se encuentran bien formados, y no presentan una porosidad significativa. Mientras más amorfas, presentan huecos o espacios en su estructura, y por lo tanto poseen una mayor superficie específica.

6.1.3.- Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

La técnica de RPE, se representa en un sistema de coordenadas cartesiano, en el eje de las ordenadas, se representa el campo magnético, en el eje de la abscisa nos indica la intensidad de la señal. En la figura N°15 se presenta la señal del vanadio para los tres sólidos catalíticos, en las tres curvas se observa una señal con un valor de $g = 1.924$, este valor puede ser atribuido a especies V^{+3} y/o V^{+4} , para ambos casos los valores de g difieren en 0.1, rango que se encuentra dentro del error experimental del equipo. Para el caso de VC tanto especies de V_2O_3 como V_4C_3 , observadas por DRX, estarían compuestas por especies de V^{+3} . Para el caso de VN el valor de g en la señal de RPE correspondería a especies de V^{+3} tanto por la presencia de V_2O_3 como por la presencia de VN.

Sin embargo para el sólido de sulfuro de vanadio VS la señal que se observa pudiera ser atribuida a especies de V^{+4} debido a la ausencia de V_2O_3 .

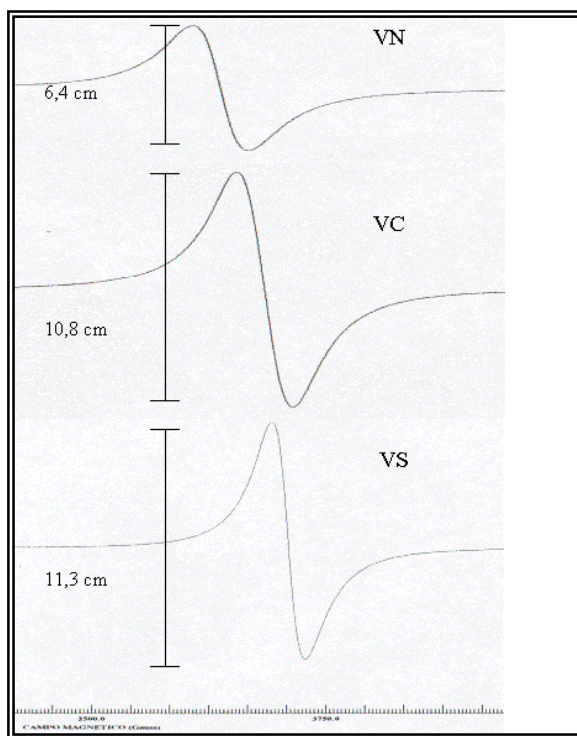


Figura N° 15 Resultado de RPE de los catalizadores sintetizados.

6.1.4.- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El estudio por XPS, permite conocer la composición química relativa y el entorno químico superficial de los elementos presentes, y al mismo tiempo conocer su estado de oxidación. Se observó en general una superficie oxidada por efecto del contacto con el aire. Cabe destacar, que los catalizadores no fueron protegidos de la oxidación atmosférica previo al análisis de XPS. En las figuras N° 16-18 se muestran las graficas correspondientes a los catalizadores VC, VN, VS, respectivamente. En la tabla N°6 se resume la información obtenida de las graficas, presentando el catalizador, la especie en estudio (O1s, C1s, V2p 3/2, S2p 3/2) y la energía de enlace.

En las figuras 16-18 (a) de las señales de XPS, podemos destacar que en todos los casos existe la especie de O1s que se encuentra en el rango de 525 -529 eV, este rango corresponde al óxido de vanadio el cual se encuentra reportado en la base de datos del instrumento [73] a 529 eV, en este caso se evidencia que hay presencia de oxido para el VC ya que se encuentra cercano a este valor.

En las figuras 16-18 (b) se reporta el C1s, esta señal se encuentra en el rango de 284 - 289 eV, en este caso las señales se deben a la presencia de hidrocarburos adsorbidos del medio ambiente, incluso de la cámara de análisis. Adicionalmente, en el caso del sulfuro están presentes señales atribuibles a de CO₂ (≈288,5 eV) proveniente del aire. La señal correspondiente al carbono del carburo de vanadio debería aparecer a 283,3 eV para así garantizar la formación del carburo pero no se observa, a esto se puede inferir que el componente del carburo se encuentra enmascarado por la contaminación.

De acuerdo con la energía de enlace del vanadio V2p_{3/2} (figuras 16-18(c)), los valores se encuentran en una rango de 511- 515 eV, los cuales se aproximan a los valores reportados en la base de datos [73]. El estado de oxidación (V⁺³) correspondería a una energía de 515,6 eV, lo que confirma que existe tal fase en el

caso del carburo de vanadio. Por la presencia de una señal adicional para el caso de VN y VS, se puede inferir que podría existir mas de un estado de oxidación para en vanadio.

En el caso de N1s y S2p_{3/2} correspondiente a las figuras 17-18 (d) respectivamente, se muestran señales de N1s a 396,73 eV, siendo el valor reportado es 397,7eV, se puede decir que la grafica se encuentra ligeramente desplazada. Pero corresponde a lo esperado para compuestos de tipo nitruro. Para el caso de S2p_{3/2} se encuentra a una energía de enlace de 160,9 y 166,9 eV, por tanto coincide la primera señal con el sulfuro y la segunda prodia corresponder a un sulfato de azufre de tipo SO⁴⁼. El valor correspondiente al sulfuro es de 160eV.

Tabla N° 6 Presentación de los datos obtenidos por XPS.

Catalizador	Especie	Señal (eV) Experimental	Señal (eV) Base datos	Figura
VC	O1s	528,86	529,6	16 (a)
VN	O1s	525,0	-	17 (a)
VS	O1s	527,6	-	18 (a)

Catalizador	Especie	Señal (eV) Experimental	Señal (eV) Base datos	Figura
VC	C1s	283,29	284,75	16 (b)
VN	C1s	284,76	284,75	17 (b)
VS	C1s	285,1 288,6	285,3 288,6	18 (b)

Catalizador	Especie	Señal (eV) Experimental	Señal (eV) Base datos	Figura
VC	V 2p 3/2	515,4	512,6 515,3	16 (c)
VN	V 2p 3/2	510,67 511,30	514,1 515,6	17 (c)
VS	V 2p 3/2	514,5 515,3	512,6 513,7	18 (c)

Catalizador	Especie	Señal (eV) Experimental	Figura
VN	N1s	396,73	17 (d)
VS	S 2p 3/2	160,85 166,9	18 (d)

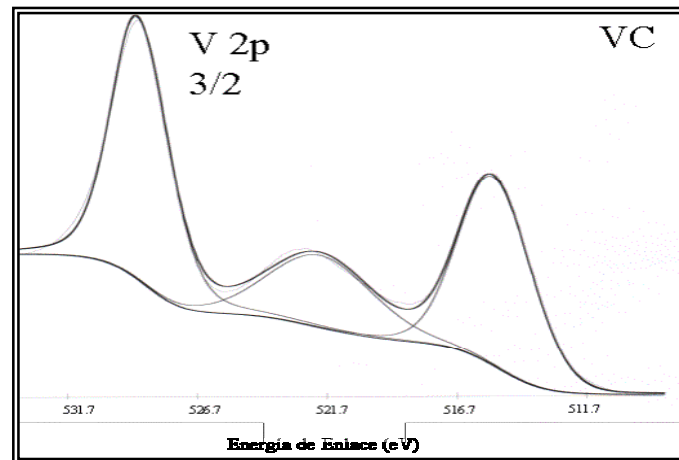
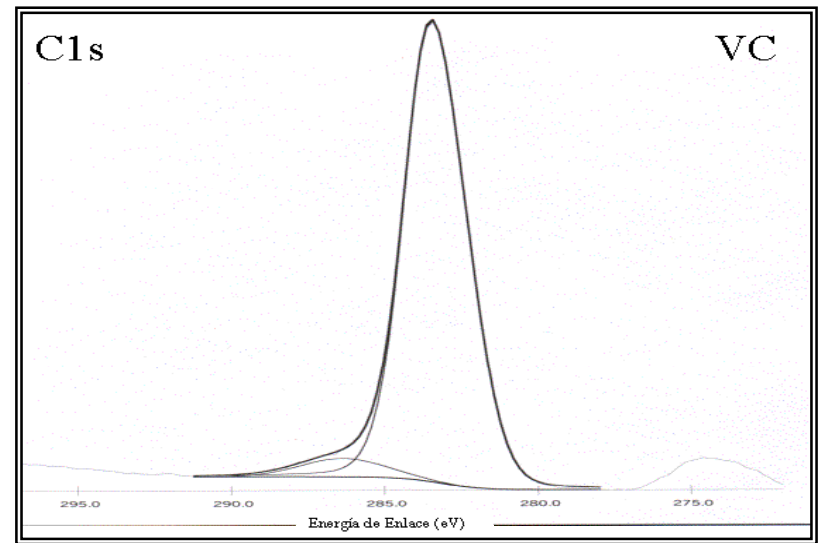
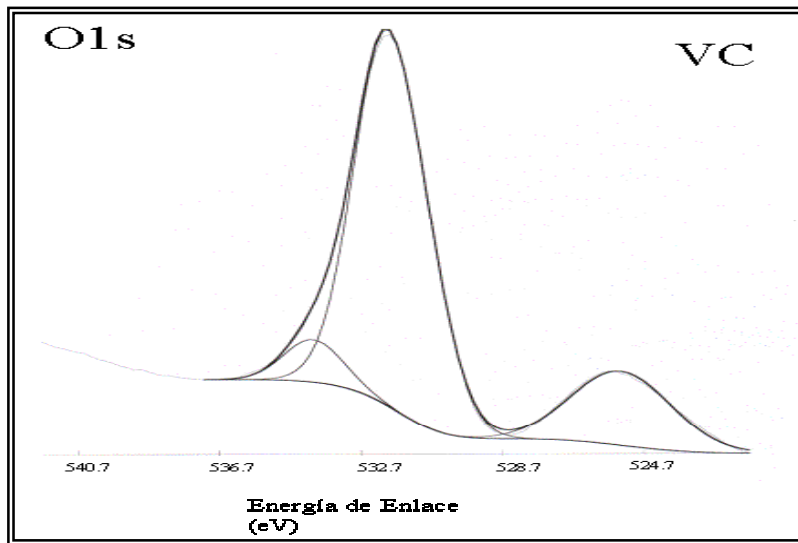


Figura N° 16 XPS para el catalizador VC

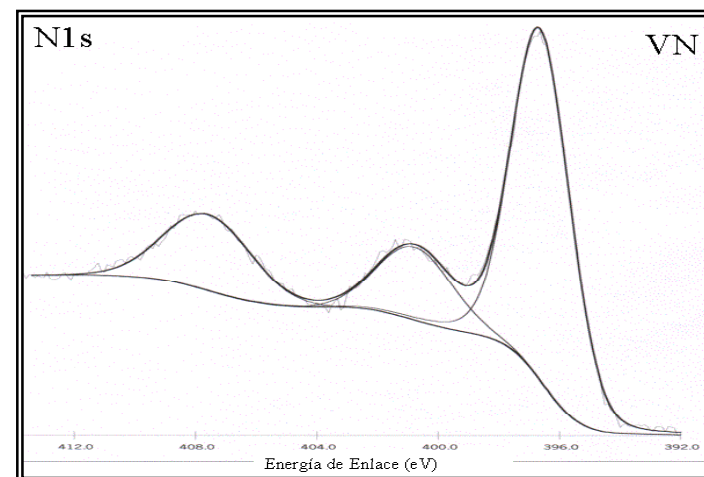
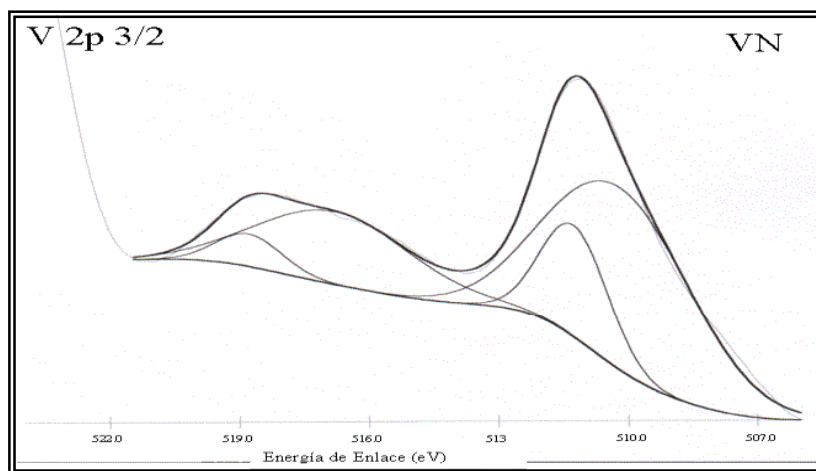
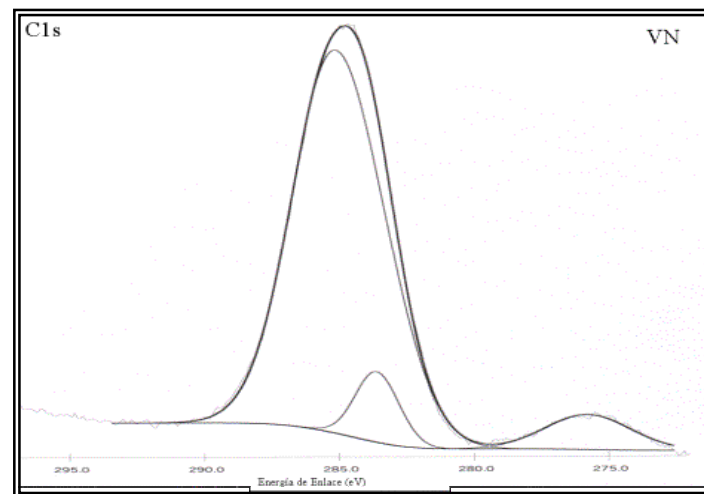
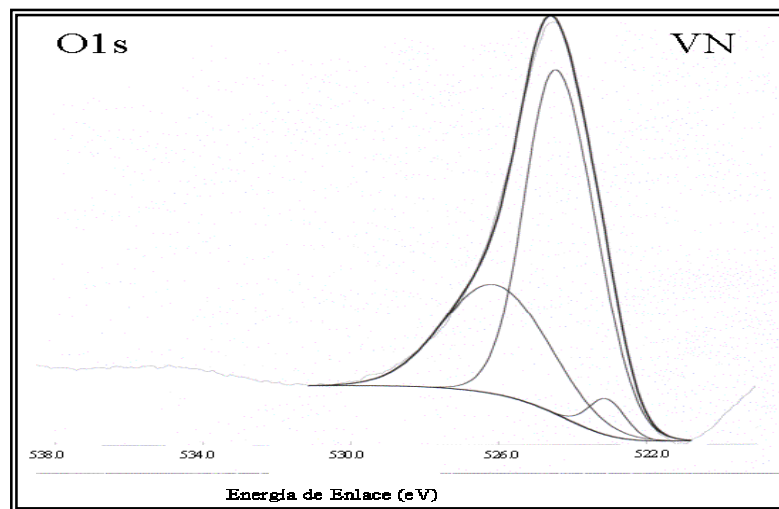


Figura N° 17 XPS para el catalizador VN

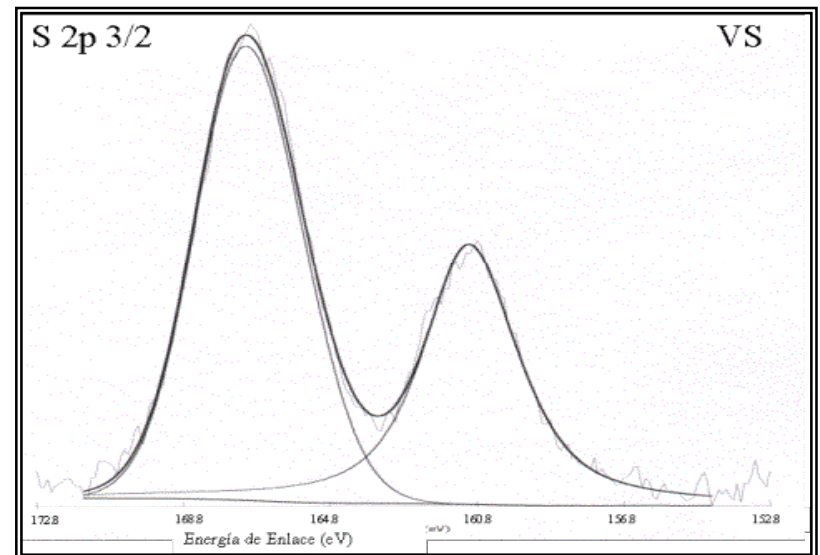
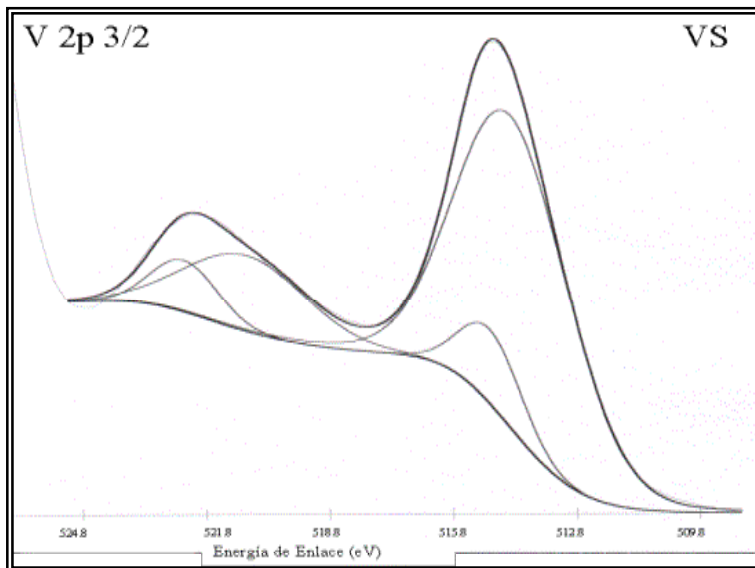
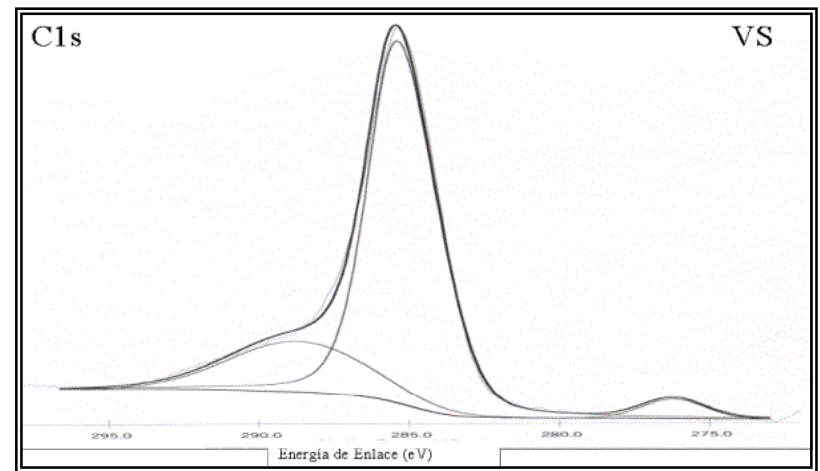
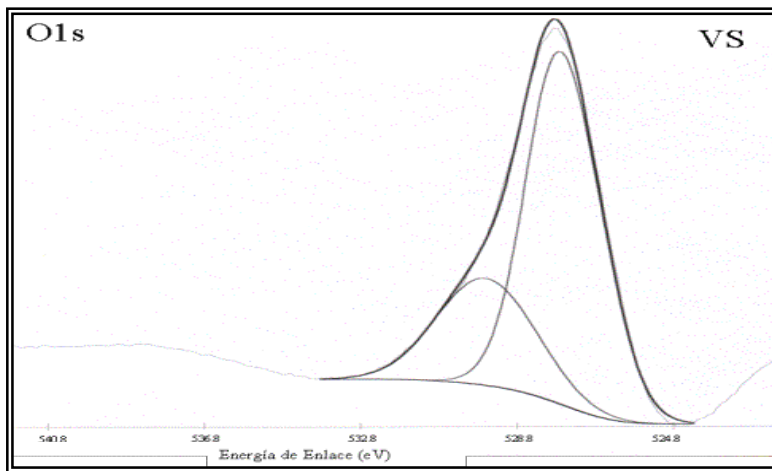


Figura N° 18 XPS para el catalizador VS

6.2.-Reacciones de Hidrotratamiento

Estas reacciones fueron realizadas en la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela [HID,HDN] y en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) [HDS].

Para la identificación y cuantificación de los productos de las reacciones, se utilizó un cromatógrafo de gases para la reacción de HDS, y un cromatógrafo de gases con detector de masa para las reacciones de HID, HDN. Estas dos técnicas nos permiten obtener valores en porcentaje para observar que tan activos son los catalizadores sintetizados. Para cada una de estas reacciones se utilizaron flujos de 100 ml/min de mezclas respectivamente tiofeno (HDS), tolueno (HID), piridina (HDN) con hidrógeno y una cantidad de catalizador de 0,5 gr. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras N° 19- 21.

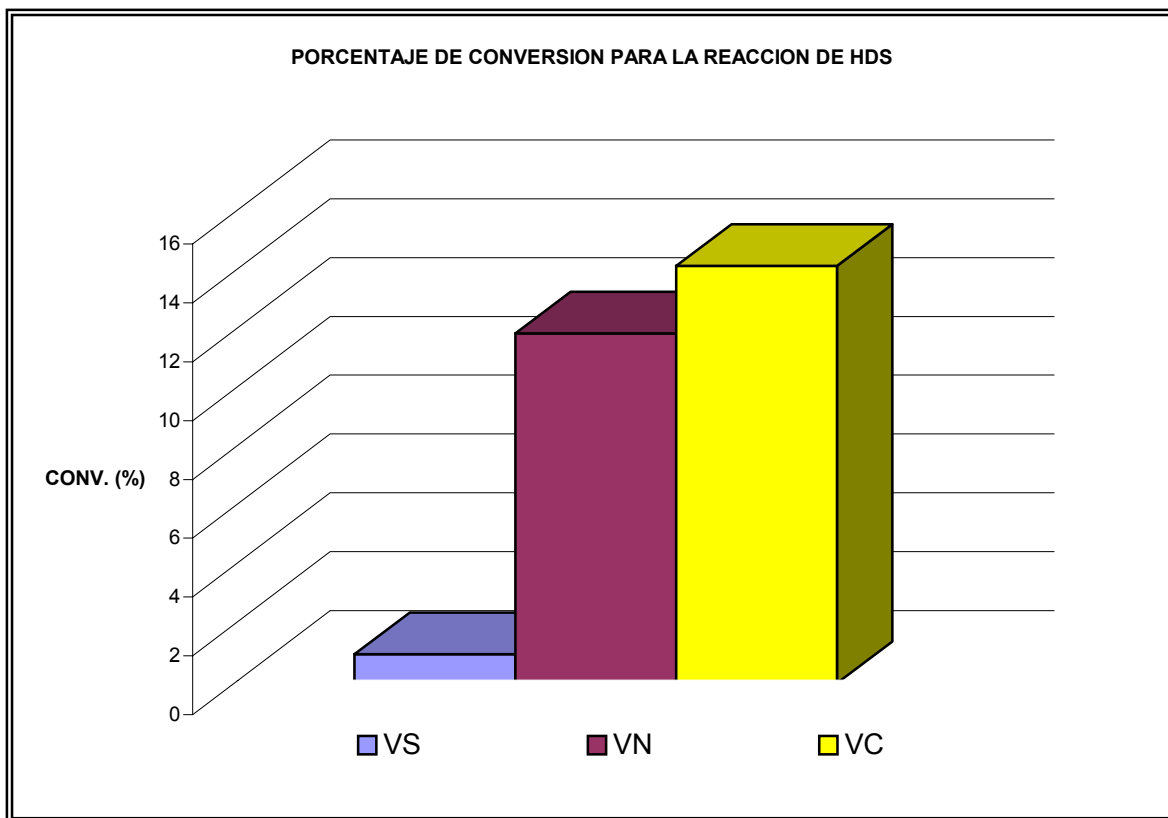


Figura N° 19 Porcentaje de conversión para HDS.

Se puede observar que para la reacción de hidrodesulfuración el catalizador más activo es el carburo de vanadio (VC) con una conversión del 14,2% seguidamente el nitruro con un 11,9 %. En comparación con el VS estos catalizadores son mucho más activos, debido a la incorporación de carbono o nitrógeno en la red cristalina del catalizador.

La baja actividad para HDS de los carburos y nitruros podría deberse a la absorción competitiva de los compuestos más básicos del tiofeno sobre los sitios disponibles.

Para la reacción de hidrogenación de tolueno se observa una elevada conversión para el VC y VS, esto se debe a la presencia de una mayor cantidad de

sitios activos para esta reacción en estos sólidos. Es importante destacar que la reacción de HID se lleva a cabo a través de una sola vía, siendo necesario para esto un solo tipo de sitio activo. La baja conversión en HID para el VN puede ser atribuida a especies no aptas para esta reacción o simplemente que el nitruro sea intrínsecamente menos activo que el carburo para esta reacción.

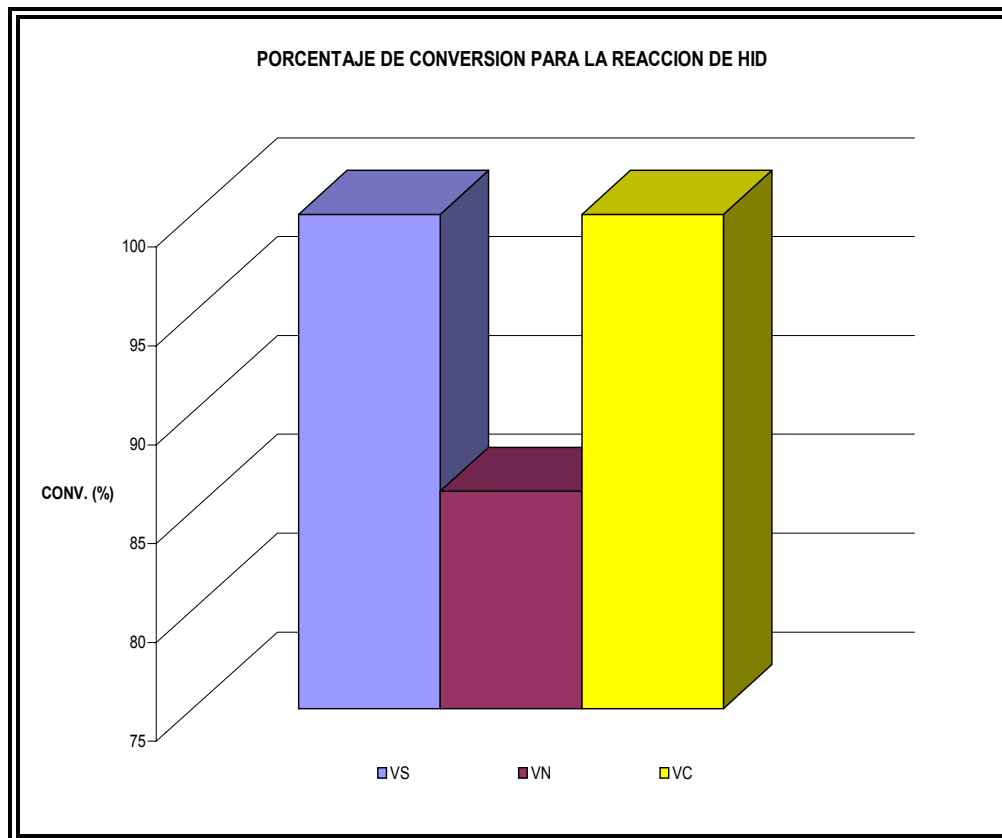


Figura N° 20 Porcentaje de conversión para HID.

Para el caso de hidrogenación (figura N°21), se tiene como resultado que el catalizador de carburo de vanadio presenta el mayor porcentaje de conversión en comparación con los catalizadores de nitruros y sulfuros, en este caso, igual que el anterior el sulfuro de vanadio presenta un conversión superior al nitruro de vanadio.

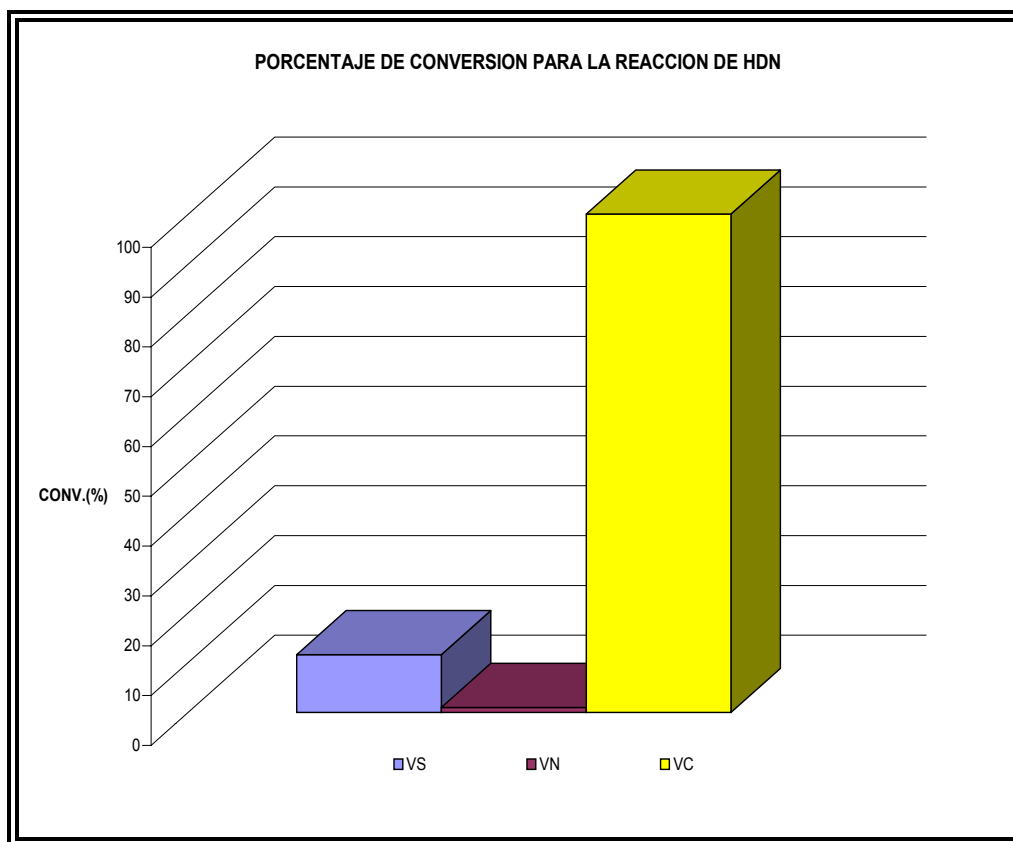


Figura N° 21 Porcentaje de conversión para HDN.

Se puede inferir que debido a la fuerte energías de enlace de los metales de transición como en nuestro caso vanadio implica una mayor absorción, pero también es probable que ocurra, es que en los sitios sobre la superficie son ocupados con anterioridad en este caso por C u O.

7.- CONCLUSIONES.

- Se evidenció por medio de la técnica difracción de rayos x, la presencia de carburo y nitruro de vanadio en los catalizadores sintetizados, demostrando la formación de esos compuestos.
- El área superficial del carburo es la menor por la mayor temperatura de síntesis.
- El resultado de resonancia paramagnética electrónica demostró la presencia del vanadio +4 o +3, para todos los catalizadores, teniendo mayor intensidad el sulfuro de vanadio debido al paramagnetismo del azufre.
- El catalizador carburo de vanadio mostró la mejor conversión en las reacciones de HDS, HID, HDN, seguido por VS en HDI, HDN, y finalmente VN.

8.- RECOMENDACIONES.

- Hacer una nueva serie de catalizadores, cambiando el método de preparación o con la incorporación de un promotor.

- Utilizar otros métodos de análisis para complementar RPE y XPS.

- Someter a los catalizadores, a un estudio en una planta piloto que opere en condiciones reales, para evaluar su factibilidad y comportamiento en los procesos.

9.- BIBLIOGRAFÍA.

1. Speight J. G.. The desulfurization of Heavy Oils and Residua, Marcel Dekker, New York, (1981).
2. Dickie J. P. y Yen T. F., Anal. Chem., 39 (1967) 1847.
3. Stanislaus A. y Cooper B. H., Catal. Rev.-Sci. Eng 36 (1994) 75.
4. Shulz H. y Rahman N. M., Proc. 10th Int. Congr. Catal., Guzzi L. Edit. Elsevier, Amsterdam, p. 585 (1992).
5. Gates B. C., Katzer J. R. y Shuit G. C. A., Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill, New York, Cap. 5. (1979).
6. Massoth F.E.y Muralidhar G., Proc. 4th Int. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum, Barry H. F. y P. C. H. Mitchell Edits. Climax Molybdenum Company Ltd. p. 343. (1982).
7. Zdrzil M. y Kraus M., Studies in Surface Science and Catalysts, Cervený L. Edit. Elsevier, Amsterdam, Vol. 27, p. 257 (1986).
8. Zdrzil M., Ctal. Today, 3 (1988) 269.
9. Girgis M. J. y Gates B.C., Ind. Eng. Chem. Res., 30 (1991) 2021.
10. Starsev A. N., Proc. 10th Int. Congr. Catal., Guzzi L. Edit. Elsevier, Amsterdam, p. 108. (1992).
11. Nag N. K., Sapre A. V., Broderick D. H. y Gates B. C., J. Catal., 57 (1979) 509.
12. Kilanowski D. R., Teeuiven H., de Beer V. H. J., Gates B. C., Schuit G. C. A. y Kwart H., J. Catal., 55 (1978) 129.
13. Owens P. J. y Amberg C. H., Adv. Chem. Series 33 (1961) 181.

- 14.Hargreaves A. E. y Ross J. R. H., *J. Catal.*, 56 (1979) 363.
- 15.McCarthy K. F. y Schrader G. L., *J. Catal.*, 103 (1987) 261.
- 16.Furimsky E. y Amberg C. H., *Canad. J. Chem.* 54 (1976) 1507.
- 17.Startsev A. S., Bumirstrov V. A., y Yermakov Yu. I., *Appl. Catal.*, 45 (1988) 191.
- 18.Blake M. R., Eyre M., Moyes R. B. y Wells P. B., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 90 (1981) 1293.
- 19.Daly F. P., *J. Catal.*, 51 (1978) 221.
- 20.Devanneaux J. y Maurin J., *J. Catal.*, 80 (1983) 491.
- 21.Ruette F. y Ludeña E. V., *J. Catal.*, 67 (1981) 266.
- 22.Schulz H. y Do D-V., *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93 (1984) 645.
- 23.Houalla M., Nag N. K., Sapre A. V., Broderick D. H. y Gates B. C., *AIChE*, 24 (1978) 1015.
24. Nagai M. y Kabe T., *J. Japan Petrol. Inst.*, 23 (1980) 82.
- 25.Houalla M., Broderick D., de Beer V. H. J., Gates B. C. y Kwart H., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Prepr.*, 22 (1977) 941.
- 26.Sapre A. V., Broderick D. H., Frankel D., Gates B. C. y Nag N. K., *AIChE* 26 (1980) 690.
- 27.Singhal G. H., Espino R. L. y Sobel J. E., *J. Catal.*, 67 (1981) 446.
- 28.Pokorný P. y Zdrzil M., *Collection Czechoslovak Chem. Comm.*, 46 (1981) 2185.
- 29.Duben A. J., *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 348.
- 30.Smith G. V., Hincley C. C. y Behbahany F., *J. Catal.*, 30 (1973) 218.

31. Blake M. R., Eyre M., Moyes R. B. y Wells P. B., Proc. 7th Int. Cong. Catal, Amsterdam, Parte A, p. 591.
32. Zdražil M. y Sedláček J., Collect. Czech. Commun., 42 (1977) 3133.
33. Desikan P. y Amberg C. H., Can. J. Chem., 42 (1964) 843.
34. Satterfield C. M., Modell M. y Mayer J. F., AIChE., 21 (1975) 1100.
35. Uchytíl J., Jakubicková E. y Kraus M., J. Catal., 64 (1980) 143.
36. Sapre A. V. y Gates B. C., Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev., 20 (1981) 68.
37. Nag N. K., Appl. Catal., 10 (1984) 53.
38. Shabtai J., Nag N. K. y Massoth F. E., Proc. 9th Int. Congr. Catal., 1 (1989) 1.
39. Ledoux M. J., catalysis, A specialist Report, Royal Society of Chemistry, Burlington House, Londres 7 (1986) 131.
40. Ho T. C., Catal. Rev.-Sci. Eng., 30 (1988) 117.
41. Moreau C. y Geneste P., Theoretical aspects of heterogeneous catalysis, Van Nostrand Reinhold catalysis series, p. 256.
42. Perot G., Catal. Today, 10 (1991) 447.
43. Finiels A., Geneste P., Moulinas C. y Olivé J. L., Appl. Catal., 22 (1986) 257.
44. Schulz H., Schon M. y Rahman N. M., Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 27, "Catalytic Hydrogenation, a Modern Approach", Cervený L., Elsevier, Amsterdam, p. 204.
45. Geneste P., Moulinas C. y Olivé J. L., J. Catal., 105 (1987) 254.
46. Shih S. R., Katzer J. R., Kwart H. y Stiles A. B., Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prepr., 22 (1977) 919.

47. Cocchetto J. F. y Satterfield C. N., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 15 (1976) 272.
48. Stern E. W., *J. Catal.*, 57 (1979) 390.
49. McIlvried H. G., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 10 (1971) 125.
50. Moreau C., Bekakra L., Olive J. -L. y Geneste P., *Proc. 9th Int. Congr. Catal.*, p. 58.
51. Odebunmi E. O. y Ollis D. F., *J. Catal.*, 80 (1983) 76.
52. Bandy B. J., Lloyd D. R. y Richardson N. V., *Surf. Sci.*, 89 (1979) 344.
53. Kishi K. e Ikeda S., *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 2559.
54. Calf G. E., Garnett J. L. y Pickles V. A., *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 961.
55. Fransen T., van der Meer O. y Mars P., *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 2103.
56. Ledoux M. J., Pugues P. E. y Maire G., *J. Catal.*, 76 (1982) 285.
57. Mario Magareli C., Trabajo Especial de grado, Universidad Central de Venezuela (2000).
58. Daniel Reyes., Trabajo Especial de grado Instituto Venezolano de Investigaciones (2002).
59. Susana Lobos, Tesis Doctoral, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (2002).
60. Toth L. E., *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press: New York, 1971.
61. Oyama S. T. y Haller G. L., *Catálisis (Londres)* 5 (1981) 333.
62. Volpe L. y Boudart M., *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 4874.

63. Saito M. y Anderson R. B., *J. Catal.*, 63 (1980) 438.
64. Ranhotra G. S., Bell A. T. y Reimer J. A., *J. Catal.*, 108 (1987) 40.
65. Ranhotra G. S., Haddix G. W., Bell A. T. y Reimer J. A., *J. Catal.*, 108 (1987) 24.
66. Kharlamov A. I., Kirillova N. V., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 14 (1980) 141.
67. Schlatter J. C., Oyama S. T., Metcalf J. E., Lambert J. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 1648.
68. Markel E. J., Van Zee J. W., *J. Catal.*, 126 (1990) 643.
69. Abe H. y Bell A. T., *Catal. Lett.*, 18 (1993) 1.
70. Nagai M. y Miyao T., *Catal. Lett.*, 15 (1992) 105.
71. Nagai M., Miyao T. y Tuboi T., *Catal. Lett.*, 18 (1993) 9.
72. Ramanathan S., Oyama S. T., *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 16365.
73. WWW.lasurface.com