

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS Y/O
NITRUROS MÁSICOS DE VANADIO OBTENIDOS POR
DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE POLIOXOVANADATOS**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por las Brs. Hernández H., Arlene P.
Janzen V., Lizza B.
Para optar al título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS Y/O
NITRUROS MÁSICOS DE VANADIO OBTENIDOS POR
DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE POLIOXOVANADATOS**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Carolina Pfaff

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por las Brs. Hernández H., Arlene P.
Janzen V., Lizza B.
Para optar al título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

Caracas, Noviembre 2008

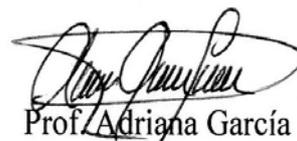
Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por las Bachilleres Arlene Hernández y Lizza Janzen titulado:

Síntesis y caracterización de carburos y/o nitruros máxicos de vanadio obtenidos por descomposición térmica de polioxovanadatos

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 las autoras, lo declaran APROBADO.



Dr. Joaquin Brito
Jurado



Prof. Adriana García
Jurado



Prof. Carolina Pfaff
Tutora

¶ nuestros padres:
Miriam y Juan José.
¶ Aida y Efrén.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras quisieran expresar su agradecimiento a todas aquellas personas sin las cuales no hubiese sido posible la realización de este proyecto.

A Dios, por permitir que todo en nuestro universo esté en armonía perfecta y orden divino.

A nuestra querida UCV, por ser nuestro segundo hogar en donde se nos dieron alas para soñar y se nos ayudó a ser mejores cada día.

A nuestras familias, por llevarnos de la mano en los momentos difíciles, por creer en nosotras, darnos las herramientas para alcanzar el éxito y sobre todo por impregnar de luz nuestras vidas con su mera existencia.

A la profesora Pfaff, por ser excelente tutora y amiga, por esmerarse en impartir su conocimiento y demostrarnos que nada es difícil.

A Elvimar y al Dr. Paulino, por asistirnos en la realización de las reacciones de HDS, sin las cuales este proyecto no hubiese sido culminado en este momento.

Al Dr. Brito, a Yraida, a la Sra. Mary, a Elaine, al Sr. Alberto, al Sr. Carlos, a Minela e Iliana por permitirnos trabajar en el laboratorio de fisicoquímica de superficies del IVIC, hacer de nuestra estadía allí lo más agradable posible y brindarnos siempre su ayuda, tanto con los experimentos como con la caracterización de los sólidos.

A Yari, por ser apoyo y pilar fundamental que con su manera de ser llena de alegría cada uno de los senderos que hoy nos traen hasta acá, en fin, por ser la mejor ami de todas las amis de todo el mundo.

A los muchachos, Andru, Alb, Migue, Luis A., Kelly y Nora, excelentes amistades que nacieron en la escuela de Ingeniería Química. Gracias por hacernos reír y por haber contribuido con su granito de arena a que llegáramos hasta aquí.

Gracias a todos.

A cada una de las autoras le gustaría expresar su agradecimiento a algunas otras personas, individualmente.

A Aida y Efrén, mis papás, que sentaron precedente y me mostraron de dónde debía partir, dándome todo lo que pude necesitar y lo que no, por inculcarme perseverancia y heredarme su gran inteligencia.

A Vette, Oraldo y Enma, por convertirse en mi segunda madre y mis primeros hijos, de los cuales siempre tuve y tendré una sonrisa, un abrazo o una palabra de aliento que me ayuda a seguir adelante. Sobre todo a ti hermana, por enseñarme que el amor y el trabajo duro lo pueden todo.

A Kike, Luzma y Marlito, por hacer crecer la familia y hacer que cada día esté más unida, aunque no lo crean, eso contribuyó muchísimo a este trabajo.

A mi gran Arle, super diferencial de persona que tiene un corazón gigantesco, que tuvo paciencia durante toda esta experiencia, y me mostró cuan invaluable es la amistad. Gracias por ser una gran compañera de tesis, de laboratorio, de planes de confianza apestosa, ¡te quiero mucho!

A los muchachos que me acompañaron durante toda la carrera, en la cancha, en los pasillos, en los congresos y en la parroquia, que hicieron de mi un gran ser humano y un mañana, un gran ingeniero: Andre, Tini, Oscar, Alberto, Make, Marquitos, Al Du, Armando... Los amo con locura.

A aquellos que me regalaron un poquito de su conocimiento en clases y se convirtieron en grandes amistades: Flavio, Nora, Lianet, Nuria e Indira.

A Athina, por entender sin juzgar, por estar y escuchar.

Al negro y al catire, por hacer este sueño posible.

De último pero no menos importante, a K, por ayudarme a tener siempre los pies sobre la tierra y a recordar siempre lo bueno, por ser incondicional y detallista, por no permitir que las estrellas sean de cartón, por existir. (Te eso...)

Lizz.

A mis padres Miriam y Juan José, quienes son mi fortaleza, mi mayor inspiración. Gracias padres, por nunca dejarme caer, por demostrarme que con perseverancia alcanzaría mi sueño, hoy hecho una realidad, a ustedes este triunfo.

A mi hermano Alfredito, por enseñarme a mostrar siempre una sonrisa ante las adversidades, por creer siempre en mi y por regalarme el tesoro más sagrado, mis tres hermosos sobrinos, Mirianny, Alfredo Javier y Ari (La soco).

A mi novio Leonardo Plazas, por ser mi apoyo, por estar en los buenos y malos momentos de mi carrera, por estar siempre para mi. Gracias mi niño!

A mi Liz, con quien di los primeros pasos de esta carrera como mi compañera y hoy la gran amiga con quien alcanzo este hermoso sueño. Gracias mi ami por toda tu paciencia y dedicación, me llega de gran orgullo haber compartido esta experiencia contigo. Te quiero un montón!!!

A la familia Janzen Vargas, por recibirme en su hogar durante este último año y hacerme sentir una más de la familia.

A mi padrino Wilmer Rico, por orientar mis pasos hacia mi verdadera vocación, la ingeniería.

A mi gran amiga Lia, por ser la hermana que no tuve, porque la distancia no pudo opacar esta hermosa amistad.

A mi Kelly, por compartir buenos y amargos momentos en la escuela de IQ. Mujer gracias, sabes que siempre serás ucvista.

A la Profè. María Rincones por su gran apoyo en este momento de mi carrera.

A mis primos Carlos, Jhonny, Orlandito y Yola, por siempre confiar en mí y por demostrarme que son más que mis primos mis hermanos.

A Aggy, la primera amistad cosechada de la UCV, por siempre estar.

A esos amigos que tuve la oportunidad de conocer en la facultad de ingeniería y la escuela de Ingeniería Química con quienes compartí buenos momentos y quienes brindaron siempre una palabra de aliento: Ronald, Beni, Chico, Bambam, Mon, Vyco, Llanero, el ing. Fantasma...

Gracias!

Arle

**Hernández H., Arlene P.
Janzen V., Lizza B.**

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS Y/O NITRUROS MÁSICOS DE VANADIO OBTENIDOS POR DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE POLIOXOVANADATOS

**Tutor Académico: MSc. Carolina Pfaff. Tesis. Caracas, U.C.V., Facultad de
Ingeniería Escuela de Ingeniería Química. Año 2008, 91 p.**

Palabras Claves: Catálisis Heterogénea, Hidrodesulfuración, Carburos, Nitruros.

Resumen. Se sintetizaron y caracterizaron catalizadores másicos de carburos y nitruros de vanadio para su uso en los procesos de hidrodesulfuración de tiofeno. Para garantizar la formación de estos sólidos, se partió de complejos precursores obtenidos de soluciones acuosas entre una sal de vanadio y un agente acomplejante, luego se sintetizaron los catalizadores mediante la descomposición térmica. Mediante análisis elemental e ICP, se pudo conocer la posible fórmula de los precursores utilizados, mientras que el TGA permitió conocer la descomposición con respecto al tiempo de los sólidos de partida, para así determinar la temperatura de síntesis de los catalizadores. La DRX no fue concluyente dado que la relación señal ruido fue muy baja. Muchas de las líneas espectrales de XPS permitieron caracterizar sólo algunos de los sólidos ya que no concordaban con las reportadas en la bibliografía, las que sí se identificaron indican la presencia de carburos y nitruros, que resultaron selectivos para alcanos. Al evaluar la actividad catalítica de los catalizadores se pudo observar que las condiciones de síntesis son influyentes en la actividad de los mismos. Los catalizadores obtenidos a partir del precursor AL-01 no son estables a condiciones de reacción. En concordancia con Chouzier y colaboradores en 2006, el nitrógeno no actúa como agente nitridante ya que la composición elemental de los catalizadores sintetizados bajo N₂, H₂ y Ar es similar, además se tiene que el efecto reductor del H₂ no favorece la formación de sólidos con mejores propiedades catalíticas. De igual manera se obtuvieron resultados de acuerdo con Choi *et al.* y Volpe y Boudart, en los cuales se concluye que la tasa de calentamiento más baja permite obtener sólidos con mayor superficie específica y menor actividad. También se tiene que, al pasivar, la conversión resultante aumenta desde 2,6 hasta 30% lo que indica que la capa protectora generada ayuda a la estabilidad del sólido y por ende de las fases activas. Todos los sólidos sintetizados poseen capacidad catalítica para reacciones de hidrogenación parcial o total de las moléculas presentes en el sistema. Finalmente, se obtuvo que AL-03, se desempeña mejor trabajando a presión atmosférica que a altas presiones exhibiendo una conversión 30 veces mayor para HDS a baja presión.

INDICE

CAPÍTULO I.....	1
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	1
1.1. Planteamiento del Problema.....	2
1.2. Objetivos	4
CAPÍTULO II	5
MARCO TEÓRICO.....	5
2.1. Hidrotratamiento.....	6
2.2. Hidrodesulfuración.....	7
2.3. Catálisis	10
2.4. Catálisis Heterogénea.....	11
2.5. Catalizadores	13
2.6. Catalizadores de HDS	14
2.7. Carburos y Nitruros.....	16
2.8. Antecedentes de la Investigación	20
CAPÍTULO III.....	24
METODOLOGÍA	24
3.1. Síntesis de los complejos precursores	25
3.2. Síntesis de los Carburos y/o Nitruros	25
3.3. Caracterización de los sólidos obtenidos.....	26
3.3.1. Análisis Elemental	27
3.3.2. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	27
3.3.3. Espectroscopia de Plasma Inducido (ICP).....	28
3.3.4. Difracción de Rayos X (DRX).....	29

Índice General

3.3.5.	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	31
3.3.6.	Microscopía Electrónica de Barrido	32
3.3.7.	Medición del Área Superficial	33
3.4.	Comprobación Actividad Catalítica	34
3.4.1.	Presulfuración	34
3.4.2.	Hidrodeshulfuración.....	35
CAPÍTULO IV		37
ANÁLISIS DE RESULTADOS		37
2.1.	Síntesis y caracterización de los complejos precursores	38
2.1.1.	Síntesis y selección de los complejos precursores	38
2.1.2.	Análisis Elemental	39
2.1.3.	Análisis Termogravimétrico de los complejos precursores	41
4.2.	Síntesis y caracterización de los catalizadores	43
4.2.1.	Análisis Elemental	43
4.2.2.	Difracción de Rayos X.....	44
4.2.3.	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	48
4.2.4.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	51
4.2.5.	Medición del Área Superficial	54
4.2.6.	Propiedades Catalíticas de los sólidos sintetizados en HDS de Tiofeno.	57
CONCLUSIONES		70
RECOMENDACIONES.....		72
CAPÍTULO V		73
BIBLIOGRAFÍA		73

Índice General

APÉNDICE A. Condiciones de Síntesis de los Catalizadores.....	77
APÉNDICE B. Fichas de DRX.....	78
APÉNDICE C. Deconvoluciones de XPS	86
APÉNDICE D. Actividad de los catalizadores sintetizados	93

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismos de reacción propuestos para hidrodesulfuración de tiofeno (Clausen, Topsøe y Massoth, 1996).....	8
Figura 2. Esquema simplificado del proceso de hidrodesulfuración (Speight, 2000) ..	9
Figura 3. Pasos involucrados en la reacción de superficie (Catálisis Heterogénea) ...	12
Figura 4. Mecanismo de Reacción para la HDS de tiofeno. (Lipsch y Schuit, 1969)	15
Figura 5. Mecanismo de reacción propuesto para HDS de tiofeno vía DHT como intermediarios (Sauer <i>et. al</i> , 1989).....	16
Figura 6. Esquema del equipo para la síntesis de los Carburos y/o Nitruros.....	26
Figura 7. Fuente de plasma de acoplamiento inductivo.....	28
Figura 8. Difracción de rayos X producida por un cristal.....	30
Figura 9. Esquema del proceso de XPS	31
Figura 10. Microscopio electrónico de barrido.....	33
Figura 11. Esquema empleado para la reacción de HDS y análisis cromatográfico...	35
Figura 12. Termogramas de la Descomposición del Precursor AL-01 bajo atmósfera reductora.....	42
Figura 13. Termogramas de la Descomposición del Precursor AL-03 bajo atmósfera reductora.....	42
Figura 14. Esquema de la nomenclatura utilizada para identificar los sólidos	43
Figura 15. Patrones de difracción de rayos X para carburo y nitruro de vanadio. (Neylon <i>et al</i> , 1999)	45
Figura 16. Difractogramas obtenidos para las muestras AL-311 y AL-111.....	46

Índice General

Figura 17. Difractogramas para las muestras AL – 311 y AL – 312	47
Figura 18. Difractogramas para sólidos obtenidos bajo una atmosfera de H ₂ , N ₂ , Ar	47
Figura 19. Espectro obtenido de la muestra AL-121 del nivel Carbono 1S	49
Figura 20. Espectro obtenido de la muestra AL-121 del nivel Nitrógeno 1S	50
Figura 21. Espectro obtenido de la muestra AL-121 del nivel Vanadio 2P.....	51
Figura 22. Micrografía del sólido AL-311 x1000.....	53
Figura 23. Micrografía del sólido AL-131 x500 y ampliación x3000.	54
Figura 24. Conversión en función del tiempo de reacción de HDS de tiofeno de catalizadores obtenidos a partir del precursor AL – 03 en diferentes atmósferas de descomposición.	57
Figura 25. Influencia del gas de síntesis utilizado en relación a la conversión total de tiofeno.	58
Figura 26. Selectividad de los sólidos sintetizados a partir del precursor AL-03 utilizando diferentes atmósferas de descomposición.	59
Figura 27. Conversión de Tiofeno con respecto al tiempo para los sólidos AL-311 y AL-111.....	60
Figura 28. Conversión Total de Tiofeno con respecto al sólido de partida para los catalizadores AL-311 y AL-111.....	61
Figura 29. Selectividad de los sólidos sintetizados con una tasa de calentamiento de 10°C/ min utilizando diferentes precursores.	62
Figura 30. Influencia de la rampa de calentamiento sobre la conversión de tiofeno en función del tiempo.	62

Índice General

Figura 31. Influencia de la rampa de calentamiento sobre la conversión total de tiofeno.	63
Figura 32. Selectividad de los sólidos sintetizados a partir de precursor AL-03, la misma atmósfera y rampas diferentes.....	65
Figura 33. Efecto de la pasivación en la conversión del tiofeno.....	65
Figura 34. Conversión total de tiofeno para los sólidos AL-311 y AL-311 P.	66
Figura 35. Selectividad para los sólidos sintetizados a partir de AL-03 pasivado y no pasivado.	67
Figura 36. Conversión en función del tiempo para HDS a presión atmosférica trabajando con AL-03	68
Figura 37. Efecto de la presión en la HDS de tiofeno.....	68
Figura 38. Ficha PDF 80-2287: Carburo de Vanadio	78
Figura 39. Ficha PDF 73-1320: Carburo de Vanadio	78
Figura 40. Ficha PDF 74-1220: Carburo de Vanadio	79
Figura 41. Ficha PDF 73-0394: Carburo de Vanadio	79
Figura 42. Ficha PDF 78-1315: Nitruro de Vanadio.....	80
Figura 43. Ficha PDF 71-0618: Nitruro de Vanadio.....	80
Figura 44. Ficha PDF 18-0314: Oxicarburo de Vanadio	81
Figura 45. Ficha PDF 37-1179: Oxinitruro de Vanadio	81
Figura 46. Ficha PDF 85-2422: Oxido de Vanadio	82
Figura 47. Ficha PDF 85-1411: Oxido de Vanadio	83
Figura 48. Ficha PDF 78-0983: Oxido de Vanadio	84

Índice General

Figura 49. Ficha PDF 82-1074: Oxido de Vanadio	85
Figura 50. Espectros del nivel de carbono 2P de los sólidos precursores (a) AL-01 y (b) AL-03	86
Figura 51. Espectros del nivel de nitrógeno 2P de los sólidos precursores (a) AL-01 y (b) AL-03	86
Figura 52. Espectros del nivel de vanadio 2P de los sólidos precursores (a) AL-01 y (b) AL-03	86
Figura 53. Espectros del nivel 1s de carbono de los catalizadores AL-111 (a), AL-112 (b), AL-122 (c), AL-131 (d).....	87
Figura 54. Espectros del nivel 1s de carbono de los catalizadores AL-312 (a), AL-322 (b), AL-331 (c), AL-332 (d).....	88
Figura 55. Espectros del nivel 1s de nitrógeno de los catalizadores AL-111 (a), AL-112 (b), AL-122 (c), AL-131 (d).....	89
Figura 56. Espectros del nivel 1s de nitrógeno de los catalizadores AL-312 (a), AL-322 (b), AL-331 (c), AL-332 (d).....	90
Figura 57. Espectros del nivel 2p de vanadio de los catalizadores AL-111 (a), AL-112 (b), AL-122 (c), AL-131(d).....	91
Figura 58. Espectros del nivel 2p de vanadio de los catalizadores AL-312 (a), AL-322 (b), AL-332 (c), AL-332(d).....	92

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características de los Carburos y Nitruros de Vanadio (Pierson, 1996).....	18
Tabla 2. Preparación de carburos metálicos (Toth, 1971)	19
Tabla 3. Preparación de nitruros metálicos (Toth, 1971).....	19
Tabla 4. Precursores obtenidos	39
Tabla 5. Análisis Elemental de los precursores	39
Tabla 6. Concentraciones de vanadio presente en los precursores	40
Tabla 7. Análisis elemental de los catalizadores.....	44
Tabla 8. Área Superficial de los catalizadores sintetizados	55
Tabla 9. Actividad catalítica de los sólidos sintetizados a partir del precursor AL-03 utilizando diferentes atmósferas.....	59
Tabla 10. Actividad catalítica de los sólidos sintetizados a partir del precursor AL-03 utilizando diferentes rampas de calentamiento.	64
Tabla 11. Conversión y actividad en función del tiempo del catalizador AL-312.	64
Tabla 12. Efecto de la pasivación en la actividad y en el área superficial.....	66
Tabla 13. Condiciones de Síntesis de los Catalizadores	77
Tabla 14. Actividades de los catalizadores sintetizados.	93

Capítulo I

CAPÍTULO I
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1. Planteamiento del Problema

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos que puede ser aprovechada de muchas maneras y clasificada según diversos criterios dependiendo de las características que posea: el tipo de compuesto predominante permite categorizarlo en parafínico, nafténico, asfáltico o de base mixta; según su densidad, en crudo ligero, mediano, pesado o extra pesado.

A medida que su densidad disminuye aumenta su valor, ya que las fracciones de mayor costo son aquellas que están formadas por las moléculas más pequeñas y son más fáciles de obtener de los crudos ligeros, sin embargo la disponibilidad de estos decrece a medida que pasa el tiempo por el uso indiscriminado de combustibles fósiles. Los crudos más pesados se caracterizan por contener moléculas de alto peso y una gran cantidad de impurezas, tales como compuestos nitrogenados, sulfurados y oxigenados que los hacen prácticamente inutilizables tal como son extraídos.

En Venezuela, las reservas probadas son en su mayoría de crudos pesados y extrapesados, por lo que deben ser tratadas en instalaciones complejas donde se obtienen gasolinas, destilados y residuales, para que puedan ser utilizados como combustibles, deben cumplir con los niveles de calidad requeridos y con las regulaciones ambientales.

Las impurezas mencionadas anteriormente, envenenan los catalizadores utilizados en los procesos de refinación, y al estar presentes en los productos obtenidos generan emisiones que son responsables de olores desagradables y, de la lluvia ácida, entre otros problemas. Por estas razones, son necesarios los procesos de hidrotratamiento, donde se ponen en contacto las corrientes obtenidas de la

Fundamentos de la Investigación

destilación de crudo con hidrógeno en presencia de catalizadores, que remueven los contaminantes de manera efectiva.

Uno de estos procesos es la hidrodeshulfuración, donde se elimina el azufre proveniente de mercaptanos, sulfuros y tiofenos en forma de sulfuro de hidrógeno. Actualmente los catalizadores más utilizados para esta reacción son sistemas de Cobalto-Molibdeno y Níquel-Molibdeno soportados en alúmina, sin embargo, se ha demostrado que los carburos y nitruros de metales de transición de los grupos IVB al VIB tienen una actividad catalítica superior a la de estos materiales, por lo que este trabajo se enfoca en su síntesis y uso en hidrodeshulfuración de tiofeno, siendo este compuesto seleccionado como alimentación modelo, ya que es el que se encuentra en mayor proporción y determina la cinética del proceso, además posee mayor dificultad que los otros compuestos mencionados para ser desulfurizado.

Los carburos y nitruros, ofrecen alta dureza y estabilidad tanto térmica como mecánica que les permite operar a las condiciones industriales de hidrotreamiento sin descomponerse, por otra parte son más resistentes a la sulfuración que los catalizadores comerciales utilizados actualmente, por lo que tienen mayor vida útil.

Los métodos de síntesis, así como los precursores utilizados para la formación de estos compuestos, son sumamente influyentes en vista que son los que determinan las características de los sólidos obtenidos. Los carburos y nitruros pueden ser preparados a partir de complejos de vanadio, carbono y nitrógeno, obtenidos de sales del metal y agentes acomplejantes, los cuales mediante reacciones de descomposición térmica a condiciones de reacción menos exigentes que las utilizadas típicamente, permiten obtener compuestos de elevada área superficial, necesaria para que exista una alta exposición del medio reactante al catalizador.

1.2. Objetivos

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar catalizadores másicos de carburos y/o nitruros de vanadio a partir de la descomposición térmica de polioxovanadatos para su uso en procesos de hidrodesulfuración de tiofeno.

Objetivos Específicos

- Sintetizar complejos precursores a partir de sales de vanadio en presencia hexametilentetramina (HMTA).
- Sintetizar carburos y/o nitruros metálicos a partir de la descomposición térmica de los complejos de vanadio obtenidos, bajo atmósfera de hidrogeno (H_2), Argón (Ar) o nitrógeno (N_2).
- Caracterizar fisicoquímicamente los complejos precursores obtenidos.
- Caracterizar fisicoquímicamente los carburos y/o nitruros obtenidos.
- Evaluar la actividad catalítica de los carburos y/o nitruros sintetizados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

Capítulo II

CAPÍTULO II
MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Hidrotratamiento

Las refinerías de hoy en día enfrentan dos grandes problemas, las crecientes restricciones ambientales, generadas a raíz del impacto que tiene el uso indiscriminado de combustibles fósiles, y la disminución de la calidad de los crudos disponibles, lo que implica que para que sean aprovechables, es mayor la cantidad de contaminantes que debe ser removida. En la industria, está disponible el procesamiento con hidrógeno como método eficiente para resolver estos inconvenientes.

El hidro craqueo es un proceso mediante el cual, una alimentación al entrar en contacto con hidrógeno a unas condiciones dadas de presión y temperatura, sufre una descomposición térmica extensiva gracias a la cual se producen fracciones cuyo punto de ebullición es más bajo, y en consecuencia poseen un mayor número de usos. Sin embargo, los catalizadores utilizados en este grupo de reacciones y los equipos en los que son llevadas a cabo son afectados de diversas maneras por las impurezas contenidas en el crudo a tratar.

El azufre está presente en forma de compuestos orgánicos tales como mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofeno y sus derivados, que no pueden ser tolerados ya que producen ácido sulfúrico como producto de la combustión, ocasionan corrosión y poseen un olor desagradable. El nitrógeno está presente en forma de aminas, piridina y sus derivados, moléculas básicas que afectan los catalizadores, además, contribuyen a la formación de óxidos tóxicos como producto de la combustión. Finalmente, las impurezas metálicas más importantes son el vanadio y el níquel, presentes como porfirinas, que ocasionan la formación de

depósitos y efectos nocivos en la estructura de las zeolitas utilizadas como catalizadores en el craqueo catalítico fluidizado. Los hidrocarburos insaturados, como las olefinas, aunque en general no se encuentran presentes en el crudo, se generan en los procesos de craqueo, son indeseables porque oligomerizan a moléculas insolubles que son precursoras del coque, el cual también desactiva los catalizadores. (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003).

Por estas razones, como tratamiento previo al craqueo, se utiliza el hidrotratamiento, proceso mediante el cual se mejora la calidad de los productos sin alterar apreciablemente el rango de ebullición, empleando condiciones suaves de operación para que sólo los materiales más inestables sean atacados. En consecuencia, los compuestos nitrogenados, sulfurados y oxigenados son sometidos a hidrogenólisis para convertirse en amoníaco, sulfuro de hidrógeno y agua respectivamente, además se estabilizan las olefinas y se convierten los anillos aromáticos en parafinas (Gary y Handwerk, 2001).

2.2. Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS), es un tipo de hidrotratamiento que se enfoca en la reacción de hidrógeno con una alimentación predominantemente de hidrocarburos para remover el azufre en forma de sulfuro de hidrógeno proveniente de tiofeno y sus derivados, los cuales rigen la cinética del proceso por encontrarse en mayor proporción.

Para el caso del tiofeno, como se muestra en la figura 1, se ha sugerido que trabajando a bajas presiones se lleva a cabo la hidrogenación parcial y la extracción del azufre simultáneamente por la ruptura del enlace C-S (A) y finalmente hidrogenación para obtener buteno (B), sin embargo a altas presiones ocurre una hidrogenación parcial que da paso a tetrahidrotiofeno (THT), previa a la ruptura del enlace carbono azufre, por lo que se puede obtener buteno (C,D) o butadieno (E), o la hidrogenación completa y ruptura (F), sin embargo independientemente del esquema

de reacción los productos finales son sulfuro de hidrógeno y butano (Clausen, Topsøe y Massoth, 1996).

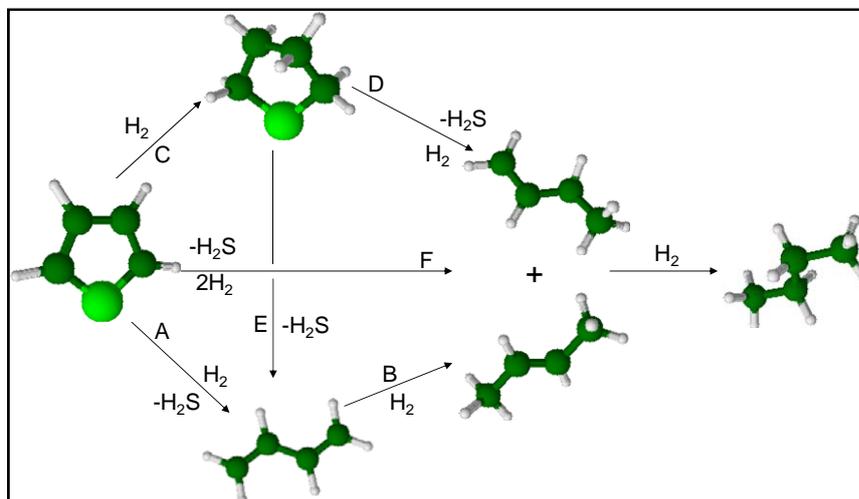


Figura 1. Mecanismos de reacción propuestos para hidrodesulfuración de tiofeno (Clausen, Topsøe y Massoth, 1996).

Dependiendo del compuesto que contenga la molécula de azufre, cambiará tanto la velocidad como el mecanismo de reacción. La reactividad de este grupo de reacciones depende del tamaño y estructura de la molécula, reportándose que la desulfuración es más difícil para aquellos compuestos que posean sustituyentes cercanos a la molécula de azufre, ya que ofrecen impedimento estérico, mientras que los grupos alejados del azufre traen como consecuencia una alta densidad de electrones que incrementa la actividad de la HDS gracias a un efecto inductivo. En ese orden de ideas, se tiene que el tiofeno posee una mayor actividad que sus análogos sustituidos, benzotiofeno y dibenzotiofeno.

En la figura 2 se observa el proceso industrial muy simplificado, en el cual la alimentación es llevada a una presión un poco más alta que la de la sección de reacción, mezclada con gas de recirculación y precalentada hasta la temperatura de entrada del reactor. Luego es colocada en contacto con el catalizador dentro del reactor donde ocurren las reacciones a temperaturas entre 290° y 455° C y presiones entre 10 y 200 atmósferas.

Capítulo II

Marco Teórico

El efluente del reactor se enfría mediante intercambiadores de calor y el producto desulfurizado es separado del gas de reciclo a una presión ligeramente menor que la de la sección de reacción. Posteriormente, el sulfuro de hidrógeno y los gases ligeros son removidos del gas a recircular el cual es mezclado con hidrógeno fresco, comprimido y luego utilizado para procesar más alimentación (Speight, 2000).

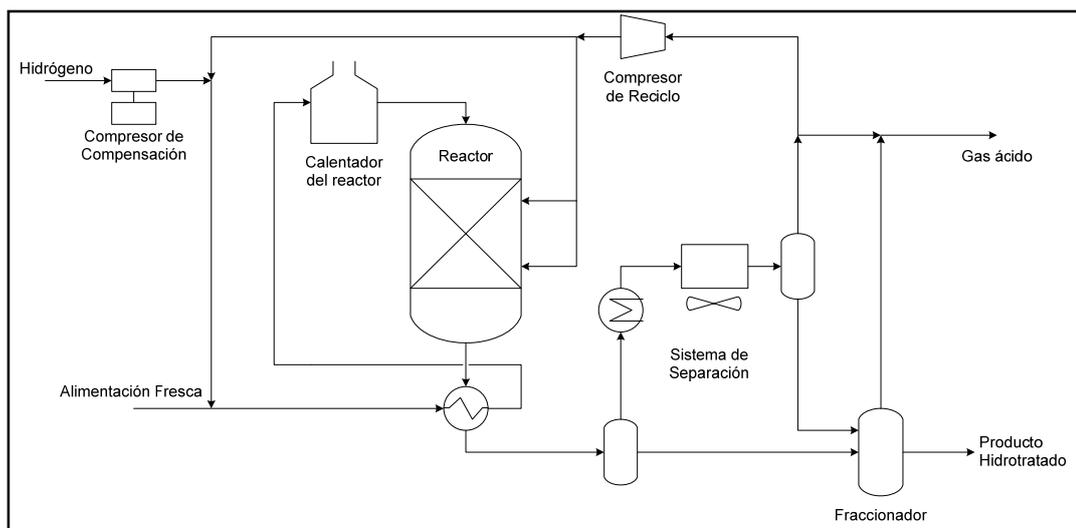


Figura 2. Esquema simplificado del proceso de hidrodesulfuración (Speight, 2000)

En principio, las exigencias con respecto al contenido de azufre podían ser alcanzadas al refinar crudos con bajo contenido de azufre o por métodos alternativos de desulfuración, estos procesos no eran rentables debido al alto costo del hidrógeno, ya que se requieren altas presiones parciales del mismo para obtener resultados satisfactorios, por lo que se introduce al reactor en exceso. Este problema fue resuelto al recircular el gas, lo que minimiza las pérdidas del mismo y, junto con la creciente instalación de complejos de hidroreformación, de los cuales se obtiene hidrógeno como producto secundario, estas operaciones se han hecho económicamente factibles.

Este proceso proporciona una remoción de azufre en el orden de 90 a 95% y el hecho que sea retirado como sulfuro de hidrógeno gaseoso permite su separación completa de las corrientes de producto, ofreciendo una ventaja sobre los otros métodos de eliminación de azufre donde no se utiliza hidrógeno ajeno a la

alimentación, por lo que se tiende a concentrar el azufre en el coque, o en el residuo si el proceso es destilación, posponiendo el problema en lugar de resolverlo ya que eventualmente deberá ser separado del producto para cumplir con las especificaciones (Emmett, 1954).

2.3. Catálisis

La mayoría de los materiales y productos químicos de hoy en día se producen por catálisis, de allí su importancia. Entendiéndose por catálisis todo proceso químico en el cual la velocidad de reacción está influida por una sustancia que no cambia su naturaleza química (Smith, 1991). Esta sustancia, llamada catalizador, puede retardar la reacción en cuyo caso se denomina catalizador negativo, o aumentar su velocidad, llamándose entonces catalizador positivo (Levenspiel, 1987). La industria moderna persigue realizar un proceso en el menor tiempo posible y a las mejores condiciones, por este motivo, un catalizador se considerará efectivo al aumentar la velocidad de reacción, dado que brinda la posibilidad de un mecanismo alterno, con lo que se logra una energía libre de activación menor que la del proceso no catalizado, lo que implica procesos más rápidos y económicos.

La catálisis según las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción se divide en: homogénea, heterogénea y enzimática.

La catálisis homogénea tiene lugar cuando el catalizador y la mezcla reaccionante se encuentran en una misma fase, bien sea líquida o gaseosa (Smith, 1991). Del mismo modo, una reacción, en la que se encuentre un reactivo de forma gaseosa y los otros al igual que el catalizador en forma líquida, también se puede considerar dentro del grupo de catálisis homogénea, esto se debe a la solubilidad del gas en el líquido, ya que toda transformación química se dará en fase líquida sin alterar la formación de los productos. Este tipo de catálisis se caracteriza porque las velocidades de reacción son elevadas y tiene a su favor la ausencia de efectos de envenenamiento, pero a su vez presenta una desventaja en la separación del

catalizador y los reactivos, acarreado mayor costo que en el caso de los procesos heterogéneos (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003).

La catálisis heterogénea, esta referida a las reacciones en las que el sistema de reactivos se encuentra en una fase diferente al catalizador. Es característico de este tipo de catálisis que el catalizador no sea soluble con los reactivos, provocando así la formación de una fase distinta, en la mayoría de los casos sólida.

La catálisis enzimática está relacionada con aquellos mecanismos en los que el catalizador es una molécula orgánica que por lo general contiene una proteína que forma un coloide liofílico, es decir que tiene gran afinidad con el sustrato, dicha molécula se conoce como enzima (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003). Este tipo de catálisis se puede considerar vital, debido a que la formación de las cadenas de RNA, que forman el código genético del ser humano depende de la presencia de ciertas enzimas en él.

2.4. Catálisis Heterogénea

La industria química tiene un especial interés en la catálisis heterogénea dado que tiene una gran cantidad de aplicaciones, por ejemplo, en el proceso de hidrodesulfuración para la eliminación de mercaptanos y sulfuros en las fracciones de petróleo, involucra el flujo de una fase líquida sobre un catalizador sólido.

Para que ocurra la catálisis heterogénea debe existir una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos, esta se da modificando la superficie del catalizador sin alterarlo químicamente. Esto sucede durante la primera etapa de la catálisis heterogénea, en la cual difunden los cuerpos reaccionantes hasta la superficie del catalizador, posteriormente, en el momento que ocurre la unión entre los reactivos y el catalizador se lleva a cabo el fenómeno de adsorción (Levenspiel, 1987). Si la fuerza de unión son enlaces químicos consecuencias de la interacción de los estados eléctricos entre el adsorbato (gas) y adsorbente (sólido), entonces se

denomina quimisorción, mientras que si la fuerza que une las moléculas de reactivos al sólido son debido a atracciones dipolares, entonces la adsorción se denominará fisisorción o adsorción de Van der Waals debido a que la atracción obedece a la ley de Van der Waals (Smith, 1991). Una vez llevada a cabo la adsorción, tiene lugar la reacción entre las sustancias iniciales para dar lugar a los productos resultantes, en la figura 3 se muestran las etapas involucradas en la catálisis heterogénea.

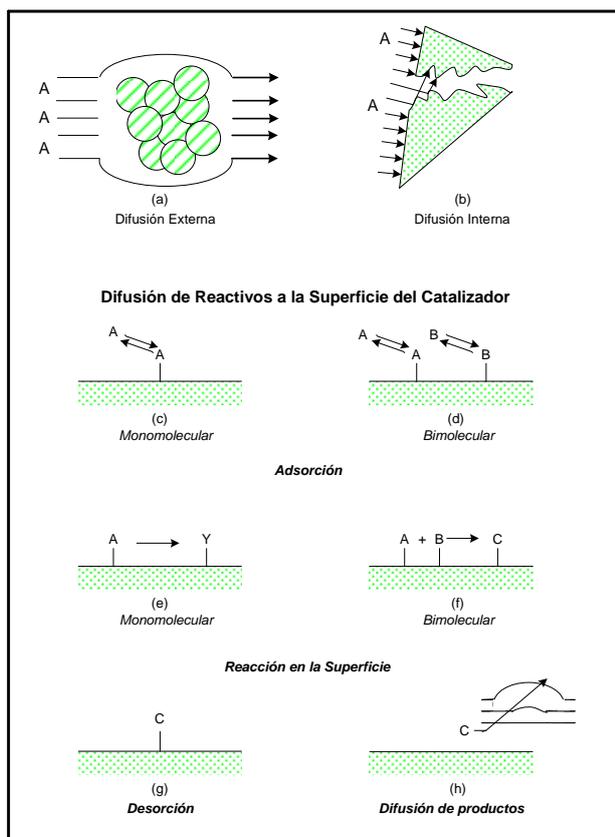


Figura 3. Pasos involucrados en la reacción de superficie (Catálisis Heterogénea)

Una vez obtenidos los productos, estos son desorbidos de la superficie del catalizador hacia la capa más externa, para finalmente dar lugar a la difusión de los productos a la fase fluida. Por tal motivo, este tipo de catálisis está íntimamente conectada con los objetivos de la química de superficie, ya que tales procesos tienen una parte dominante que determina la cinética de la reacción, dado que las etapas de

difusión (a, b, h) se llevan a cabo de manera rápida, entonces cualquiera de las otras etapas (c, d, e, f, g), pueden influir en la velocidad de la reacción.

2.5. Catalizadores

Como se mencionó anteriormente, un catalizador es una sustancia sólida o fluida que afecta la velocidad de una reacción, por lo tanto es el responsable de acelerar o frenar la formación de una especie en particular, sin afectar el equilibrio de la reacción.

La efectividad de un catalizador está influenciada principalmente por su selectividad, actividad y estabilidad. La selectividad es la propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad de ciertas reacciones, por lo general la de una reacción determinada, sin afectar a las demás. La actividad es la medida de cuánto afectada se ve la velocidad de la reacción frente al catalizador utilizado, siendo el área superficial uno de los factores responsables de esta propiedad (Levenspiel, 1987). Finalmente la estabilidad de un catalizador está referida a la capacidad de este para mantener una alta resistencia a la destrucción durante un periodo prolongado de tiempo (Brown y colaboradores, 2001).

Los catalizadores sólidos son los más utilizados en los procesos industriales, estos están compuestos por: una fase activa, un promotor y un soporte. La fase activa de un catalizador, es la responsable de la actividad catalítica del mismo, esta puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción a las condiciones establecidas. El promotor, es una sustancia incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas cantidades, para mejorar las características del catalizador, en cuanto a su actividad, selectividad o estabilidad. Un soporte es una matriz sobre la cual se dispersa la fase activa, permitiendo así optimizar sus propiedades catalíticas (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003).

El problema más común de los catalizadores, es la desactivación, es decir, la disminución de la actividad con el paso del tiempo. Esto podría ser consecuencia del cambio gradual en la estructura superficial de los cristales, o por envenenamiento o ensuciamiento del catalizador que no es más que la deposición de un material ajeno sobre las porciones activas de la superficie del catalizador (Fogler, 2001). La pirólisis catalítica de naftas del petróleo es un ejemplo donde la desactivación del catalizador ocurre de manera violenta, en este proceso, el depósito del material carbonoso (coquificación) sobre el catalizador requiere retirarlo después de pasar un par de minutos en la zona de reacción. En otros procesos el envenenamiento podría ser lento, como en los catalizadores del escape de los automóviles, donde se van acumulando trazas de plomo aunque se use gasolina sin este aditivo, debido al residual de los tanques de almacenamiento de las gasolineras (Fogler, 2001).

2.6. Catalizadores de HDS

Diversos autores han sugerido mecanismos para la HDS de tiofeno cuando intervienen los catalizadores utilizados actualmente a nivel industrial, los sistemas Cobalto-Molibdeno (CoMo) y Níquel-Molibdeno (NiMo), entre otros.

El estudio de los mismos permite conocer sus fortalezas y debilidades, de manera que se puedan sugerir otros sistemas con características similares y que a la vez compensen las fallas de los catalizadores actuales.

Lipsch y Schuit (1969), sugieren que para un sistema compuesto por aluminato de cobalto, alúmina y trióxido de molibdeno, o CoMo soportado en alúmina, las primeras dos sustancias son prácticamente inactivas, por lo que tratan el catalizador como Molibdeno soportado en alúmina y proponen que la HDS de tiofeno se lleva a cabo de la siguiente manera: (A) el tiofeno es adsorbido en una vacancia aniónica generada por la reducción del trióxido de molibdeno, formándose un enlace entre la molécula de azufre y el molibdeno. Sucesivamente (B) un átomo de hidrógeno es transferido desde un grupo oxhidrilo adyacente a la molécula adsorbida,

rompiendo así uno de los enlaces carbono azufre (C-S). Análogamente, como se muestra en la figura 4, se transfiere un segundo átomo de hidrógeno, rompiendo el otro enlace C-S (C). Luego la molécula de 1,3-butadieno se desorbe, pudiendo ser hidrogenada en ese o en otro sitio (D). Finalmente, se regenera el sitio catalítico original al reaccionar con hidrógeno, desorbiéndose como producto una molécula de H₂S (E).

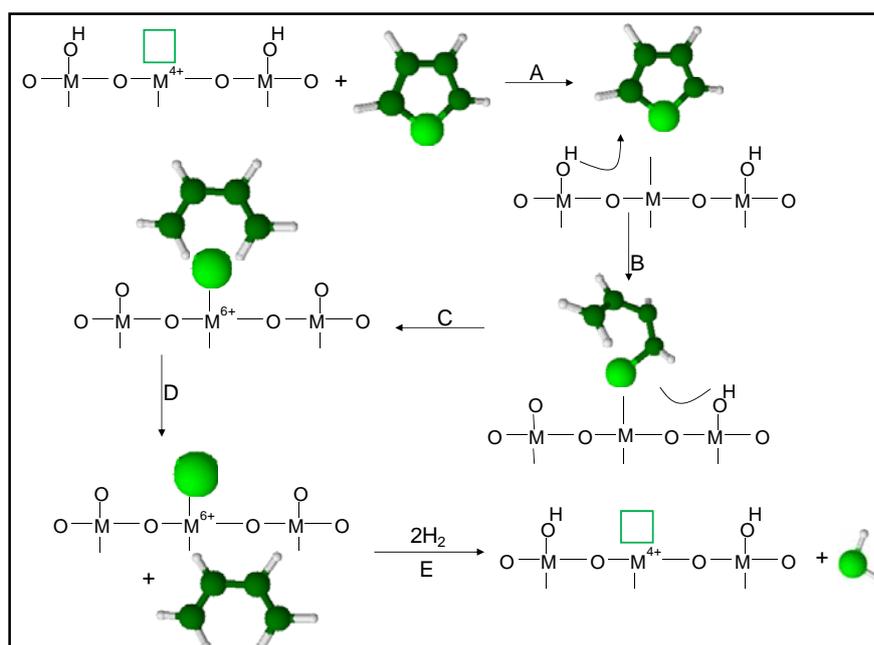


Figura 4. Mecanismo de Reacción para la HDS de tiofeno. (Lipsch y Schuit, 1969)

Utilizando un complejo organometálico de molibdeno soportado en alúmina (Mo/Al₂O₃) como catalizador, el mecanismo se supone diferente, se basa en la presencia de 2,3- y 2,5- dihidrotiofenos (DHT) como intermediarios. Propuesto por Sauer y colaboradores en 1988, establece que el primer paso de la secuencia de reacciones es la coordinación del tiofeno a un sitio metálico, la transferencia de un hidruro de la superficie al carbono 2 del tiofeno, y la adición de un átomo de hidrógeno proveniente de un grupo SH a la posición 3(A, B) como se muestra en la figura 5. Luego, el 2,3-DHT se coordina a través del sulfuro y del enlace olefínico (C). Después de la isomerización de 2,3-DHT a 2,5-DHT, se elimina butadieno,

dejando un sulfuro en la superficie que puede ser removido como H_2S luego de reaccionar con hidrógeno (D).

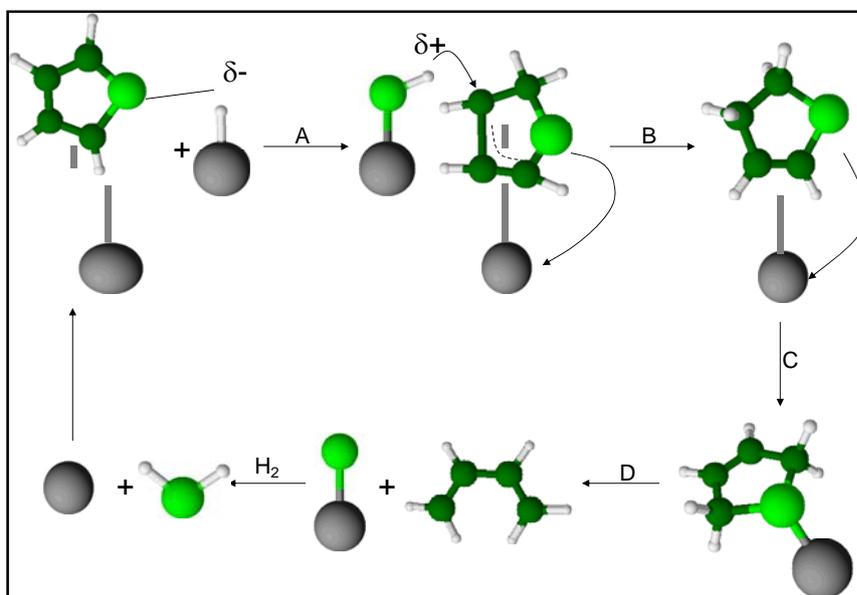


Figura 5. Mecanismo de reacción propuesto para HDS de tiofeno vía DHT como intermediarios (Sauer *et. al*, 1989)

Recientemente, Sullivan y Ekerdt (1998) concluyeron que ambos mecanismos están presentes junto con muchos otros, sin embargo, el predominante es la hidrogenación a 2,5-DHT y sucesiva eliminación de azufre para producir butadieno, luego de lo cual ocurren reacciones de hidrogenación e isomerización que dan lugar a una mezcla de hidrocarburos de cuatro carbonos.

2.7. Carburos y Nitruros

El carbono forma compuestos binarios con la mayoría de los elementos, aquellos donde el otro componente tiene menor o igual electronegatividad son denominados carburos y se clasifican según su naturaleza, la cual viene dada por el tipo de enlace que contienen. Con los metales electropositivos se forman compuestos polares denominados carburos iónicos. Carburos moleculares son aquellos formados

Capítulo II

Marco Teórico

con los no metales electronegativos y carburos intersticiales o metálicos, aquellos de naturaleza más compleja formados con los compuestos del centro del bloque *d* de la tabla periódica.

Aquellos inexistentes, inestables o pobremente caracterizados, formados por cobre, plata y oro, cinc, cadmio y mercurio, pertenecen a los grupos 11, 12 y 13, respectivamente.

Los “metánidos”, son los carburos iónicos más conocidos, contienen aniones individuales de carbono y son denominados de esta forma porque forman metano como producto de la hidrólisis. El más importante de estos compuestos es el carburo de calcio, utilizado a nivel mundial como fertilizante.

Los carburos intersticiales son materiales infusibles, extremadamente duros, refractarios, que retienen la mayoría de las propiedades características del metal, tales como conductividad y brillo. Este tipo de compuestos reciben este nombre ya que el carbono ocupa intersticios octaédricos en la red cristalina de átomos del metal, lo que implica que el átomo del metal debe ser suficientemente grande para acomodar la molécula de carbono, cuando esto no ocurre, la estructura del carburo no es MC , sino que resulta más compleja, del tipo M_2C o sin estequiometría definida, como ocurre con los metales de transición de los grupos IVb a VIb (Greenwood y Earnshaw, 1998).

De todos los compuestos formados entre átomos de metales de transición y elementos ligeros como H, B, C, O y N, los nitruros son los únicos que poseen propiedades similares a las de los carburos, esto se debe a su estructura electrónica parecida, tamaño y electronegatividad, lo cual justifica que se hable de ellos en conjunto.

La clasificación de los nitruros, obedece a los mismos principios que la de los carburos, resultando en cuatro categorías, covalentes, metálicos, similares al diamante y similares a sales. Al igual que los carburos intersticiales, los nitruros metálicos

Capítulo II

Marco Teórico

presentan elevada dureza y puntos de fusión, además presentan propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas similares a las del metal.

En la siguiente tabla, se muestra un resumen de las características mencionadas, para el caso de los carburos y nitruros de vanadio.

Tabla 1. Características de los Carburos y Nitruros de Vanadio (Pierson, 1996)

Fases y Parámetros Estructurales	αV_2C	Ortorrónica	βV_2N	Hexagonal Compacta
	βV_2C	Hexagonal	δVN_{1-x}	Cúbica centrada en las caras (FCC)
	VC	Cúbica centrada en las caras (FCC)	$\delta VN_{0.8}$	Hexagonal
Peso Molecular	V_2C	113.89	V_2N	115.89
	VC	62.95	VN	64.95
Gravedad Específica	V_2C	5.75	VN	6.05
	VC	5.65		
Color	Gris		Marrón	
Punto de Fusión	2830° C		2520° C	

Todas estas características hacen que las aplicaciones más comunes de este tipo de compuestos sean herramientas cortantes y partes de jets, donde las superaleaciones no son aplicables porque las temperaturas de operación son muy elevadas (Toth, 1971).

A pesar de que existen numerosas indicaciones en la literatura que la adición de carbono a metales no nobles les confiere algunas de las propiedades catalíticas de metales nobles como platino y paladio, el uso como catalizadores de los carburos y nitruros de transición estuvo limitado por los métodos de preparación a través de los cuales no se obtienen sólidos con áreas superficiales elevadas y requieren temperaturas muy altas y buenas condiciones de vacío o gases muy puros, como se resume a continuación (Toth, 1971).

Capítulo II

Marco Teórico

Tabla 2. Preparación de carburos metálicos (Toth, 1971)

Método	Reacción
Reacción directa por fusión o sinterización de los elementos o de los hidruros metálicos en atmósfera protectora o al vacío.	$\text{Me} + \text{C} \rightarrow \text{MeC}$ $\text{MeH} + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + \text{H}_2$
Reacción directa del óxido metálico con carbón en exceso en atmósfera protectora o reductora.	$\text{MeO}_x + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + \text{CO}$
Reacción del metal con un gas carburizante.	$\text{Me} + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{MeC} + \text{H}_2$ $\text{Me} + \text{CO} \rightarrow \text{MeC} + \text{CO}_2$
Precipitación de la fase gaseosa por reaccionar con haluro del metal o carbonilo del metal en hidrógeno.	$\text{MeCl}_z + \text{C}_x\text{H}_y + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeC} + \text{HCl} + \text{C}_m\text{H}_n$ $\text{Me-Carbonilo} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeC} + (\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O})$

Tabla 3. Preparación de nitruros metálicos (Toth, 1971)

Método	Reacción
Nitración de polvo del metal o de hidruro del metal.	$\text{Me} + \text{N}_2 \rightarrow \text{MeN}$ $\text{MeH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{MeN} + \text{H}_2$ $\text{Me}(\text{MeH}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MeN} + \text{H}_2$
Nitración de polvo del óxido de metal en presencia de carbón	$\text{MeO}_x + \text{N}_2(\text{NH}_3) + \text{C} \rightarrow \text{MeN} + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Reacción de los cloruros de metal y amoníaco.	$\text{MeCl}_x + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MeN} + \text{HCl}$ $\text{MeOCl}_x + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MeN} + \text{HCl} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Precipitación de la fase gaseosa por reaccionar con el haluro del metal en una atmósfera de N ₂ -H ₂ .	$\text{MeCl}_x + \text{N}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeN} + \text{HCl}$

2.8. Antecedentes de la Investigación

Para la síntesis de carburos y nitruros se han desarrollado diferentes métodos, la ruta más común incluye la reacción sólido-gas a alta temperatura entre el metal o su óxido y gases de reacción como fuentes de carbono o nitrógeno pero los productos presentan valores de área superficial de apenas $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Toth, 1971).

Para mejorar el control sobre las propiedades de los carburos y nitruros, se han desarrollado nuevos métodos que utilizan menores temperaturas en comparación a las rutas mencionadas anteriormente, en consecuencia, se desarrollan catalizadores con mayor actividad y selectividad, los cuales han sido utilizados, entre otras reacciones, en hidrotratamiento e isomerización de hidrocarburos. Tales rutas de síntesis consisten en la descomposición térmica de complejos precursores obtenidos a partir de óxidos del metal, en atmósferas de amoníaco o metano e hidrógeno, según se quieran conseguir nitruros o carburos, respectivamente.

La reducción a temperatura programada (RTP) es uno de estos métodos, desarrollado por Volpe y Boudart en 1985, con el cual se sintetizaron nitruros de tungsteno y molibdeno partiendo de trióxidos del metal en polvo bajo una atmósfera de amoníaco a presión atmosférica. Con este procedimiento se controla considerablemente la velocidad de transformación de los óxidos mediante el aumento gradual de la temperatura, para evitar el aglomeramiento y disminución del área superficial de los sólidos obtenidos.

Sin embargo, fueron Choi y colaboradores (1992) quienes probaron su uso como catalizadores utilizando la misma ruta de síntesis, logrando demostrar que no sólo el aumento gradual de la temperatura influía en las características de los sólidos obtenidos, sino también la velocidad espacial del gas utilizado; además concluyeron que las características de los precursores así como el método de síntesis influían sobre la estructura de los nitruros obtenidos. El aspecto más importante de esta investigación, es que se demostró que los nitruros de molibdeno son catalizadores excepcionales para hidrogenación (HDN) de piridina, siendo sus propiedades superiores a las del catalizador comercial sulfurado de Cobalto-Molibdeno.

Luego, estas investigaciones fueron extendidas a los grupos IVb a VIb de la tabla periódica y a otras reacciones de hidrotratamiento, conservando el método de síntesis y utilizando una alimentación combinada de compuestos con heteroátomos a condiciones severas de presión y temperatura, donde se demostró que aunque los sólidos obtenidos tenían menores áreas superficiales tenían actividades catalíticas competitivas con el sistema sulfurado de Níquel-Molibdeno soportado en alúmina ($\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$), resaltando el nitruro de vanadio para hidrodeoxigenación (HDO), además, presentaron un menor consumo de hidrógeno y resistencia a la sulfuración y a la oxidación (Ramanathan *et al.*, 1995).

En 1998, Ramanathan continuó la línea de investigación, utilizando RTP para nitrurar precursores óxidos bimetálicos, tomando en cuenta que puede ocurrir el intercambio parcial de los átomos de nitrógeno por átomos de oxígeno y al mismo tiempo la sustitución del metal de transición para formar oxinitruros bimetálicos, obteniendo que la actividad competitiva de los oxinitruros de vanadio molibdeno con el catalizador sulfurado $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para HDO puede asociarse a la energía óptima de enlace entre el vanadio y el oxígeno, en vista de los resultados obtenidos por el mismo grupo de investigación para nitruro de vanadio.

Neylon y colaboradores, en 1999, demostraron que la actividad, no es la única propiedad catalítica comprobada de los sólidos de metales de transición, ya que obtuvieron que los carburos y nitruros de vanadio poseen una selectividad mayor que la del catalizador comercial de Platino-Estaño soportado, para conversión de hidrocarburos, la cual es atribuida a la estructura electrónica de la red cristalina, influenciada por la estructura del metal y el grado de transferencia de carga entre el átomo del metal y el de no metal.

Otro método para la preparación de estos sólidos es la Deposición Química de Vapor (CVD, por sus siglas en inglés), ya que fomenta la disponibilidad del metal en la superficie del soporte. Los sólidos que son sintetizados por esta técnica se obtienen al combinar cloruros del metal en atmósferas de nitrógeno, hidrógeno o amoníaco y han resultado más activos que el catalizador impregnado de molibdeno soportado en

alúmina para hidrotatamiento e hidrocraqueo, atribuyendo estas propiedades a la dispersión del metal en la superficie (Nagai y colaboradores, 2000).

O' Loughlin y colaboradores en 2000, sugirieron dos métodos para sintetizar nitruros de metales de transición. La síntesis autopropagante a alta temperatura (SHS, por sus siglas en inglés), que involucra la ignición de polvos del metal de alta área superficial bajo alta presión de nitrógeno o en la presencia de azida de sodio (Na_3N), sin embargo, aunque este método produce nitruros rápidamente, los metales que no reaccionaron o poco nitrurados pueden representar un problema. Y otro método que usa haluros de metal y nitruros de metales alcalinos o alcalino térreos en reacciones de intercambio denominadas metátesis. Estas reacciones son impulsadas por la formación de sales como productos termodinámicamente estables en el rango de temperatura al cual se llevan a cabo, se sabe que se alcanzan temperaturas cercanas a los 1300°C en un segundo.

Observando que las condiciones de síntesis tienen una fuerte influencia sobre el desempeño de los nitruros y carburos como catalizadores, Afanasiev en 2002, reportó la formación de nitruro de molibdeno por medio de la descomposición térmica de un precursor químicamente homogéneo, obtenido a partir de una sal de amonio y molibdeno y hexametilentetramina (HMTA). Este sólido fue colocado en una atmósfera de argón y sucesivamente expuesto a la reacción a temperatura controlada de la cual se obtuvo el nitruro deseado con un área específica de $71\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, que aunque se observa que es menor a las reportadas anteriormente, fue obtenida por un método que no presenta las limitaciones de difusión de las reacciones gas-sólido utilizadas por otros investigadores, además las características de los compuestos formados previos al nitruro durante la reacción de descomposición permiten concluir que se pueden utilizar otros precursores para la obtención de éste.

Estos precursores seguirían siendo preparados utilizando HMTA como fuente de carbono y nitrógeno, sin embargo al utilizar otras sales diferentes del heptamolibdato de amonio, se obtienen carburos y nitruros del metal aportado por la sal. Esto fue demostrado al sintetizar carburos y nitruros bimetálicos de cobalto y

Capítulo II

Marco Teórico

molibdeno, y sucesivamente descomponerlos térmicamente bajo una atmósfera de nitrógeno. Se pudo concluir que la naturaleza de las fases obtenidas depende de la composición del precursor y del gas utilizado durante la descomposición (Chouzier y colaboradores, 2006).

Capítulo III

CAPÍTULO III
METODOLOGÍA

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

Para la obtención de los catalizadores fue necesario en primer lugar sintetizar complejos precursores, en segundo lugar sintetizar los carburos y/o nitruros, los cuales fueron posteriormente caracterizados y por último se midió la actividad catalítica de los mismos.

3.1. Síntesis de los complejos precursores

Para la síntesis de los precursores, se utilizaron de tres sales como fuente de vanadio: Metavanadato de Amonio (NH_4VO_3), Vanadil Acetilacetato ($\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) y Sulfato de Vanadilo (VOSO_4). La fuente de carbono y nitrógeno fue hexametilentetramina (HMTA). Para formar los sólidos de partida se mezclaron cada una de las sales en solución con una solución de HMTA. A manera de garantizar la máxima eficiencia en la formación de los complejos, se mantuvieron controladas las condiciones más favorables para la reacción, tales como: el pH mediante la incorporación de un ácido (ácido oxálico) o una base (amoníaco), la temperatura (25-170 °C) según la sal y la concentración de las soluciones de las sales utilizadas.

3.2. Síntesis de los Carburos y/o Nitruros

Una vez obtenidos los polioxovanadatos, estos fueron descompuestos térmicamente utilizando para ello corrientes de nitrógeno (N_2), hidrógeno (H_2) o argón (Ar) para la síntesis de los carburos y/o nitruros monometálicos. El procedimiento consistió en colocar cierta cantidad de sólido de partida en un reactor de cuarzo que constaba de un sistema de inyección de gases que luego fue llevado a

un horno que permitía el aumento de la temperatura de manera controlada y uniforme. Para asegurar la mayor eficiencia en la síntesis de los catalizadores, fue necesario seleccionar las condiciones óptimas de operación para lo cual se realizó un barrido del flujo de gas, del tiempo de tratamiento y de la tasa de calentamiento.

La temperatura óptima de síntesis de los catalizadores se obtuvo mediante los resultados del análisis termogravimétrico realizado a los precursores, el cual se explica detalladamente más adelante. El esquema del equipo utilizado para la obtención de los carburos y/o nitruros se muestra en la figura 6:

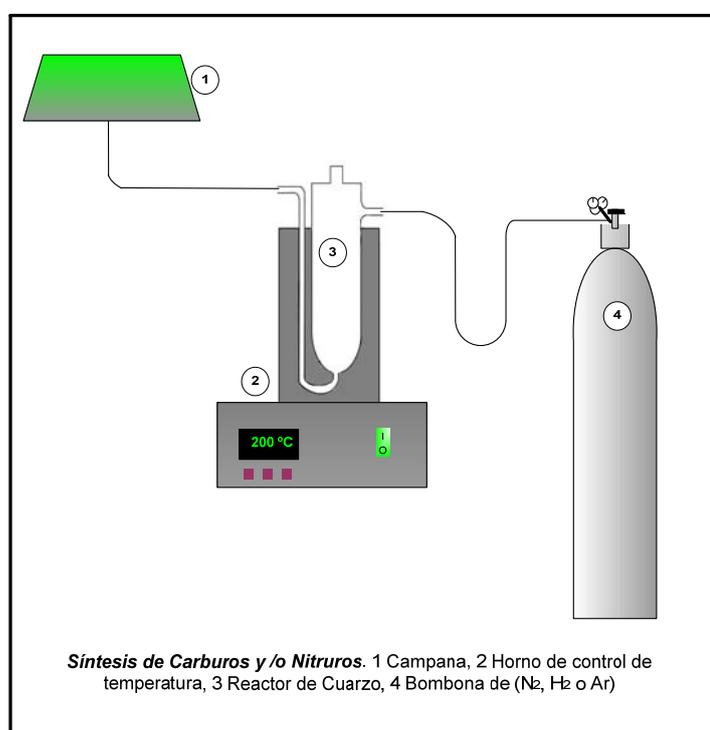


Figura 6. Esquema del equipo para la síntesis de los Carburos y/o Nitruros

3.3. Caracterización de los sólidos obtenidos

Estos análisis permitieron conocer las características tanto de los precursores como de los catalizadores, aportando a su vez información sobre su comportamiento y reactividad. Los métodos utilizados para la caracterización de sólidos fueron: el

análisis elemental, el análisis termogravimétrico (TGA), la espectroscopia inductiva de plasma (ICP), la difracción de rayos X (DRX), la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y método de BET.

3.3.1. Análisis Elemental

Para todo sólido sintetizado, resulta imprescindible la determinación de su pureza, para ello es necesario conocer las cantidades de cada elemento presentes en el mismo, lo cual es posible mediante un análisis elemental. Esta es una técnica instrumental, mediante la cual se pueden determinar los porcentajes de los elementos contenidos en el sólido. Este método consiste en someter una cantidad previamente pesada de sólido, a oxidación térmica entre 1100-1200 °C, en una atmósfera de oxígeno, con lo que se consigue la conversión total y cuantitativa de los componentes a CO₂ (Carbono), H₂O (Hidrógeno) y óxidos de nitrógeno. Estos últimos son reducidos en una columna apropiada para generar N₂. Los productos gaseosos son arrastrados a un módulo de separación donde se lleva a cabo la adsorción selectiva de CO₂ en una columna de cobre y de H₂O en una columna de plata, para ser separados unos de otros y ser medidos por un detector de conductividad térmica de uno en uno, por desorción térmica de CO₂ se mide el carbono y finalmente el H₂O permite medir el hidrógeno. Gracias a este método fue posible obtener la información necesaria para conocer la fórmula molecular del compuesto formado, lo cual es provechoso para las técnicas de caracterización posteriores.

3.3.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Es una técnica que permite registrar la masa de una muestra en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo, al ir aumentando la temperatura de la muestra de forma lineal con el tiempo, obteniéndose así un termograma, o representación de la pérdida de masa en función de la temperatura, y la derivada del mismo, de los cuales se obtiene un registro del proceso de descomposición de la

muestra (Skoog, 2001). Mediante esta técnica fue posible determinar la temperatura óptima de síntesis operación, así como la cinética de las reacciones que ocurren durante la descomposición térmica del sólido.

3.3.3. Espectroscopia de Plasma Inducido (ICP)

Esta técnica se basa en la espectroscopia de emisión atómica, solo que en lugar de utilizar llamas, hornos o descargas eléctricas para disociar las muestras en moléculas de átomos libres, utiliza plasma, dando lugar a un nuevo método conocido como espectroscopia de plasma inducido.

Un plasma acoplado inductivamente se puede generar al dirigir la energía de un generador de frecuencias de radio en un recipiente adecuado de gas, por lo general argón. Otros gases utilizados en esta tecnología son helio y nitrógeno. Es importante que el gas plasma sea puro ya que los contaminantes en el gas pueden apagar la antorcha (Ver figura 7).

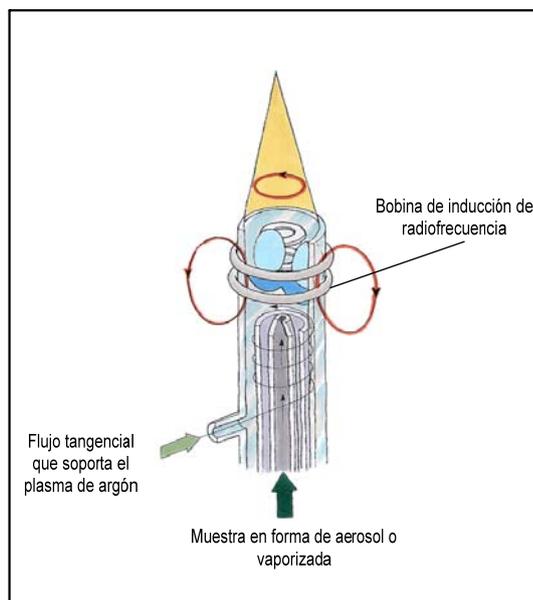


Figura 7. Fuente de plasma de acoplamiento inductivo

El acoplamiento se logra mediante la generación de un campo magnético que pasa por una zona de alta frecuencia de la corriente eléctrica producida a través de

una bobina de inducción refrigerada. El inductor genera rápidamente un campo magnético oscilante, orientado en el plano vertical de la bobina. La ionización del argón que fluye se inicia por una chispa que proviene de una bobina de Tesla (alto voltaje). Los iones resultantes y sus electrones asociados interactúan entonces con el campo magnético oscilante producido por la bobina de inducción. Esto genera suficiente energía para ionizar más átomos de argón por excitación de colisión. Los electrones generados en el campo magnético se hacen pasar perpendicularmente a la antorcha. A altas velocidades, cationes y electrones, conocidos como corrientes de Foucault, chocan con los átomos de argón para producir más ionización que causa un importante aumento de la temperatura. Dentro de 2 ms, un estado de equilibrio se crea con una alta densidad de electrones. El plasma se crea en la parte superior de la antorcha. La temperatura en el plasma oscila entre 6000-10000 K. Una cola larga y bien definida se desprende de la parte superior del plasma en la parte superior de la antorcha. Esta antorcha es la fuente espectroscópica. Contiene todos los átomos de analito y los iones que se han excitado por el calor del plasma (Skoog, 2001).

El éxito del ICP se debe a su capacidad para analizar simultáneamente muchos elementos en una gran cantidad de muestras durante un corto período de tiempo con muy buenos límites de detección para la mayoría de los elementos. Con esta técnica fue posible determinar la concentración de vanadio contenido tanto en los complejos precursores como en los catalizadores sintetizados.

3.3.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, formando un ángulo θ , parte de este haz se dispersa en todas direcciones debido a que los electrones asociados a los iones o átomos se encuentran en el trayecto, pero la porción no dispersada del haz, penetra a una segunda capa de átomos donde, nuevamente la fracción es dispersada y la que

queda pasa a una tercera capa, siendo este efecto acumulativo el fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado (Skoog, 2001).

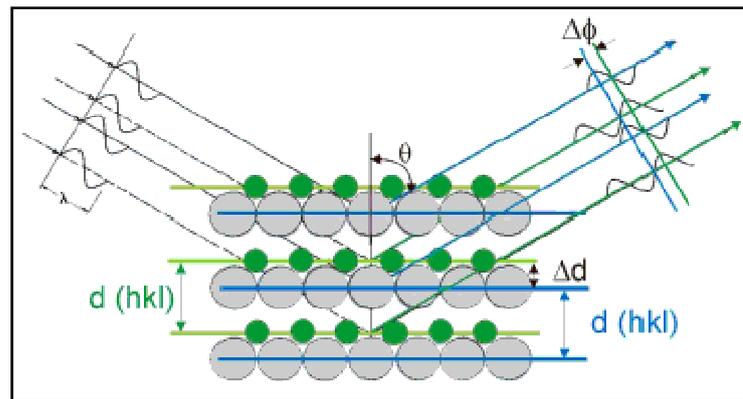


Figura 8. Difracción de rayos X producida por un cristal.

Según la Ley de Bragg, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, vienen dadas por la siguiente ecuación:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta$$

Donde:

n = Índice de refracción del medio.

λ = Longitud de onda de la radiación incidente.

d = Distancia entre los planos.

θ = Ángulo al cual aparece el máximo de difracción o ángulo de Bragg.

Con la técnica de difracción de rayos X, se pudo conocer estructura del material estudiado en forma de distancias interplanares, así como la información de

las fases cristalinas, a manera de identificar y diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y para estimar el tamaño de las partículas (Lobos, 2002).

3.3.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Con esta técnica, fue posible conocer la composición superficial de un material, así como el estado de oxidación de los elementos que la forman (Moulder, 1992). Mediante XPS se pueden detectar todos los elementos conocidos de la tabla periódica, exceptuando el hidrógeno y el helio. En la figura 9, se muestra una representación esquemática del procedimiento físico implicado, donde las tres líneas más bajas designadas por E_b , E_b' y E_b'' , representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Las tres líneas de la parte superior, representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia.

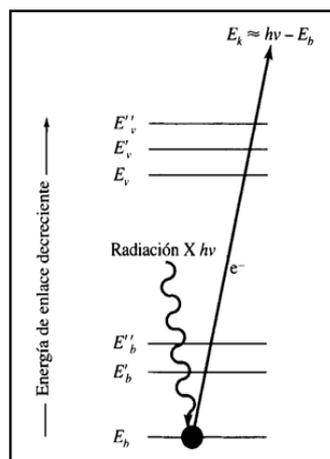


Figura 9. Esquema del proceso de XPS

Luego como se muestra en la figura, cuando uno de los fotones monocromáticos de rayos X de energía conocida ($h\nu$) desplaza a un electrón e^- de un orbital K de energía E_b , esta se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$E_b = h\nu - E_k - w$$

Donde:

E_b = energía de enlace del electrón en el átomo

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

E_k = energía cinética

w = función trabajo del espectrómetro

3.3.6. Microscopía Electrónica de Barrido

Para la caracterización de la superficie de los sólidos sintetizados se empleó esta técnica, con la cual fue posible conocer la morfología del material analizado dado que permite visualizar imágenes tridimensionales con una alta magnificación del sólido.

Las imágenes de la superficie en esta técnica se logran mediante un barrido o rastreo programado con un haz de electrones muy fino focalizado. Este proceso se da cuando el haz de electrones barre la superficie en línea recta y vuelve a la posición inicial y es desplazado hacia abajo con un incremento establecido. Este proceso se repite hasta barrer toda el área donde paralelamente se recibe una señal por encima de la superficie y se almacena en un sistema computarizado para posteriormente convertirse en imagen (Skoog, 2001). A continuación se muestra la representación de un microscopio electrónico de barrido.

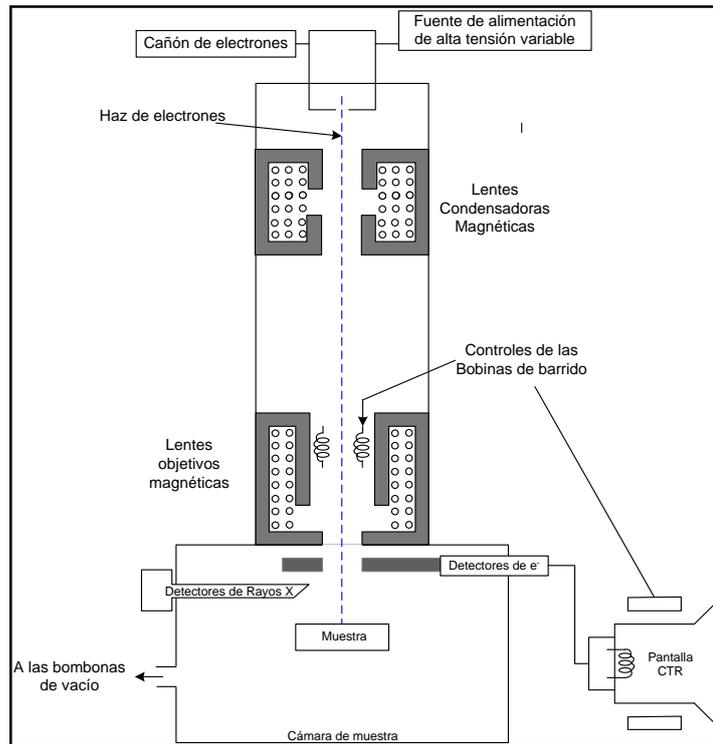


Figura 10. Microscopio electrónico de barrido

Para que todo el proceso anterior sea posible es necesario que la muestra a tratar sea conductora, de tal manera que los electrones reboten y transmitan la señal que se almacena para convertirse finalmente en imagen, de no ser conductora será necesario acondicionar la muestra recubriéndola con un metal que puede ser oro, platino, paladio o una mezcla de los mismos.

3.3.7. Medición del Área Superficial

El área superficial de un material es una propiedad fundamental para el control de velocidades de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. En un catalizador, conocer la magnitud del área específica, ayuda a determinar cuan satisfactoriamente se promueve una reacción química, o cuan efectivamente un absorbente puede eliminar un contaminante. El método por excelencia utilizado para

determinar el área específica de superficie, es el desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (BET). Este método se basa en la determinación de la cantidad de gas inerte absorbido, normalmente nitrógeno, requerido para formar una capa con un espesor monomolecular, es decir, una monocapa sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. Esta teoría se resume en la siguiente ecuación:

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

Donde:

Po= Presión de saturación de Vapor de nitrógeno

Vm = Volumen de la monocapa

C = Constante

V= Volumen del gas adsorbido

El área disponible para la adsorción o superficie específica, se determina, usando el volumen de la monocapa, para establecer el número de moléculas adsorbidas y una vez conocida el área de cada molécula.

3.4. Comprobación Actividad Catalítica

El cálculo de la actividad catalítica de los sólidos obtenidos, se determinó por la conversión de tiofeno en la etapa de hidrodesulfuración. Para ello, fue necesario presulfurar los sólidos con CS₂ /H₂ a manera de garantizar la formación de las fases activas. La reacción se llevó acabo in-situ, debido a que tuvo lugar sobre el catalizador sintetizado.

3.4.1. Presulfuración

Para la presulfuración fue necesario tomar 300 mg del sólido y colocarlo en un reactor de flujo continuo (ver figura 11) al cual se hizo pasar una corriente de

60mL/min de H₂ y 0.04mL/min de CS₂. Este tratamiento se llevó a cabo durante 2 horas a 250°C y presión atmosférica.

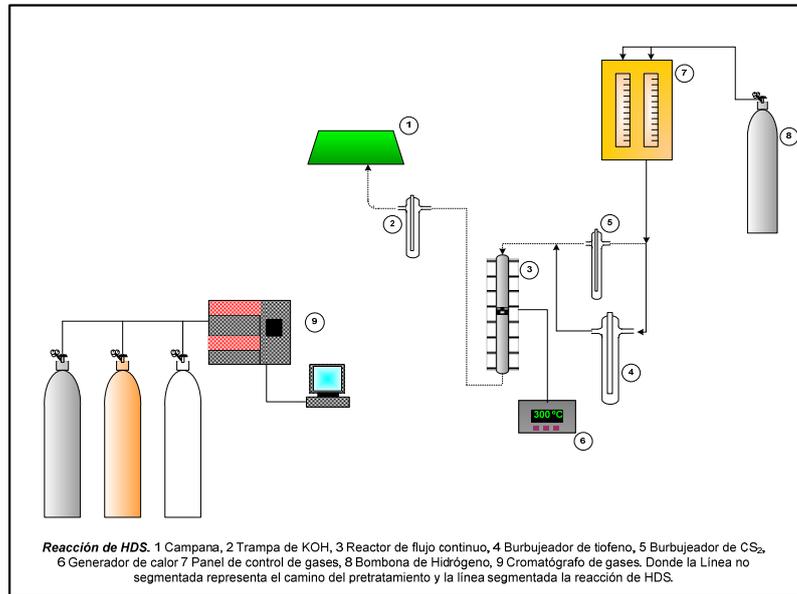


Figura 11. Esquema empleado para la reacción de HDS y análisis cromatográfico.

3.4.2. Hidrodesulfuración

En la HDS se utilizó para molécula de tiofeno como alimentación modelo, esta se transportó al reactor por arrastre de una corriente que contiene 60mL/min de H₂ y 0.04mL/min de CS₂ a una temperatura de 280°C y 7 atm de presión. Una vez alcanzadas las condiciones de la reacción, se inyectaron de manera periódica los productos de la misma a un cromatógrafo de gases, dado que este no se encuentra conectado en la misma línea de la reacción. Para calcular la conversión del tiofeno se tomó el producto de la reacción cada 20 minutos durante 3 horas llevado a cabo la reacción. La conversión alcanzada de tiofeno en cada toma, se calculó mediante la siguiente ecuación:

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

Donde:

Capítulo III

Metodología

C_0 = concentración de tiofeno inicial

C_f = concentración de tiofeno no convertido en un tiempo t .

Los valores resultantes serán normalizados en una curva de calibración, para finalmente calcular la conversión total de tiofeno en función de la cantidad no convertida del mismo, lo cual se logra obteniendo el área debajo de la curva.

Capítulo IV

CAPÍTULO IV
ANÁLISIS DE RESULTADOS

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1. Síntesis y caracterización de los complejos precursores

Una vez sintetizados los complejos precursores de acuerdo a lo descrito en la metodología, se procedió a su caracterización para trabajar con los sólidos de mejor calidad, en cuanto a su composición y rendimiento.

2.1.1. Síntesis y selección de los complejos precursores

Partiendo de tres sales de vanadio, metavanadato de amonio (NH_4VO_3), vanadil acetilacetato ($\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) y sulfato de vanadilo (VOSO_4) y como fuente de carbono y nitrógeno la hexametilentetramina (HMTA), se logró la formación de tres (3) complejos precursores.

Para la formación de los sólidos de partida se emplearon dos métodos de síntesis. El primero consistió en la disolución de la sal en una cantidad de agua destilada no mayor a 250 mL, e igualmente se diluyó la HMTA. En el caso del NH_4VO_3 y el $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ fue necesario realizar un cambio en el pH a ácido con la incorporación de ácido oxálico, y a su vez se aumentó gradualmente la temperatura para favorecer la dilución. Finalmente se realizó la mezcla de ambas soluciones y se procedió a filtrar el sólido obtenido y secar en una estufa. El segundo método consistió en mezclar mecánicamente la sal y la HMTA y triturarlas hasta alcanzar una mezcla homogénea. En la tabla 4 se resumen las condiciones de preparación cada sólido obtenido, donde C_V es la cantidad de vanadio teórica agregada en moles según el peso molecular de la sal utilizada y los átomos de vanadio que contuviera la misma y % m/m es el rendimiento alcanzado con respecto a la masa total de sales de partida y HMTA utilizada para la síntesis y la cantidad de precursor obtenido.

Capítulo IV

Análisis de Resultados

Tabla 4. Precursores obtenidos

Precursor	Sal de Vanadio	C _v (mol)	T (°C)	pH	%m/m	Método
AL-01	NH ₄ VO ₃	0.1	25 - 120	Ácido	39	Disolución
AL-02	VO(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	0.01	170	Ácido	No precipitó	Disolución
AL-03	VOSO ₄	0.1	25	Sin Cambios	39	Disolución

De la tabla anterior se puede observar que utilizando VO(C₅H₇O₂)₂ como fuente de vanadio no se obtiene un precipitado. Así mismo, en esta tabla no se reportan las condiciones correspondientes a los sólidos obtenidos por mezcla mecánica, debido a que nunca se logró la homogeneidad en la mezcla, contrario a lo reportado por Zhang y Li en 2005, lo cual puede deberse a que no se utilizó un molino de bola, a diferencia de estos investigadores.

2.1.2. Análisis Elemental

Una vez seleccionados los sólidos de partida, se obtuvieron las concentraciones de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre de los mismos, mediante el análisis elemental realizado con el Elemental Analyzer EA-1018 del Centro de Química del Instituto de Investigaciones Científicas (IVIC). En la tabla 5 se resumen los resultados de los análisis elementales obtenidos.

Tabla 5. Análisis Elemental de los precursores

Precursor	%Nitrógeno	%Carbono	%Hidrógeno	%Azufre
AL-01	12,63	12,41	3,03	-
AL-03	8,52	10,73	4,26	3,82

En esta tabla se observa que las concentraciones de carbono y nitrógeno son mayores para el precursor AL-01. Esto implica que sería una mejor fuente de carbono y nitrógeno para la síntesis de los catalizadores, lo cual favorecería la

Capítulo IV

Análisis de Resultados

formación de carburos y/o nitruros, sin embargo sugiere que para el precursor AL-03 la concentración de otros elementos como vanadio u oxígeno será mayor, lo cual podría favorecer la formación de óxidos del mencionado metal.

Las concentraciones de vanadio presentes en los complejos precursores, se obtuvieron gracias a la espectroscopia electrónica de plasma (ICP), tales resultados se reportan en la tabla 6 mostrada a continuación.

Tabla 6. Concentraciones de vanadio presente en los precursores

Precursor	%Vanadio
AL-01	34,07
AL-03	31,85

Lo expuesto en la tabla anterior concuerda parcialmente con los resultados del análisis elemental discutidos previamente, para el precursor AL – 01 la concentración del metal presente es mayor, esto implica que la concentración de oxígeno en el precursor AL-03 es mayor que en el AL-01. Finalmente se obtuvo la cantidad de oxígeno por diferencia de porcentajes, dado que en ambos sólidos existe una cantidad importante de este elemento, proveniente de la sal y del contacto con el ambiente de los sólidos durante la síntesis. Una vez conocidos los porcentajes máxicos de los elementos que componen los complejos de partida, es pudo determinar la posible formula empírica de los mismos. A continuación se presenta la formula empírica probable resultante para el precursor AL – 01.



La formula anterior concuerda con lo esperado dado que corresponde a un complejo formado por HMTA, siendo este el grupo $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$. De igual manera se observa en la formula empírica obtenida para el complejo formado a partir de sulfato de vanadilo (VOSO_4), es decir el precursor AL – 03, cuya posible fórmula se presenta a continuación.



Vale la pena recalcar que en ambos casos, estas fórmulas se obtienen basadas en la composición porcentual de los elementos que se encuentran en los precursores y teniendo como grupo acomplejante la HMTA, sin embargo se hace necesario la incorporación de otros análisis de manera de llegar a la fórmula correcta.

2.1.3. Análisis Termogravimétrico de los complejos precursores

Para determinar la temperatura a la cual se obtendría el mejor rendimiento durante la descomposición térmica de los complejos precursores, se analizaron los picos observados en los termogramas mostrados en la figura 12. Estas curvas se obtuvieron trabajando con los equipos marca Dupont Instruments Thermogravimetric Analyzer 951 y Thermal Analyzer 990, bajo una mezcla de hidrógeno y nitrógeno (10% H₂ y balance de N₂), ya que éstos serían los gases utilizados para sintetizar los catalizadores.

El termograma de la figura 12a permite observar la pérdida de un porcentaje significativo de la masa de la muestra en una temperatura en el rango de 180° a 250° C, lo que implica la pérdida de un grupo funcional. El termograma diferencial de la figura 12b, proporciona la temperatura exacta de descomposición del complejo, 228° C, lo que sugiere que se debe trabajar a temperaturas por debajo de ésta, siempre y cuando sean suficientes para la formación de los catalizadores.

Análisis de Resultados

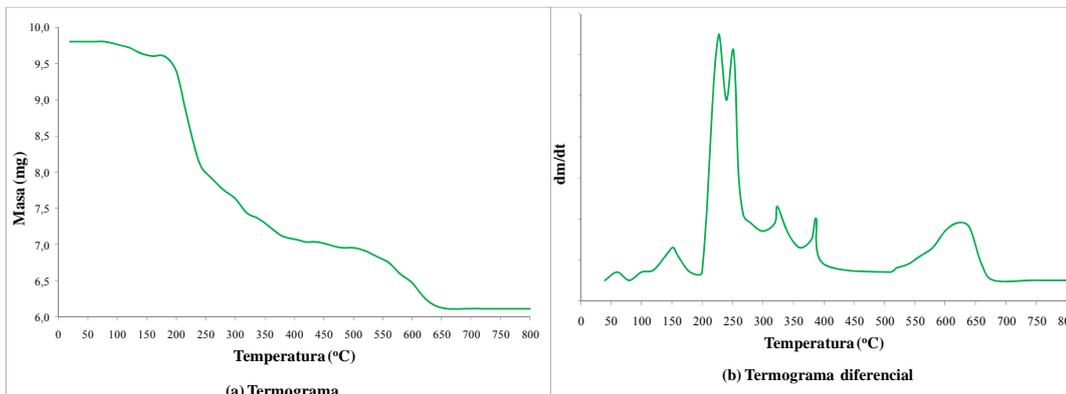


Figura 12. Termogramas de la Descomposición del Precursor AL-01 bajo atmósfera reductora

Análogamente las figuras 13a y 13b, sugieren que la temperatura de descomposición del precursor AL-03 es 216° C.

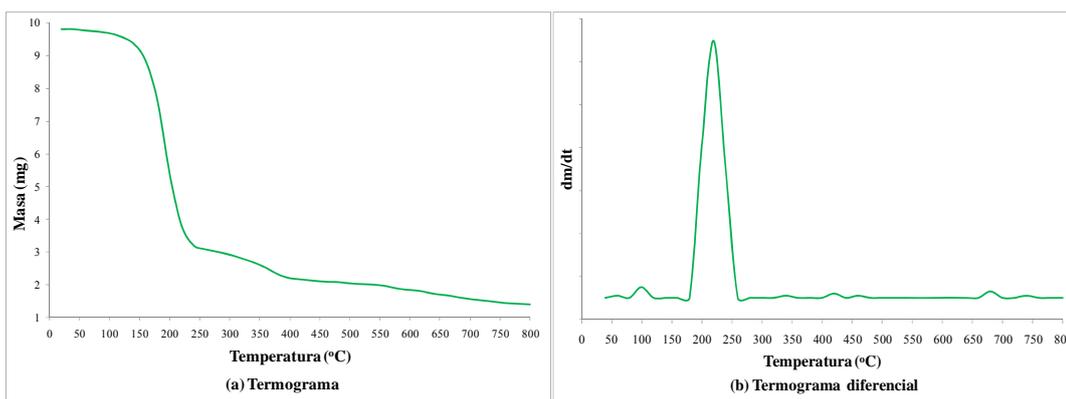


Figura 13. Termogramas de la Descomposición del Precursor AL-03 bajo atmósfera reductora.

Al comparar las graficas 12a y 13a, se puede observar que la pérdida de masa con respecto al tiempo del precursor AL-01 es diferente a la que se presenta para el AL- 03. En principio, el precursor AL-01 solo alcanza a perder cerca del 40% de su masa, mientras que el precursor AL-03 se descompone en totalidad, esto se debe a que el sólido AL-01 posee varios tipos de especies volátiles, como el amoníaco y los productos de descomposición del HMTA, mientras que el sólido AL-03 sólo presentan la descomposición del HMTA conformando este un 95% de la masa del sólido. En vista de que sus formulas empíricas son diferentes se explica la aparición

de un mayor número de picos para el sólido AL-01. Sin embargo, para ambos sólidos la aparición de un pico por debajo de 250°C indica la descomposición de la HMTA.

4.2. Síntesis y caracterización de los catalizadores

Como fue descrito en la metodología, para determinar la influencia de las condiciones de síntesis se realizaron diversos experimentos, variando el tipo y flujo del gas utilizado, la velocidad de calentamiento y el precursor. A cada una de estas variables se le asignó un número que permite identificar las muestras con facilidad de acuerdo al esquema mostrado en la figura 14. En el Apéndice A se reportan las condiciones de síntesis de todos los catalizadores obtenidos.

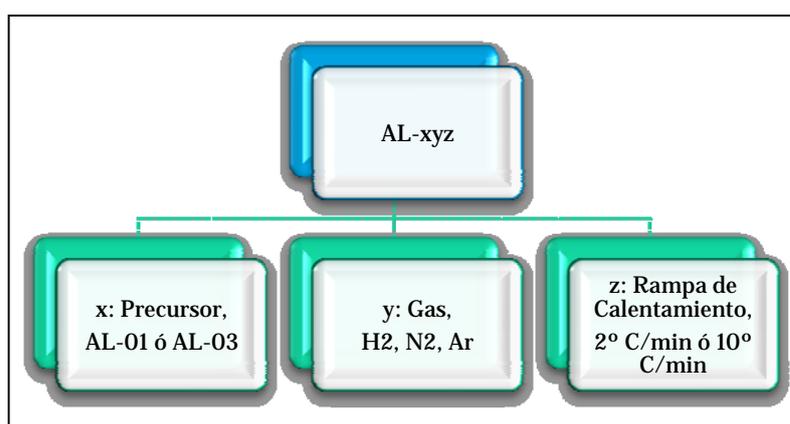


Figura 14. Esquema de la nomenclatura utilizada para identificar los sólidos

Para determinar a cuales de estos sólidos era recomendable comprobar la actividad catalítica, se caracterizaron como se indicó en la metodología, obteniendo los resultados que se describen a continuación.

4.2.1. Análisis Elemental

Al igual que con los complejos precursores, en la tabla 7 se tienen los resultados obtenidos para los catalizadores del contenido de carbono, nitrógeno e hidrógeno y azufre, que permiten estudiar los efectos de las condiciones de síntesis.

Capítulo IV

Análisis de Resultados

Tabla 7. Análisis elemental de los catalizadores.

Catalizador	%Nitrógeno	%Carbono	%Hidrógeno	%Azufre
AL-111	4,990	2,017	1,052	-
AL-311	9,651	12,401	2,773	7,536
AL-312	9,353	12,274	3,317	6,820
AL-321	10,222	12,681	2,924	7,753
AL-331	7,453	8,796	2,608	5,088
AL-311 P	7,431	8,922	2,267	6,388

Se observa que el sólido obtenido del precursor AL-01 (AL-111) tiene un menor porcentaje de los elementos en todos los casos, esto puede deberse a que otros elementos presentes en el sólido tales como oxígeno o vanadio hayan aumentado producto de la reducción. También se tiene que el N₂ no actúa como agente nitridante ya que la cantidad de este elemento presente en el sólido AL-321 no difiere significativamente del resto, lo que concuerda con lo obtenido por Chouzier *et al.*(2006). Finalmente, se tiene que para el sólido que fue expuesto mientras se enfriaba a una atmósfera de argón y 1% de O₂ luego de la descomposición térmica, proceso que se denomina pasivado (AL-311P) los porcentajes máxicos son menores a los de los demás catalizadores, esto se puede deber a una mayor cantidad de oxígeno presente proveniente de la capa protectora generada con dicho procedimiento.

4.2.2. Difracción de Rayos X

De esta técnica se obtuvo un gráfico que exhibe la intensidad de las señales que produce el sólido en función del doble ángulo de la incidencia de la radiación. Dichas señales son características de cada compuesto y han sido agrupadas por el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD por sus siglas en inglés) en una base de datos que se utiliza como referencia para identificar las fases cristalinas presentes en la muestra analizada. Esta técnica se llevó a cabo en el equipo Siemens D-5005 del Laboratorio de Difracción de Rayos X del Centro de Química del IVIC.

Capítulo IV

Análisis de Resultados

En la figura 15 se muestran los difractogramas reportados en la bibliografía para carburos y nitruros de vanadio y en el Apéndice B se muestran las tarjetas y figuras pertenecientes a la base de datos del ICDD que permitieron verificar la información.

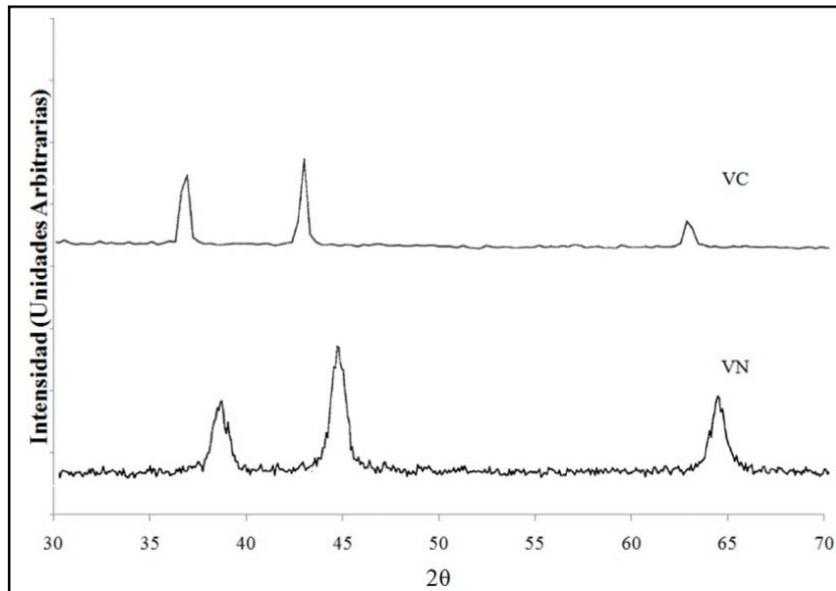
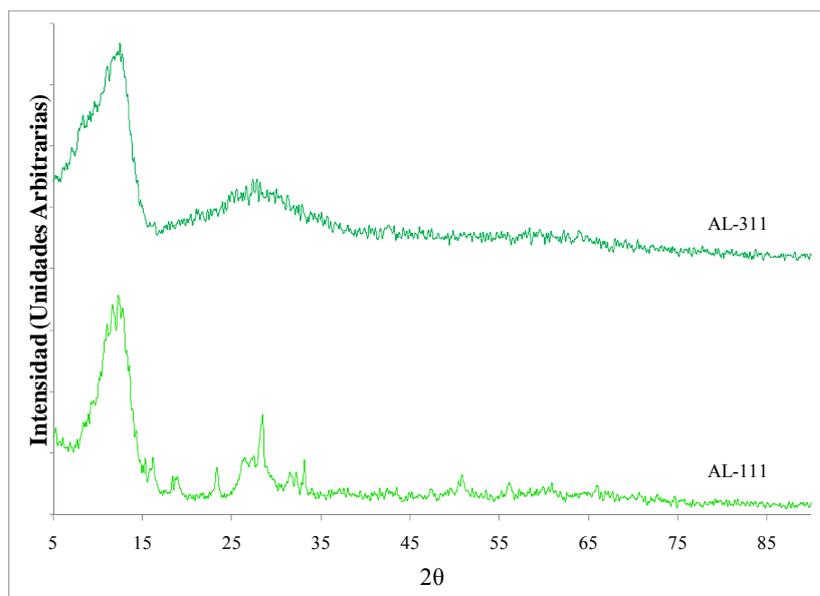


Figura 15. Patrones de difracción de rayos X para carburo y nitruro de vanadio. (Neylon *et al.*, 1999)



Capítulo IV

Análisis de Resultados

Figura 16. Difractogramas obtenidos para las muestras AL-311 y AL-111.

Los resultados obtenidos utilizando esta técnica no fueron concluyentes, esto se debe a que la relación señal/ruido es muy baja y no permite la identificación de las fases cristalinas presentes, tal como se muestra en la figura 16, que contiene los difractogramas de dos muestras sintetizadas bajo una atmósfera de hidrógeno utilizando la misma rampa de calentamiento para ambas, variando el precursor utilizado. Los mismos resultados son observados al modificar la atmósfera utilizada y la rampa de calentamiento.

Es importante destacar que el primer pico observado corresponde al portamuestras, y aunque el catalizador AL-111 exhibe algunos picos que se pueden diferenciar del ruido a diferencia de la muestra AL-311, los mismos no son suficientes para permitir la caracterización de las fases cristalinas específicas, sugiriendo la obtención de sólidos amorfos, pequeñas cantidades de nitruros y/o carburos o la formación de partículas muy pequeñas que estén fuera del rango de detección del equipo.

En la figura 17 se exponen los difractogramas obtenidos para catalizadores sintetizados a partir de un mismo precursor (AL – 03), bajo una atmósfera de hidrógeno, variando la razón de calentamiento. En esta gráfica no se observaron variaciones significativas, lo cual sugiere que la razón de calentamiento no resulta influyente en la presencia de fases cristalinas en los sólidos obtenidos.

Análisis de Resultados

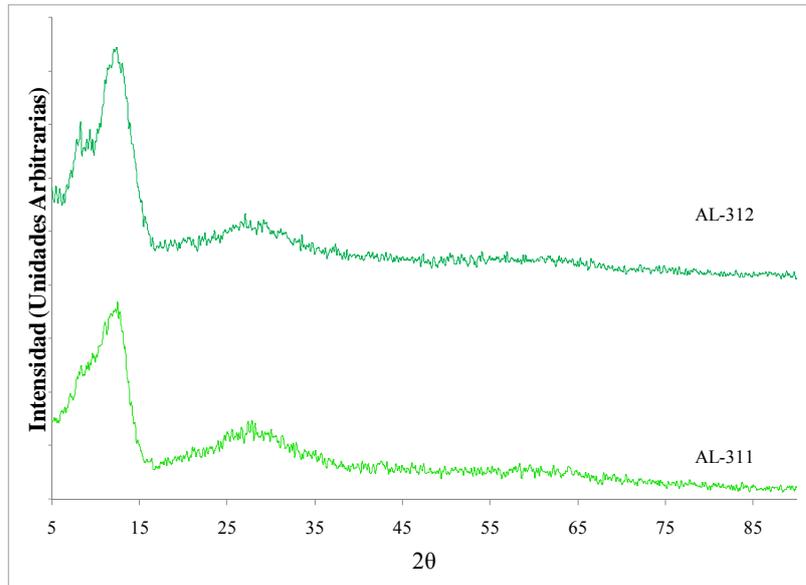


Figura 17. Difractogramas para las muestras AL – 311 y AL – 312

Análogo a lo que se muestra en la figura anterior, se presenta en la figura 18, donde exponen los difractogramas obtenidos para catalizadores derivados del precursor AL – 03, expuestos a atmósferas de H₂ (AL-311), N₂ (AL-321) y Ar (AL-331), bajo una misma rampa de calentamiento (10°C/min). Es dicha figura se puede observar como mantienen el mismo comportamiento.

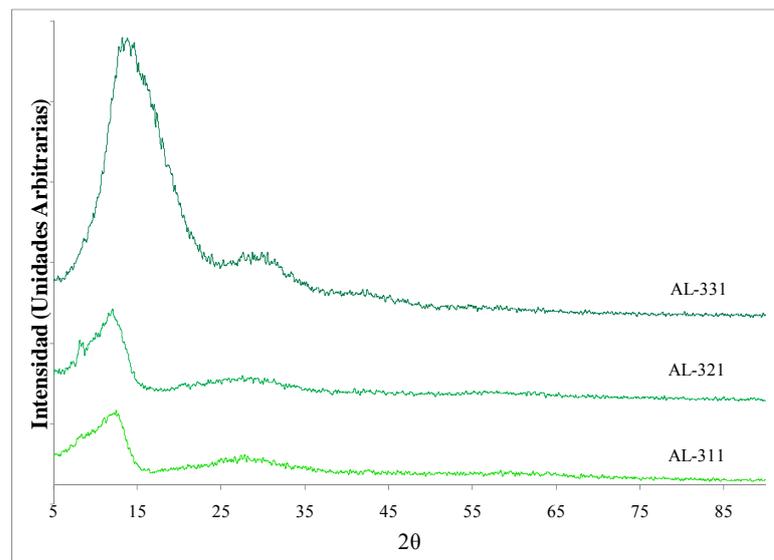


Figura 18. Difractogramas para sólidos obtenidos bajo una atmosfera de H₂, N₂, Ar

De lo anterior se pudo observar que los sólidos obtenidos exhiben una tendencia similar bajo diferentes condiciones de reacción lo cual sugiere una no dependencia de las características cristalográficas de los sólidos con dichas condiciones.

4.2.3. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Cuando una radiación electromagnética de frecuencia suficiente choca contra la superficie del analito, cada fotón que la compone transmite toda su energía a un electrón, el cual usa una parte para salir y la otra la almacena como energía cinética, esta última se mide en un espectrómetro de electrones, permitiendo determinar la energía que atrapa al electrón, la cual es característica para cada elemento. En consecuencia, esta técnica ofrece como resultado un espectro de la cantidad de electrones emitidos en función de la energía que utilizó cada uno de ellos para salir, o energía de enlace.

Este espectro debe ser ajustado teniendo en cuenta ciertas consideraciones con respecto al elemento al cual corresponde, ya que la energía de enlace registrada depende de la disposición de los electrones, esto se debe a que dichos electrones por la forma como pueden estar dispuestos, generan momentos angulares al girar en torno al núcleo (momento angular de orbital) y al girar en torno a su propio eje (momento angular de espín), que a su vez crean momentos magnéticos que complican el espectro de emisión, originando por ejemplo para el caso del vanadio, líneas desdobladas en dos, denominadas dobletes, que tienen características particulares, que influyen en el ajuste de los picos arrojados por el análisis.

Las figuras que se muestran a continuación corresponden a los espectros ajustados para cada elemento que se esperaba detectar en la muestra AL-121, de las cuales algunos de los picos pudieron ser identificados en la base de datos en línea

creada por la compañía Thermo Fisher Scientific, que puede ser encontrada en la página web www.lasurface.com.

Las siguientes figuras muestran los espectros obtenidos para un sólido sintetizado bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando una tasa de calentamiento de $10^{\circ} \text{C}/\text{min}$. Estos datos se obtuvieron mediante el uso del Espectrómetro Fotoelectrónico de Rayos X marca VG Scientific, modelo ESCALAB 220 I–XL en el Laboratorio de Microscopía del Centro de Química del IVIC.

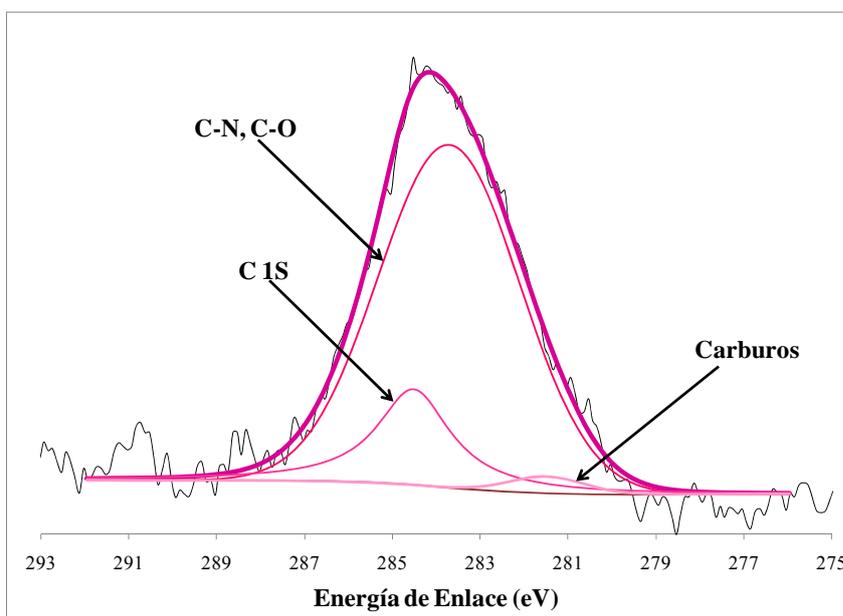


Figura 19. Espectro obtenido de la muestra AL-121 del nivel Carbono 1S

En la figura 19, se observan tres líneas espectrales bien resueltas, en 284,1 eV, 281,9 eV y 286,23 eV, las cuales tomando como referencia de la base de datos citada anteriormente el carbono puro 286,4 eV, permiten asignar a los valores una incertidumbre de $\pm 0,6 \text{ eV}$ y así hacer la identificación de las siguientes fases: C, carburo del metal y los enlaces C-O y C-N correspondientes a la contaminación

Capítulo IV

Análisis de Resultados

proveniente del CO₂ y el hidrocarburo de la cámara de análisis , respectivamente para cada energía reportada.

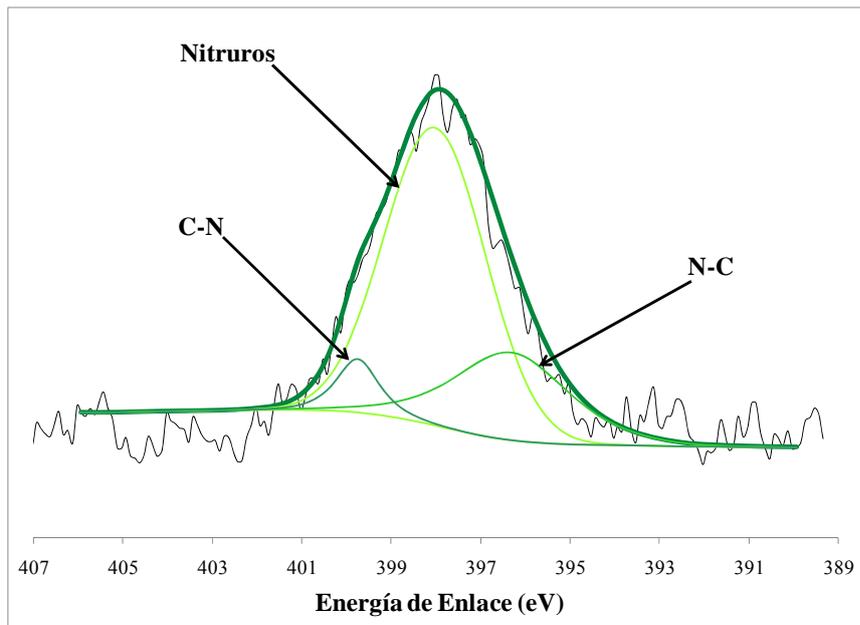


Figura 20. Espectro obtenido de la muestra AL-121 del nivel Nitrógeno 1S

En la figura 20, se pueden identificar las tres líneas presentes, en $397,8 \pm 0,6$ eV que corresponde a nitruros y en $395,7 \pm 0,6$ eV y $396,3 \pm 0,6$ eV que indica la presencia de enlaces C-N.

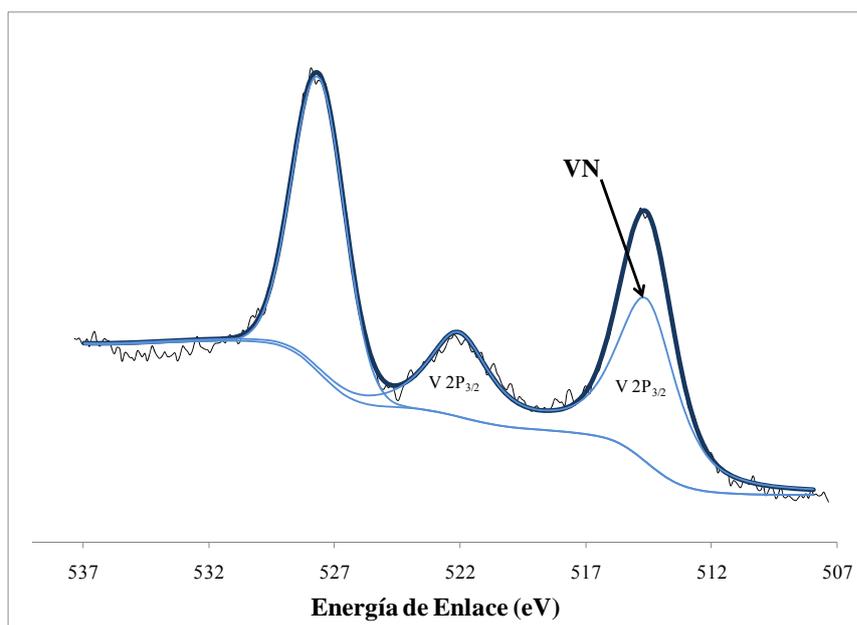


Figura 21. Espectro obtenido de la muestra AL-121 del nivel Vanadio 2P

En el caso del vanadio de la figura 21, el valor del pico encontrado gracias al ajuste realizado es $514,6 \pm 0,6$ eV, e indica que el sólido encontrado es un nitruro de vanadio.

Sin embargo, esto no ocurre con todos los sólidos analizados, muchas de las líneas espectrales no pueden ser asignadas a una fase, dichas figuras se encuentran en el Apéndice C, donde se observa que algunas no señalan con certeza la presencia de carburos o nitruros de vanadio como se esperaba.

4.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Al exponer la muestra a un haz de electrones se generan varias señales, de las cuales dos de ellas son las que suministran la mayor cantidad de información: Los electrones secundarios, que son emitidos de los átomos que ocupan la superficie produciéndose una imagen de alta resolución y los rayos X despididos, los cuales poseen una energía característica cuya detección y medida permite realizar un análisis elemental, que provee un estudio cualitativo de la superficie hasta una profundidad de

Capítulo IV

Análisis de Resultados

uno o dos micrones. Para este trabajo, este análisis se realizó con el equipo Scanning Electron Microscope Hitachi S2400 utilizando como fuente de rayos X el equipo Termo Fisher Scientific, ubicado en el centro de Microscopía Electrónica de la Escuela de Ingeniería de Metalurgia y Ciencia de los Materiales. Dado que los catalizadores sintetizados no poseen conductividad, fue necesario metalizarlos para lo cual se utilizó el equipo Hitachi e102 Ion Sputter.

La siguiente figura es la imagen resultado de la aplicación de esta técnica, en la cual se puede observar que al descomponer térmicamente el precursor AL-03 bajo una atmósfera de hidrógeno utilizando una tasa de 10° C/min se obtiene un sólido amorfo y poroso. El análisis elemental arrojado por esta técnica indica que en promedio el $86,2 \pm 0,6$ % del peso de la muestra es vanadio y el $13,0 \pm 0,1$ % es azufre, el resto corresponde a contaminantes, que provienen de la trituration del sólido precursor en un mortero que fue utilizado para triturar sílica y alúmina a pesar de haber sido limpiado cuidadosamente la transferencia de sólido se llevo a cabo, tal contaminante se observó en la micrografía como partículas sobre la superficie del sólido. Una de las limitaciones de esta técnica es la imposibilidad de identificar elementos livianos, los cual explica que no cuantifique la presencia de carbono ni de nitrógeno, sin embargo, si son detectados. Este resultado concuerda con el difractograma de Rayos X del sólido AL-311 (mostrado en las figuras 16, 17 y 18) el cual es característico de un sólido amorfo.

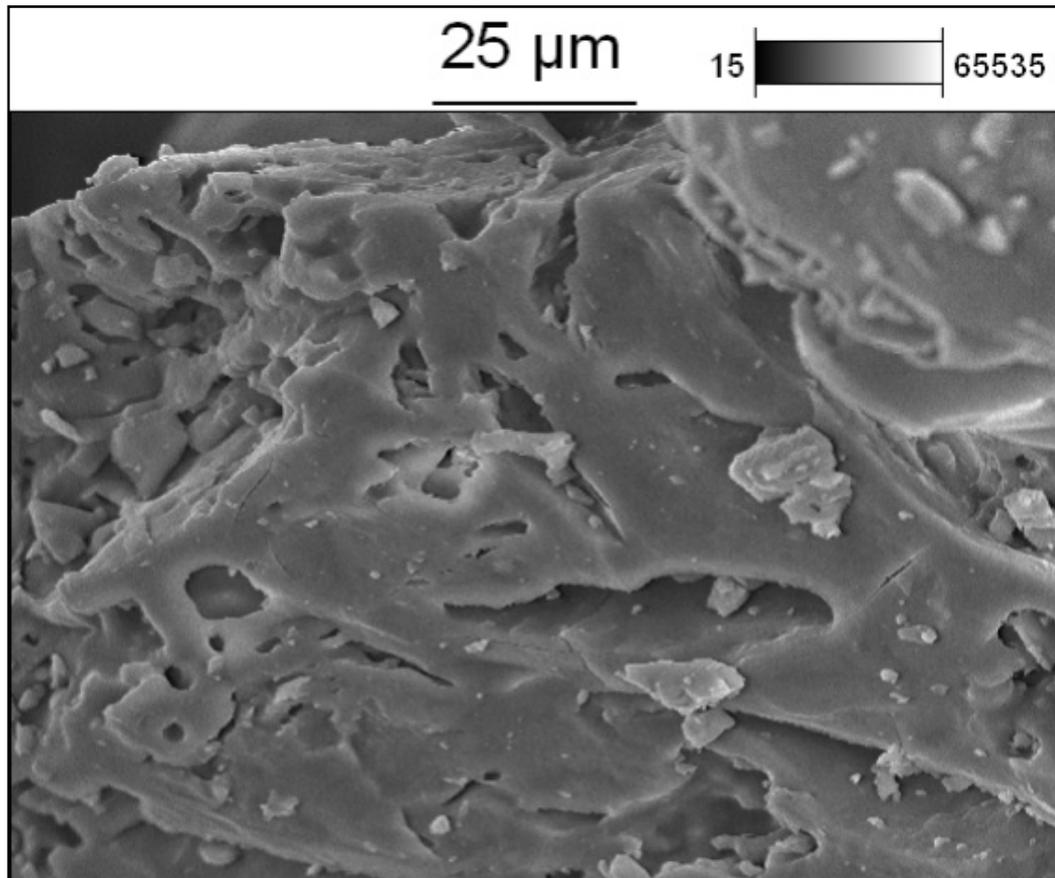


Figura 22. Micrografía del sólido AL-311 x1000.

Seguidamente se muestra la imagen obtenida de un sólido sintetizado utilizando el precursor AL-01 bajo una atmósfera de argón y una tasa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en la cual se observa una mayor cristalinidad que en la muestra anterior, las partículas muestran caras y aristas, así mismo se evidencia la presencia de contaminantes dispuestos sobre la superficie como partículas de menor tamaño.

De igual manera el análisis elemental que resulta del uso de esta técnica, detectó la presencia de oxígeno y carbono, a diferencia de la muestra anterior, no se detectaron nitrógeno ni azufre, este último elemento, no se esperaba encontrar en el sólido debido a que el precursor utilizado no contiene azufre. En vista que no se

pueden cuantificar los elementos livianos, la técnica arroja un $98,7 \pm 0,5$ % en peso de vanadio.

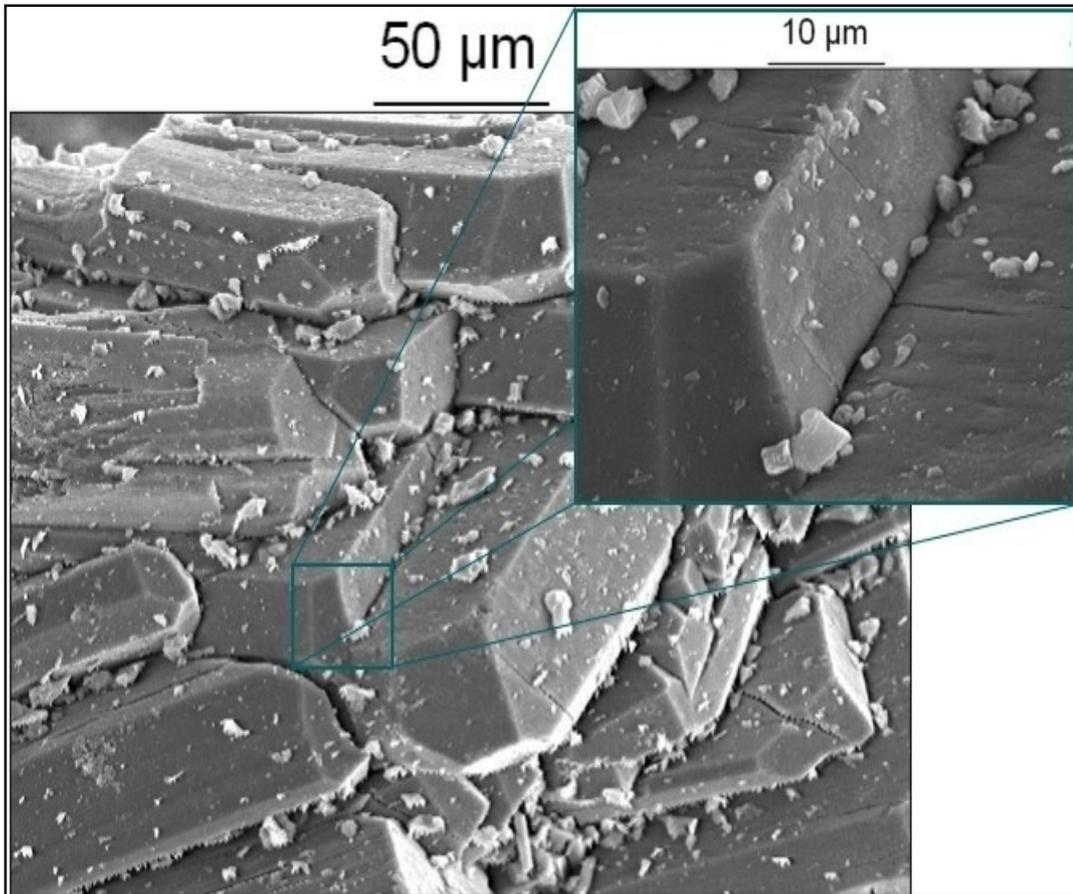


Figura 23. Micrografía del sólido AL-131 x500 y ampliación x3000.

4.2.5. Medición del Área Superficial

Una propiedad de gran importancia para todo catalizador, es el área superficial, debido a su influencia en la actividad del sólido. El área superficial de los catalizadores sintetizados se obtuvo por adsorción de nitrógeno, en el equipo ASAP 2010 Micromeritics ubicado en el Centro de Química del IVIC.

Capítulo IV

Análisis de Resultados

En la siguiente tabla se pueden observar las áreas de los catalizadores sintetizados.

Tabla 8. Área Superficial de los catalizadores sintetizados

CATALIZADOR	ÁREA (m²/g)
AL – 111	45 ± 3
AL – 121	3 ± 1
AL – 122	23 ± 1
AL – 131	24 ± 1
AL – 132	34 ± 2
AL – 311	73 ± 12
AL – 312	47 ± 7
AL – 321	38 ± 5
AL – 322	46 ± 5
AL – 331	69 ± 1
AL – 311 P	37 ± 5

El área superficial de un catalizador se encuentra íntimamente ligada con la morfología. Mientras más ordenada se encuentre la disposición de las moléculas en el catalizador, este será más cristalino, con lo que posiblemente tendrá una menor área. En la tabla 8 se puede observar que las áreas superficiales de los catalizadores sintetizados utilizando el precursor AL-01, son más bajas que las obtenidas al usar el precursor AL-03, y al comparar los resultados mostrados en la tabla anterior con los arrojados por la microscopía electrónica de barrido, se evidencia que esto se debe a que el catalizador con mayor área corresponde a un sólido con gran porosidad. Del comportamiento obtenido se puede inferir que la estructura de los catalizadores derivados del precursor AL – 03 poseen una distribución irregular de las moléculas y por ende son más porosos, en comparación con los sólidos obtenidos a partir del sólido AL – 01.

Capítulo IV

Análisis de Resultados

Un aspecto que vale la pena destacar de la tabla anterior es el valor del área superficial obtenido para el catalizador AL-121, el cual es mucho menor en comparación con el área obtenida por los catalizadores derivados del mismo precursor (AL-01). Esto puede deberse a que en este sólido no ocurre completamente la descomposición térmica dado que el sólido en su mayoría no se compone de la superficie, sino de la masa o bulk, por lo que no posee las características propias de un nitruro aunque se detecte en la superficie.

En la tabla 8, también destaca el efecto de la pasivación del sólido, procedimiento que incide negativamente sobre el valor de superficie específica, evidenciado en el caso de los catalizadores AL-311 y AL-311P, donde se utilizó la misma rampa de calentamiento, la misma atmósfera de síntesis y el mismo precursor y se obtuvo que el sólido no pasivado tiene un área dos veces mayor, esto concuerda con lo indicado en la bibliografía por Volpe y colaboradores en 1983. El efecto de la rampa de calentamiento no es tan obvio dado que dependiendo de cómo se combine con el tipo de precursor y el gas de síntesis, se obtienen resultados que no permiten concluir cual de las dos tasas utilizadas es mejor. Para el caso de la atmósfera utilizada, los menores valores de área superficial se obtuvieron, en todos los casos, para el nitrógeno.

Los resultados obtenidos para los sólidos sintetizados, son relativamente bajos con respecto a catalizadores soportados, los cuales pueden alcanzar un área sobre los 200 m²/gr, lo anterior se debe a que son catalizadores máxicos. Así mismo, los resultados expuestos en la tabla anterior muestran una gran similitud con los resultados obtenidos por Afanasiev en el 2002, donde obtuvo catalizadores máxicos con áreas de 71 m²/gr.

4.2.6. Propiedades Catalíticas de los sólidos sintetizados en HDS de Tiofeno.

La capacidad catalítica de los sólidos sintetizados se evaluó mediante las reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno a 280°C y 7 atmósferas de presión. Esto fue posible gracias al montaje de HDS de tiofeno a alta presión del Laboratorio de Desarrollo de Procesos de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. La figura 24, mostrada a continuación, exhibe el comportamiento de la conversión con respecto al tiempo que mostraron los sólidos derivados del precursor AL – 03 sintetizados bajo diferentes condiciones de operación.

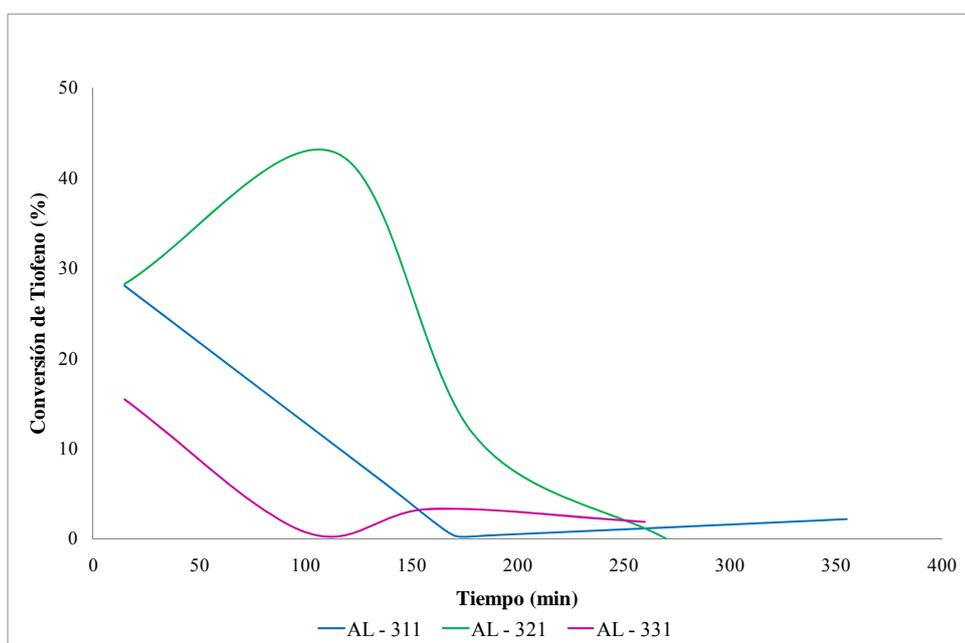


Figura 24. Conversión en función del tiempo de reacción de HDS de tiofeno de catalizadores obtenidos a partir del precursor AL – 03 en diferentes atmósferas de descomposición.

En la grafica anterior se puede observar que los sólidos sintetizados a partir del precursor AL–03 y utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min, mostraron comportamientos diferentes dependiendo del gas de síntesis utilizado. La tendencia de la conversión en función del tiempo del sólido expuesto a una atmósfera de hidrógeno (AL–311) resultó similar a la arrojada por el sólido utilizando argón (AL-331), sin embargo este último presenta una desactivación más rápida con respecto al anterior ocasionando un cambio en esta tendencia después de 150 minutos

Análisis de Resultados

de reacción. Contraria a las tendencias anteriores, fue la observada por el catalizador expuesto a N_2 (AL-321), dado que al principio de la reacción presentó una conversión de tiofeno de 28,2%, la cual se incrementó una vez transcurridos 120 minutos de reacción a 42,7%.

En la figura 25, se exhibe el comportamiento en cuanto a la conversión total de tiofeno obtenido para los catalizadores sintetizados a partir de distintos gases de síntesis.

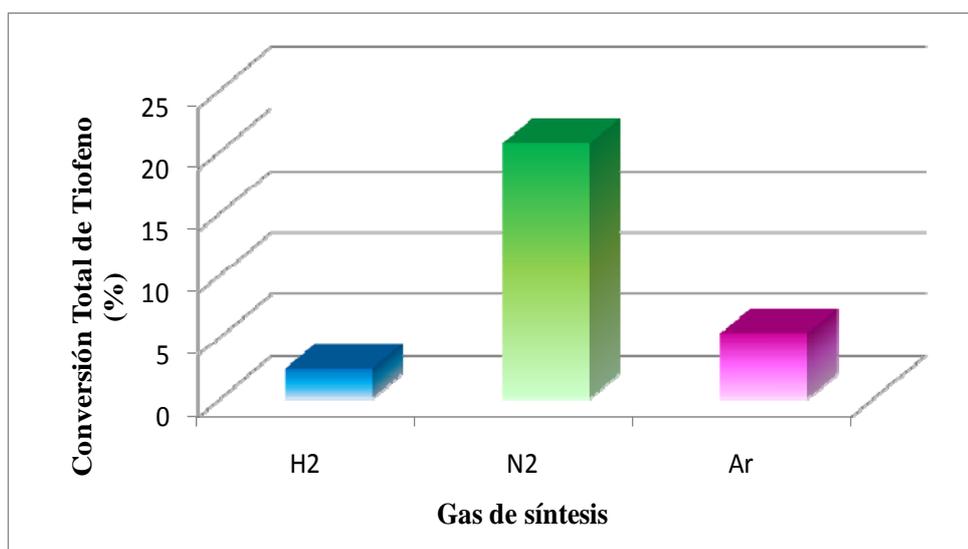


Figura 25. Influencia del gas de síntesis utilizado en relación a la conversión total de tiofeno.

El sólido AL-321 mostró una actividad catalítica superior a la de los catalizadores obtenidos utilizando de hidrógeno o argón, esto sugiere que el efecto reductor del H_2 a altas presiones es muy agresivo, en consecuencia se generan muchas vacancias aniónicas y no hay suficientes átomos de oxígeno disponibles para adsorber los átomos de H_2 , tal como explican Lipsch y Schuit (1969). De aquí que se tenga una alta actividad, pero la rápida desactivación origina una baja conversión. En el caso del argón no se tiene una atmósfera reductora, en consecuencia la conversión inicial es menor dando como resultado bajas actividades y baja conversión. Las actividades obtenidas para los sólidos resultantes analizados previamente se muestran a continuación en la tabla 9.

Capítulo IV

Análisis de Resultados

Tabla 9. Actividad catalítica de los sólidos sintetizados a partir del precursor AL-03 utilizando diferentes atmósferas.

CATALIZADOR	GAS DE SÍNTESIS	ACTIVIDAD (Moles Tiofeno conv/gcat*min)
AL-311	H ₂	7382,4
AL-321	N ₂	69844,2
AL-331	Ar	142,1

En el sólido AL-311 se presume que la rápida desactivación no permitió que se llevara a cabo la hidrogenólisis y se puede concluir que el primer mecanismo para cualquiera de los sólidos es hidrogenación de HDS ya que los catalizadores tienen selectividad a THT (AL-311), 2-buteno (AL-321) e isobutano (AL-331), como se observa en la figura 26a, 26b y 26c respectivamente.

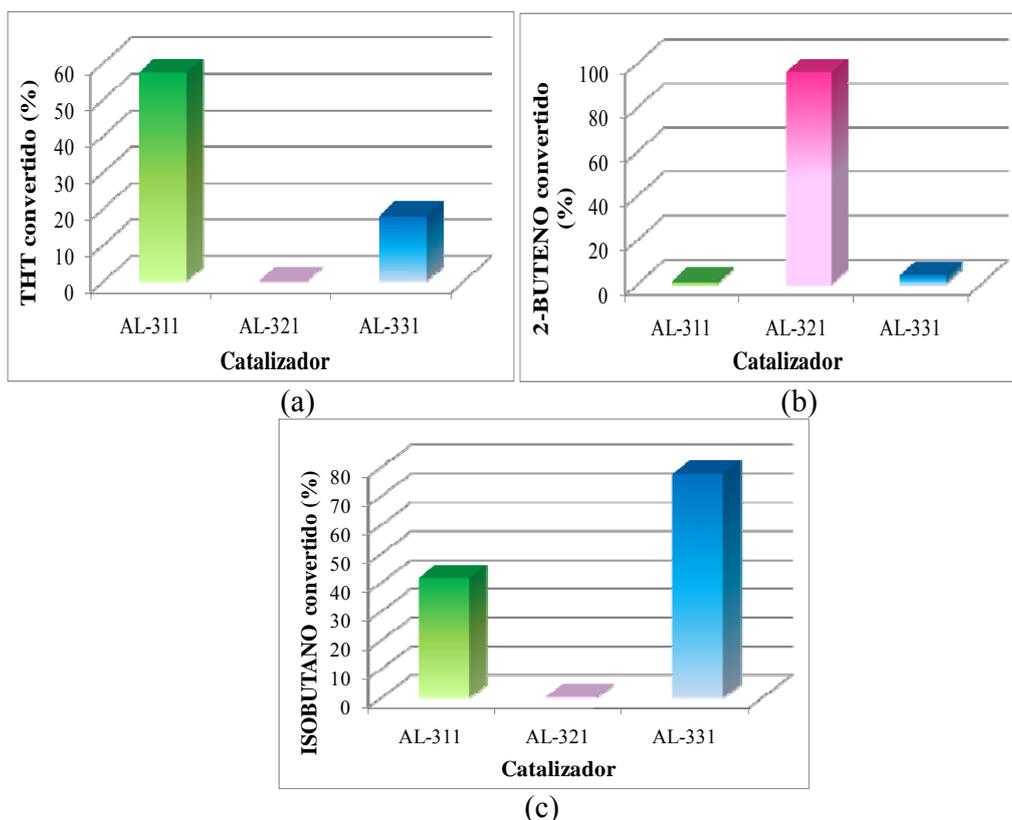


Figura 26. Selectividad de los sólidos sintetizados a partir del precursor AL-03 utilizando diferentes atmósferas de descomposición.

Capítulo IV

Análisis de Resultados

Otro factor de gran influencia sobre la conversión total de tiofeno es la fuente de la cual se obtuvo el catalizador, es decir, el sólido de partida. Como se ha expuesto anteriormente las fuentes de los catalizadores obtenidos son el precursor AL – 01 y el AL – 03. En la gráfica 27 se muestra el comportamiento de la conversión en función del tiempo de los catalizadores obtenidos a partir de los sólidos antes mencionados, bajo una atmósfera de H₂ y una tasa de calentamiento de 10 °C/min.

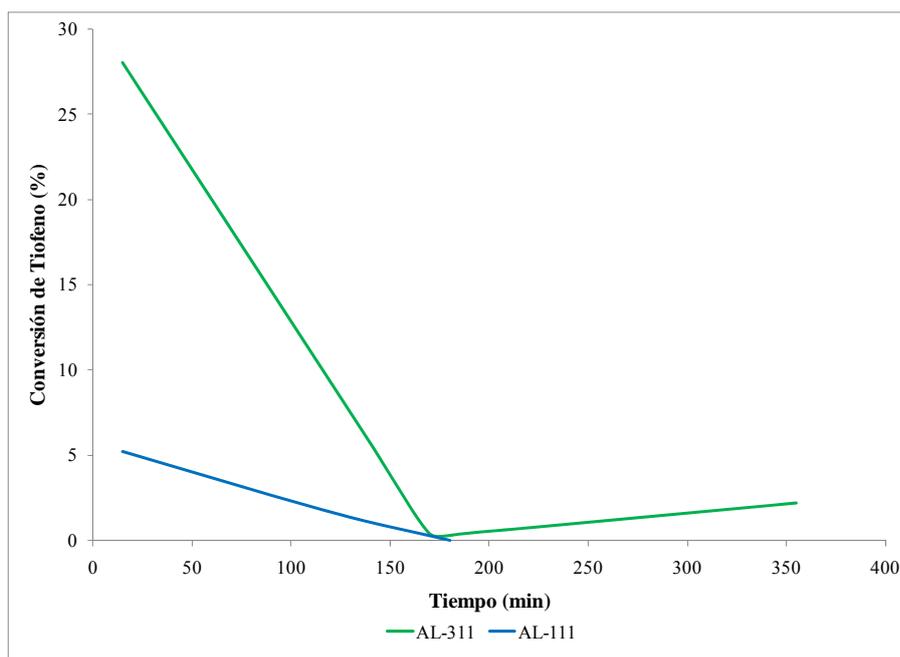


Figura 27. Conversión de Tiofeno con respecto al tiempo para los sólidos AL-311 y AL-111.

La gráfica 27 muestra la influencia en la conversión total de tiofeno de ambos precursores durante todo el período de reacción, experimentando un cambio en la tendencia a los 150 minutos de reacción, ya que la conversión en lugar de disminuir comienza a ascender para el sólido AL-311. Mientras que el AL-111 parece desactivarse, durante el experimento se descompuso, fugándose del sistema y obstruyendo el mismo, razón por la cual no se pudo continuar con este experimento.

En el caso del sólido del AL-03 (AL-311) se sugiere que el tamaño de los poros del catalizador es muy pequeño por lo que se impide la difusión de los

Análisis de Resultados

reactantes sobre el sólido, lo que explica la baja conversión a pesar de tener mayor superficie que el AL-111 (Smith, 1991).

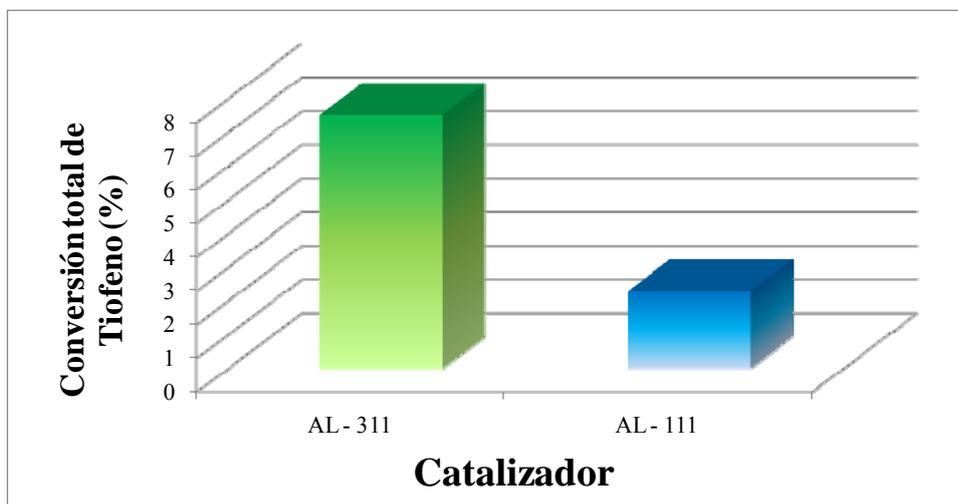


Figura 28. Conversión Total de Tiofeno con respecto al sólido de partida para los catalizadores AL-311 y AL-111.

En la grafica 28 se exhibe un comportamiento en función del tiempo, evidenciándose la baja conversión en función del tiempo de ambos catalizadores, se observa que existe una mayor conversión total de tiofeno al utilizar un catalizador derivado del precursor AL – 03, tal diferencia no es significativa, siendo de apenas 5,23%. Del mismo modo se puede observar que el sólido AL-111, sintetizado a partir del precursor AL-01, presenta una desactivación violenta y un valor de conversión de 2,29%, al realizar la reacción el catalizador se descompuso, lo que explica dicho comportamiento.

En las siguientes gráficas (Figura 29) se muestran la selectividad de los sólidos AL-311 y AL-111. Los resultados observados concuerdan con lo obtenido por Chen (1995) quien indica que los enlaces C-H se debilitan al donar un par de electrones al orbital vacante en el centro del metal. La disponibilidad de orbitales amplios y desocupados en la superficie de los nitruros de metales de transición aumenta la probabilidad de activación de los enlaces C-H, en consecuencia el producto en mayor proporción para el sólido AL-111 es isobutano.

Capítulo IV

Análisis de Resultados

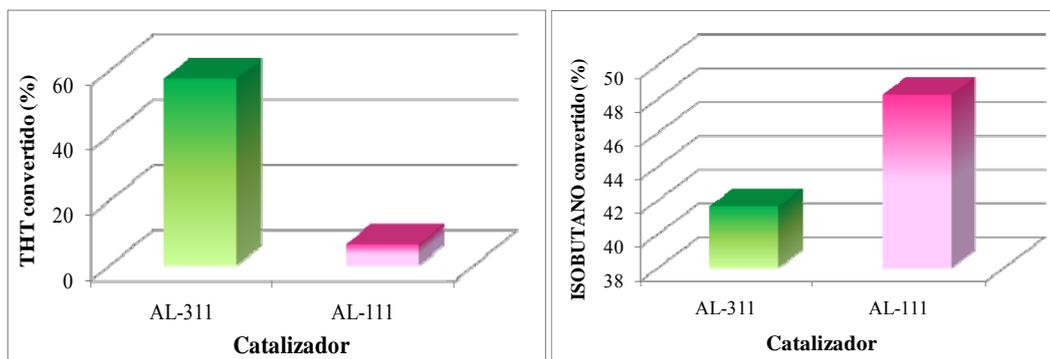


Figura 29. Selectividad de los sólidos sintetizados con una tasa de calentamiento de 10°C/min utilizando diferentes precursores.

Al comparar el comportamiento de la conversión en función del tiempo de reacción de los catalizadores sintetizados a partir de un mismo sólido (AL – 03), y una misma atmósfera de reacción (H₂), se puede observar la influencia ejercida por la tasa de calentamiento en °C/min, sobre la actividad de estos sólidos. En la figura 30 se puede observar que el sólido obtenido a la razón de calentamiento más baja (2°C/min) muestra una conversión inicial significativamente más alta que la exhibida por el catalizador cuya rampa de calentamiento fue de 10 °C/min.

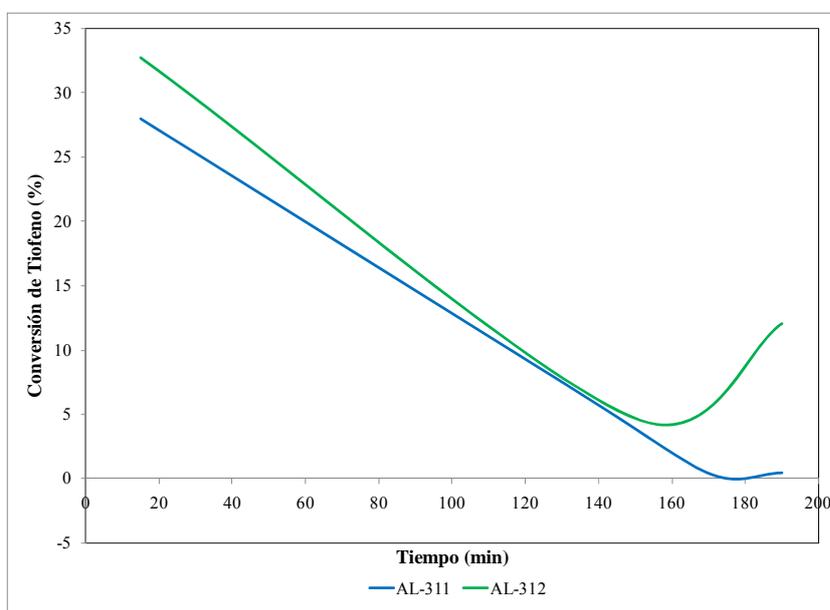


Figura 30. Influencia de la rampa de calentamiento sobre la conversión de tiofeno en función del tiempo.

Análisis de Resultados

En la figura 30, se puede observar que el sólido obtenido a la razón de calentamiento más baja ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) muestra una conversión inicial significativamente más alta que la exhibida por el catalizador cuya rampa de calentamiento fue de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, este comportamiento se mantiene a lo largo de la reacción. Se presume que la velocidad de transferencia de calor contribuye con la formación de un nitruro de vanadio, lo cual se exhibe en las deconvoluciones mostradas en el apéndice para el sólido AL-312. En consecuencia, se atribuye el comportamiento de la conversión a la presencia del VN como fase activa responsable del comportamiento de la conversión total, como se observa en la figura 31, a continuación.

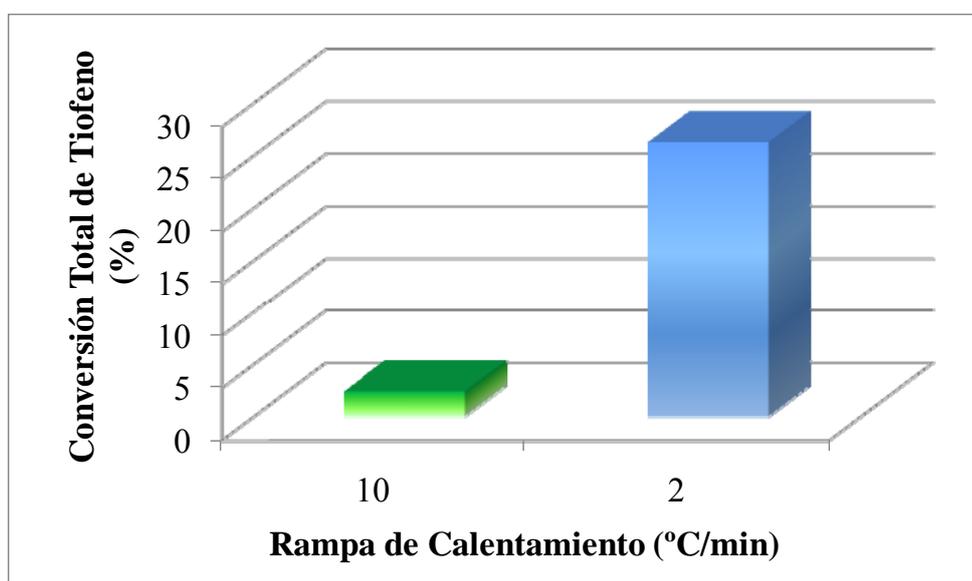


Figura 31. Influencia de la rampa da calentamiento sobre la conversión total de tiofeno.

Los datos para la actividad de estos sólidos AL-311 y AL-312, se muestran en la tabla a continuación.

Capítulo IV

Análisis de Resultados

Tabla 10. Actividad catalítica de los sólidos sintetizados a partir del precursor AL-03 utilizando diferentes rampas de calentamiento.

CATALIZADOR	RAMPA DE CALENTAMIENTO (°C/min)	ACTIVIDAD (Moles Tiofeno conv/gcat*min)	AREA (m ² /g)
AL-311	2	7382,4	73 ± 12
AL-312	10	66,2	47 ± 7

El sólido AL-312, exhibe una actividad significativamente más baja, esto puede deberse a que el área superficial de este sólido es menor a la del sólido AL-311, en consecuencia la cantidad de catalizador utilizado para convertir la alimentación es mayor, lo que se traduce en un valor menor de actividad. Así mismo, este sólido (AL-312) presenta una conversión inestable, dado que para el punto en que fue calculada la actividad exhibe un valor más bajo de conversión, sin embargo, en la siguiente tabla están los valores de actividad para cada punto, y coinciden con los valores de conversión en la tendencia que muestran.

Tabla 11. Conversión y actividad en función del tiempo del catalizador AL-312.

TIEMPO (min)	CONVERSIÓN DE TIOFENO (%)	ACTIVIDAD (Moles Tiofeno conv/gcat*min)
15	32,7	66,2
150	4,7	40,6
190	41,4	556,0

En la figura 32, mostrada seguidamente, se observa la selectividad de los sólidos sintetizados utilizando el precursor AL-03 y diferentes rampas de calentamiento.

Análisis de Resultados

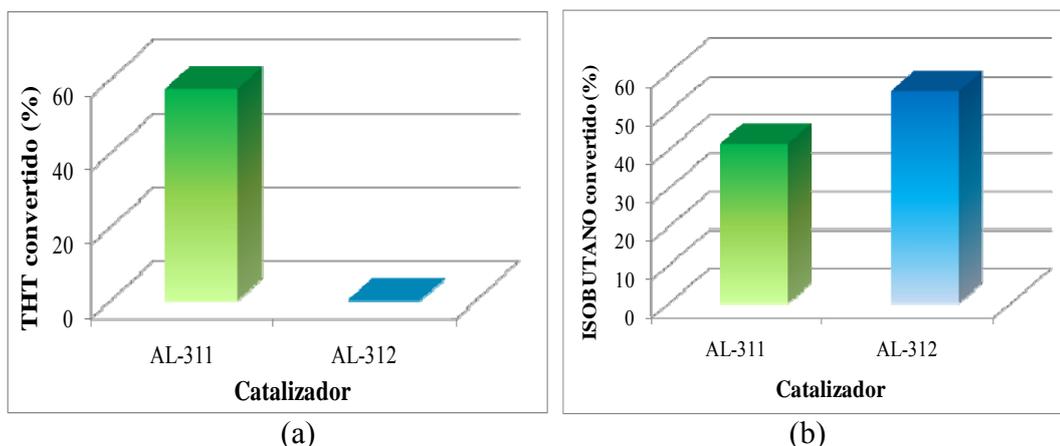


Figura 32. Selectividad de los sólidos sintetizados a partir de precursor AL-03, la misma atmósfera y rampas diferentes

En esta figura se observa que el catalizador AL-311 tiene sitios activos que permiten que se lleven a cabo reacciones de hidrogenación parcial y total, a diferencia del sólido AL-312 que los posee solamente para hidrogenólisis.

Finalmente, otra condición de síntesis que influye sobre la conversión de tiofeno en la reacción de HDS es efecto de la pasivación, lo cual se exhibe en la figura 33.

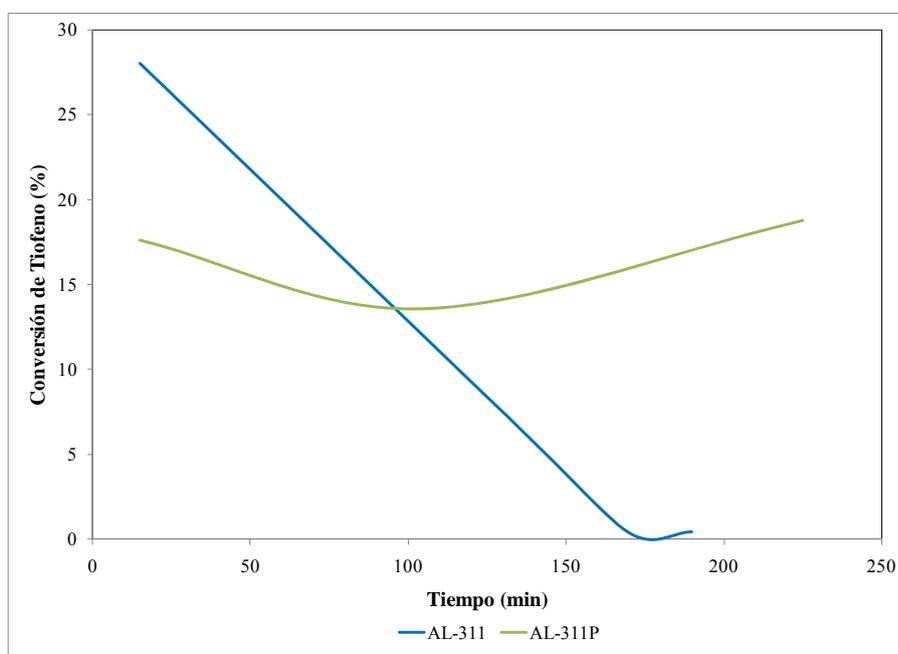


Figura 33. Efecto de la pasivación en la conversión del tiofeno

Capítulo IV

Análisis de Resultados

En la figura 33 se muestra que el sólido pasivado (AL-311 P) mantuvo una conversión estable durante más de tres horas de reacción, mientras que el catalizador no pasivado mostró un valor inicial superior y una rápida desactivación durante el período de reacción. Sin embargo como se puede observar en la siguiente tabla, la actividad del sólido no pasivado es mayor que la obtenida por el sólido que se expuso a pasivación, resultando así inversamente proporcional con el área superficial obtenida para cada uno, lo cual sugiere que el sólido de menor área presenta mayor cantidad de centros activos en la superficie (Smith, 1991).

Tabla 12. Efecto de la pasivación en la actividad y en el área superficial

CATALIZADOR	ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g)	ACTIVIDAD (Moles Tiofeno conv/gcat*min)
AL-311	73 ± 12	7382,4
AL-311P	37 ± 5	229,5

Así mismo, la figura 34 es la representación gráfica de la influencia del efecto de la pasivación en la conversión total de tiofeno, donde se evidencia lo expuesto anteriormente dado que la conversión total de tiofeno para el catalizador pasivado es 32,01% mientras que para el no pasivado fue de apenas 2,4%.

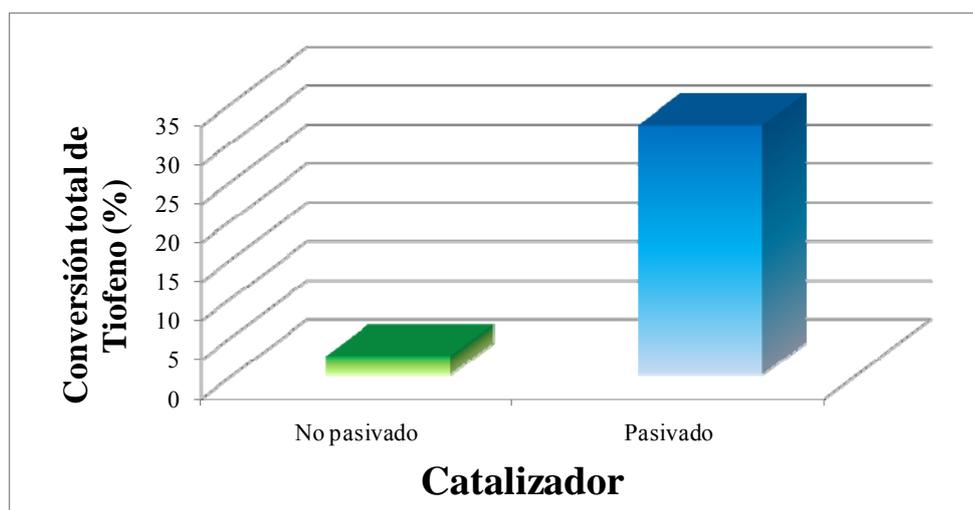


Figura 34. Conversión total de tiofeno para los sólidos AL-311 y AL-311 P.

Análisis de Resultados

En la grafica mostrada a continuación (figura 35) se presenta como el sólido obtenido a partir del precursor AL-03, bajo una atmosfera de hidrógeno y una rampa de 10 °C/min muestra una buena selección para el THT bien sea que el sólido catalizado se haya o no expuesto a los efectos de la pasivación, lo que indica que el procedimiento no influye en la presencia de sitios activos que modifiquen el camino de reacción.

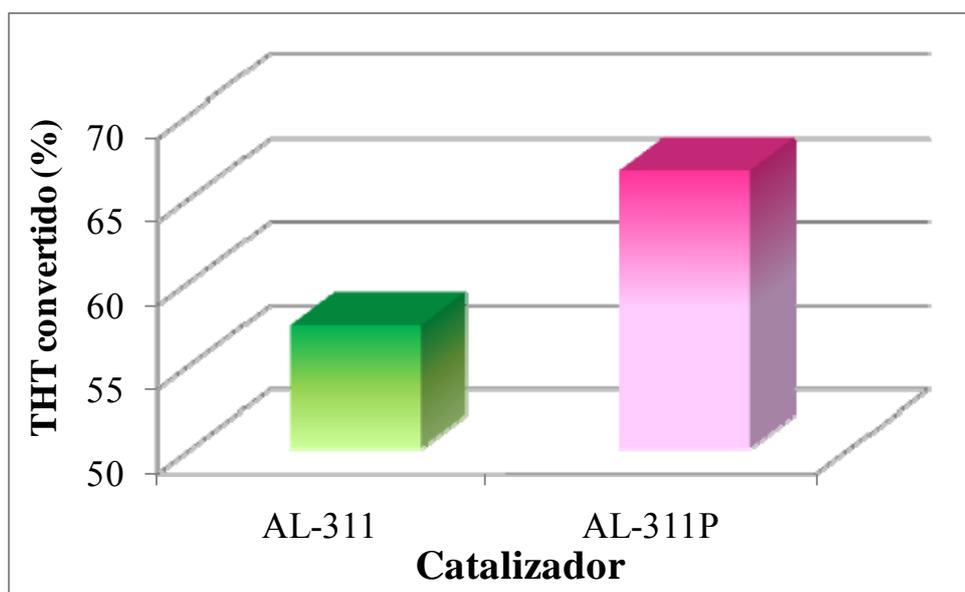


Figura 35. Selectividad para los sólidos sintetizados a partir de AL-03 pasivado y no pasivado.

Los experimentos para el sólido a presión atmosférica se realizaron a 350° C y utilizando pretratamiento de CS₂ arrastrado por una corriente de H₂, esto con fines comparativos, ya que el sistema de HDS a alta presión trabajaba únicamente con este tipo de procedimiento de activación descrito anteriormente en la metodología, esto es en vista de los resultados obtenidos para HDS a presión atmosférica arrojan que la mejor sustancia para activar el sólido AL-03 es el H₂, tal como se muestra en la figura 36 a continuación.

Dicho resultado concuerda con lo analizado con respecto a las atmósferas de descomposición, ya que se tiene que el H₂ posee un efecto reductor agresivo que trabajando a bajas presiones no resulta en la disminución de los sitios activos y por ende favorece las conversiones.

Análisis de Resultados

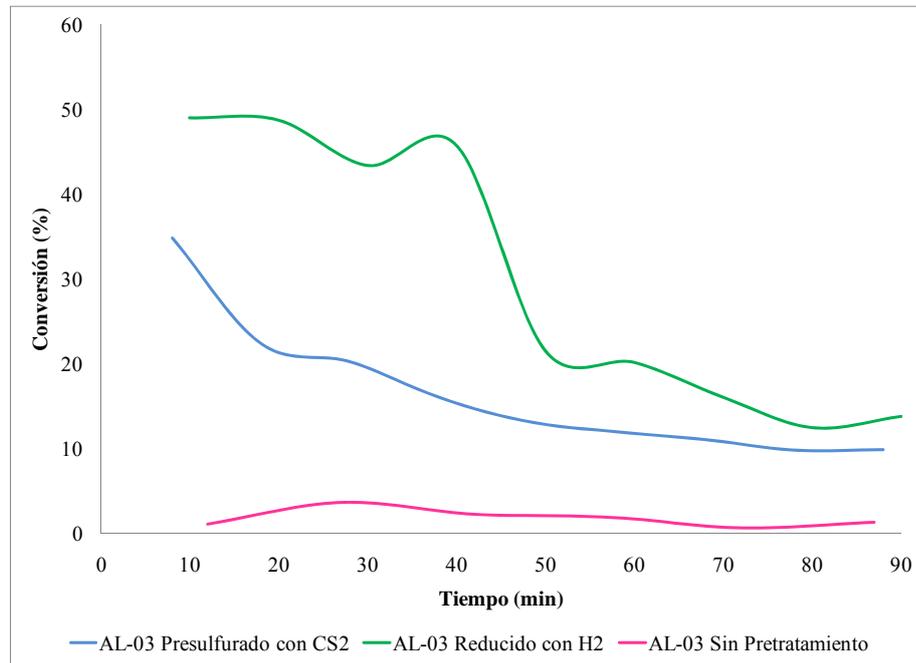


Figura 36. Conversión en función del tiempo para HDS a presión atmosférica trabajando con AL-03

En la figura 37 se observa la conversión total de tiofeno utilizando el precursor AL-03 a presión atmosférica y a 7 atmósferas.

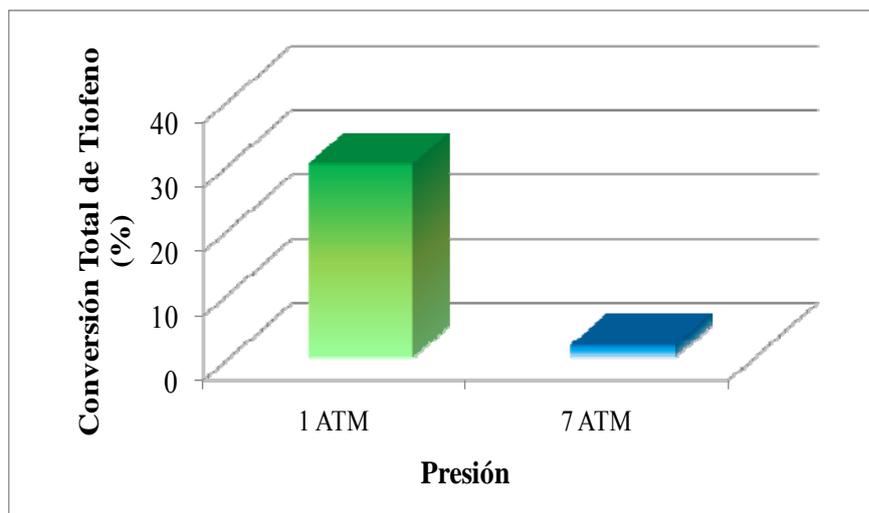


Figura 37. Efecto de la presión en la HDS de tiofeno

Capítulo IV

Análisis de Resultados

Los resultados obtenidos sugieren que el sólido no es estable a condiciones industriales de operación ya que al aumentar la presión la conversión disminuyó considerablemente.

Los catalizadores que mostraron una mayor actividad fueron los que presentaron las menores áreas superficiales, esto se podría deber a una mejor distribución del tamaño de poro de estos sólidos, lo cual sugiere que los catalizadores a pesar de tener una mayor superficie presentaron poros muy pequeños, de tal manera que no permitieron que los reactantes difundieran rápidamente en el interior, evitando así el uso efectivo de la superficie (Smith, 1991).

CONCLUSIONES

Una vez realizados, recolectados y analizados los resultados correspondientes a todas las experiencias planteadas para el cumplimiento de los objetivos de esta investigación, se pudieron obtener las siguientes conclusiones.

- ✓ El método de mezcla mecánica a la hora de sintetizar los sólidos de partida, no es óptimo porque no se logra total homogeneidad, a menos que se trabaje con un molido que opere de manera continua durante más de 36 horas.
- ✓ La técnica de DRX no permitió la identificación de fases cristalinas, dado que la relación señal / ruido fue muy baja.
- ✓ Los resultados obtenidos de la técnica de DRX sugieren que los sólidos son muy amorfos y que las cantidades obtenidas de nitruros y/o carburos son pequeñas y por ende no detectables en el rango de sensibilidad del equipo.
- ✓ Las características cristalográficas no dependen de las condiciones de reacción dado que bajo la variación de gas de síntesis, rampa de calentamiento o precursor, el comportamiento exhibido fue similar de acuerdo con los difractogramas analizados
- ✓ Las líneas espectrales obtenidas en XPS sugieren que el precursor AL-03 contiene carburos y nitruros de vanadio en la superficie también permitieron identificar estados de oxidación en algunos de los catalizadores.
- ✓ Los sólidos derivados del precursor AL- 03 resultaron amorfos y porosos, por lo que presentaron elevadas áreas superficiales.
- ✓ Las condiciones de síntesis de los catalizadores influyen sobre la conversión del tiofeno en la HDS, resultando más activos los sólidos obtenidos bajo una atmósfera de nitrógeno, rampas de calentamiento más lentas (2 °C/min), y aquellos expuestos al procedimiento de pasivación.
- ✓ La conversión de tiofeno en HDS, se ve desfavorecida con el aumento de la presión en dicha reacción.
- ✓ Trabajando a bajas presiones el pretratamiento con H₂ ofrece mejores resultados que el realizado con CS₂.

Conclusiones

- ✓ Los catalizadores con menor área superficial resultaron más activos.
- ✓ Los sólidos con mayor área superficial, más amorfos y porosos mostraron una menor actividad, lo cual se encuentra relacionado con la distribución del tamaño de los poros del catalizador como indica la bibliografía.
- ✓ Los catalizadores que presentaron fases nitruro y carburo presentan selectividad a producción de alcanos.
- ✓ Todos los sólidos sintetizados poseen capacidad catalítica para reacciones de hidrogenación parcial o total de las moléculas presentes en el sistema.
- ✓ La menor velocidad de transferencia de calor favorece la formación de carburos y nitruros de vanadio.

RECOMENDACIONES

Las investigaciones relacionadas con la síntesis de catalizadores para hidrodesulfuración a partir de metales de transición aun tienen un amplio camino por recorrer, por lo que se presentan a continuación las recomendaciones para continuar esta línea de investigación.

- ✓ Se recomienda sintetizar los sólidos de partida mediante el método de mezcla mecánica, si es posible utilizando un equipo que opere de manera continua durante más de 24 horas.
- ✓ Realizar esta investigación utilizando como gas de síntesis, compuestos que puedan ser fuentes de carbono y nitrógeno, para favorecer así la formación de nitruros y carburos. Utilizando para ellos gases tales como C_4H_{10} , CH_4 y NH_3 .
- ✓ Realizar esta investigación comprobando la actividad catalítica de los sólidos sintetizados en otras reacciones de hidrotratamiento, como por ejemplo hidronitrogenación (HDN) o hidrogenación (HID).
- ✓ Evaluar la actividad catalítica de los sólidos sintetizados en HDS a presión atmosférica.

Capítulo V

CAPÍTULO V
BIBLIOGRAFÍA

CAPÍTULO V

BIBLIOGRAFÍA

- ✓ Afanasiev, P.(2002). New Single Source Route to the Molybdenum Nitride Mo₂N. *Inorg. Chem.*, 41, 5317-5319.
- ✓ Brown, R., Rossin, J. y Thomas, C. (2001). Catalytic Process for Control of PFC Emissions. *Semiconductor International*. [Revista en línea]. Disponible: <http://www.semiconductor.net/article/CA151793.html> [Consulta: 2008, mayo 2].
- ✓ Chen, J.G. (1995). Selective Activation of C-H and C=C bonds on metal carbides: A comparison of reactions of N-butane and 1,3-Butadiene on vanadium carbide films on V (1 1 0). *J. Catal.*, 154, 80-90.
- ✓ Choi y otros (1992). Synthesis and Characterization of Molybdenum Nitride Hydrodenitrogenation Catalysts. *Catal. Today*, 15, 201-222.
- ✓ Chorkendorff, I. y Niemantsverdriet, J. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Alemania: Wiley-VCH, 469 p.
- ✓ Chouzier, S. y otros (2006). One-step Synthesis of Dispersed Bimetallic Carbides and Nitrides from Transition Metals Hexamethylenetetramine Complexes. *J. Solid State Chem.*, 179, 3314-3323.
- ✓ Clausen, B., Topsøe, H.y Massoth, F. (1996) *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*. Berlín: Springer, 310 p.
- ✓ Emmett, P. (1954). *Catalysis*. Nueva York: Reinhold, 225 p.
- ✓ Fogler, H. S. (2001). *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 3ra ed. México: Pearson Education, 968 p.
- ✓ Gary, J. y Handwerk G.(2001). *Petroleum Refining Technology and Economics*, 4ta ed. Nueva York: Marcel Dekker. 441 p.
- ✓ Greenwood, N. y Earnshaw, A. (1998). *Chemistry of the Elements*, 2da ed. Oxford: Butterworth-Heinemann.1341 p.

Bibliografía

- ✓ Levenspiel, O. (1987). Ingeniería de las Reacciones Químicas. México: Repla. 634 p.
- ✓ Levy, R. y B.t M. (1973). Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis. *Science*, 181, 547-549.
- ✓ Lipscht, J. y Schuit, G. (1969). The CoO-MoO₃-Al₂O₃ Catalyst. *J. Catal.*, 15, 179-189.
- ✓ Lobos, Perla (2002). Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Metales de Transición con Interés Catalítico. Trabajo especial de grado. Inédito. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Altos de Pipe.
- ✓ Moulder, J. y otros (1992) Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Estados Unidos: Perkin-Elmer. 275 p.
- ✓ Nagai, M. y otros (2000). CVD Preparation of Alumina-supported Niobium Nitride and its Activity for Thiophene Hydrodesulfurization. *Catal. Today*, 57, 297-304.
- ✓ Neylon, M. y otros. (1999). Catalytic properties of early transition metal nitrides and carbides: *n*-butane hydrogenolysis, dehydrogenation and isomerization. *App. Catal.*, 183, 253-263.
- ✓ O'Loughlin J. y otros (2001). Rapid Solid-State Synthesis of Tantalum, Chromium and Molybdenum Nitrides. *Inorg. Chem.*, 40, 2240-2245.
- ✓ Pierson, Hugh (1996). Handbook of Refractory Carbides and Nitrides Properties, Characteristics, Processing and Applications. Nueva Jersey: Noyes Publications. 340 p.
- ✓ Ramanathan, S. y Oyama, S. (1995). New Catalysts for Hydroprocessing: Transition Metal Carbides and Nitrides. *J. Phys. Chem.*, 99, 16365-16372.
- ✓ Sauer, N. y otros (1988). Studies of The Mechanism of Thiophene Hydrodesulfurization: Conversion of 2,3- and 2,5-Dihydrothiophene and Model Organometallic Compounds. *J. Catal.*, 117, 295-297.
- ✓ Skoog, D., Holler, F. y Nieman, T.(2001) Principios de Análisis Instrumental, 5ta ed. México: McGraw-Hill. 1028 p.

Bibliografía

- ✓ Smith, J.M. (1991) Ingeniería de la Cinética Química. México: McGraw-Hill. 774 p.
- ✓ Speight, James (2000). The Desulfurization of Heavy Oils and Residua, 2da ed. Nueva York: Marcel Dekker.450 p.
- ✓ Sullivan, D. y Ekerdt, J. (1998). Mechanisms of Thiophene Hydrodesulfurization on Model Molybdenum Catalysts. J. Catal., 178, 226-233.
- ✓ Toth, Louis (1971). Transition Metals Carbides and Nitrides. Londres: Academic Press. 279 p.
- ✓ Volpe, L. y Boudart M. (1985). Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area. J. Solid State Chem., 59, 332-347.
- ✓ Yu, C., Ramanathan, S. y Oyama, S. (1998). New Catalysts for Hydroprocessing: Bimetallic Oxynitrides $M_I-M_{II}-O-N$ ($M_I, M_{II} = Mo, W, V, Nb, Cr, Mn$ and Co). J. Catal., 173, 1-9.
- ✓ Yu, C., Ramanathan, S. y Oyama, S. (1998). New Catalysts for Hydroprocessing: Bimetallic Oxynitrides $M_I-M_{II}-O-N$ ($M_I, M_{II} = Mo, W, V, Nb, Cr, Mn$ and Co). J. Catal., 173, 10-16.
- ✓ Yu, C. y otros (1994). Structural, Surface and Catalytic Properties of a New Bimetallic V-Mo Oxynitride Catalyst for Hydrodenitrogenation. J. Phys. Chem., 98, 13038-13041
- ✓ Zhang, B. y Li, Z. (2005). Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying. J. Alloys Comp., 392, 183-186.

Apéndice A

Tabla 13. Condiciones de Síntesis de los Catalizadores

CATALIZADOR	PRECURSOR	GAS	TASA (°C/min)	T(°C)	t(h)	Flujo (mL/min)
AL – 111	AL – 01	H ₂	10	200	2	100
AL – 311	AL – 03	H ₂	10	200	2	100
AL – 112	AL – 01	H ₂	2	200	2	100
AL – 312	AL – 03	H ₂	2	200	2	100
AL – 121	AL – 01	N ₂	10	200	2	100
AL – 321	AL – 03	N ₂	10	200	2	100
AL – 122	AL – 01	N ₂	2	200	2	100
AL – 322	AL – 03	N ₂	2	200	2	100
AL – 131	AL – 01	Ar	10	200	2	100
AL – 331	AL – 03	Ar	10	200	2	100
AL – 132	AL – 01	Ar	2	200	2	100
AL - 332	AL – 03	Ar	2	200	2	100
AL – 311 P	AL – 03	H ₂	10	200	2	100

Apéndice B

A continuación se muestran las fichas de Patrones de Difracción utilizadas para la identificación de los sólidos extraídas de la base de datos del ICDD.

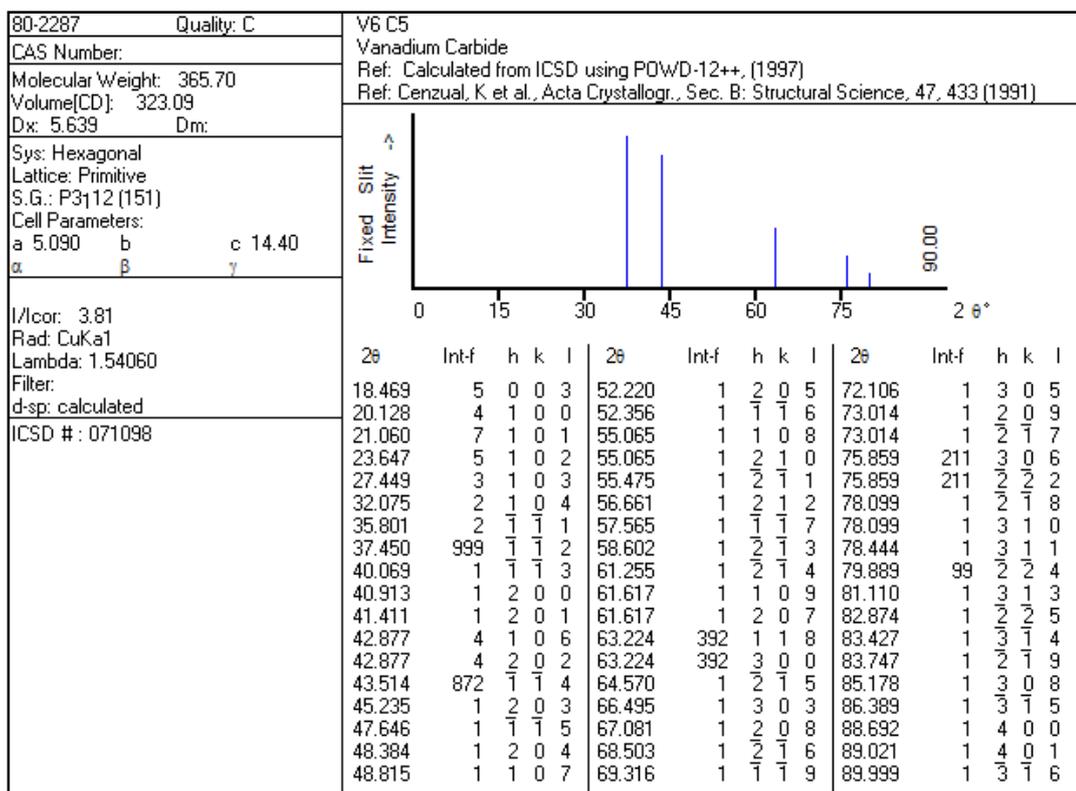


Figura 38. Ficha PDF 80-2287: Carburo de Vanadio

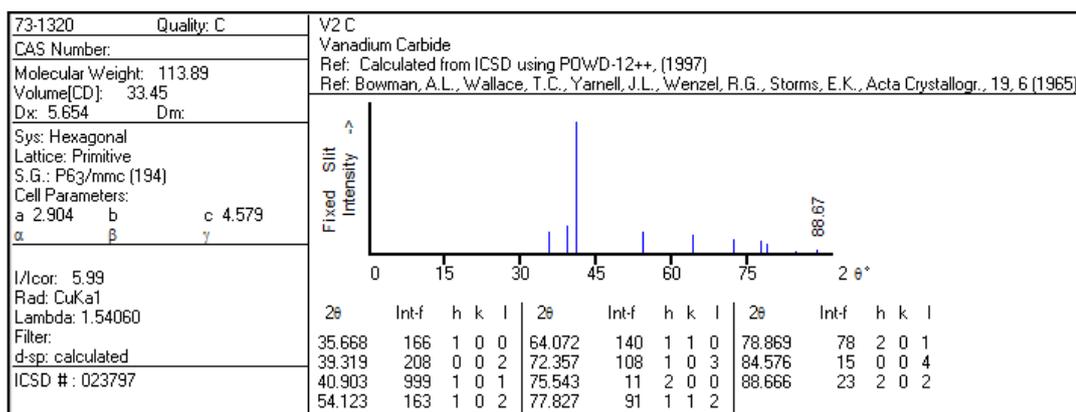


Figura 39. Ficha PDF 73-1320: Carburo de Vanadio

Apéndice B

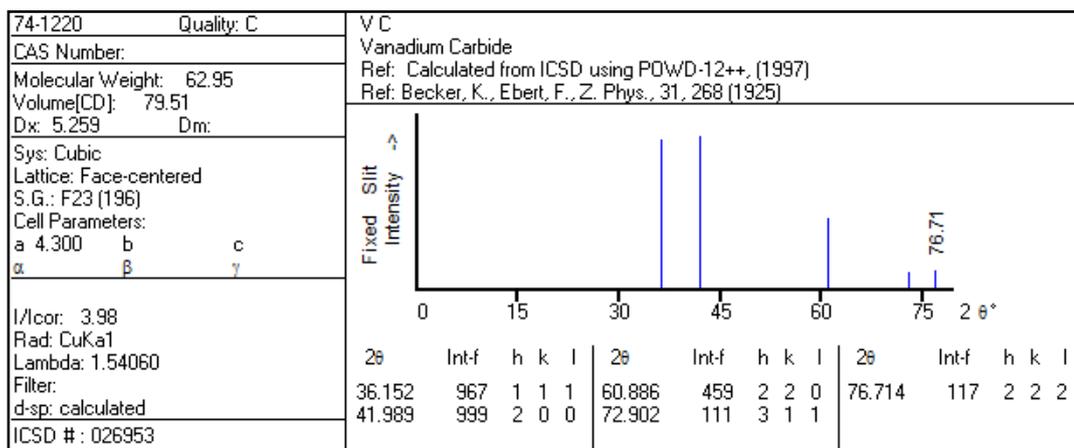


Figura 40. Ficha PDF 74-1220: Carburo de Vanadio

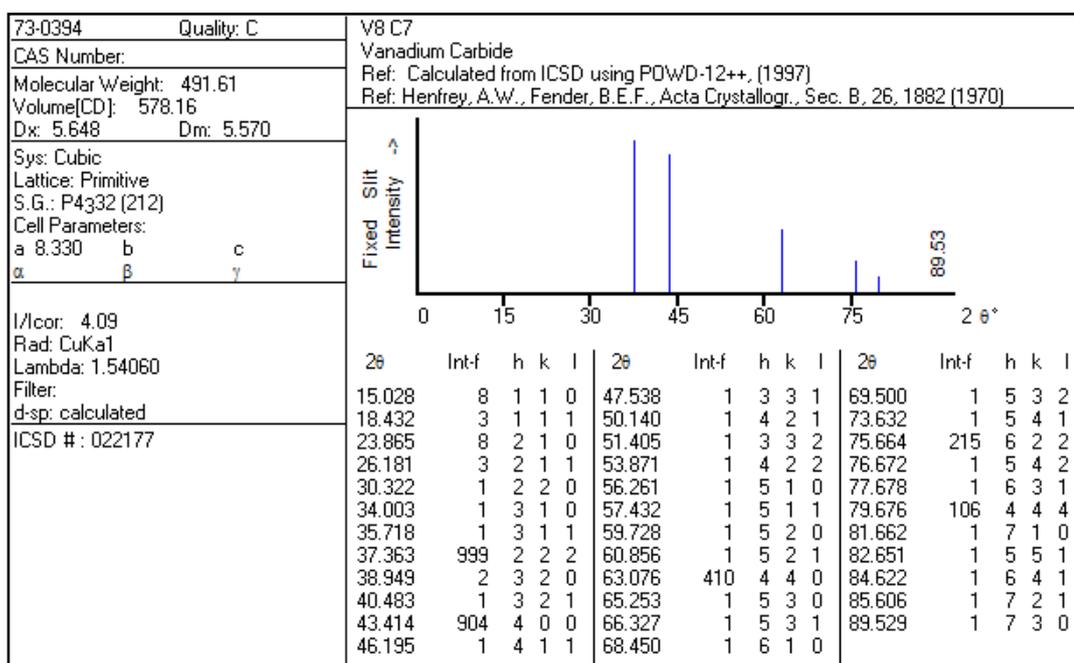


Figura 41. Ficha PDF 73-0394: Carburo de Vanadio

Apéndice B

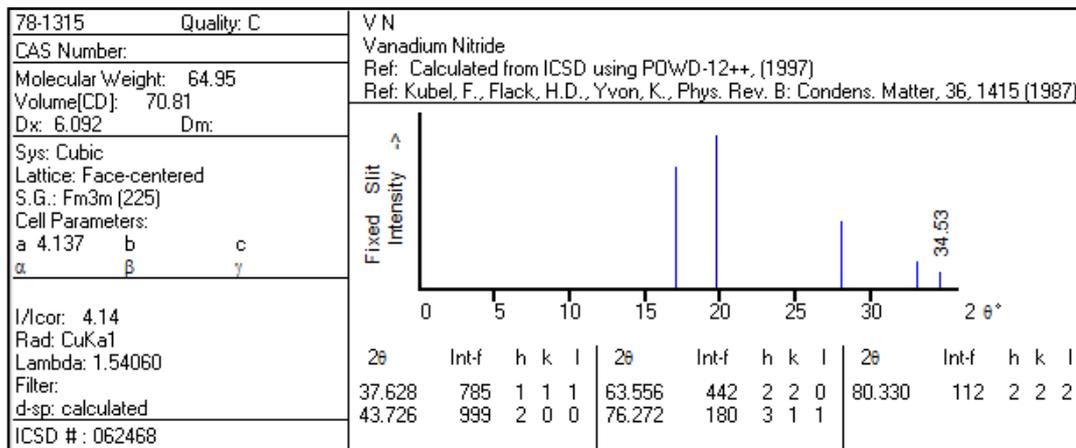


Figura 42. Ficha PDF 78-1315: Nitruro de Vanadio

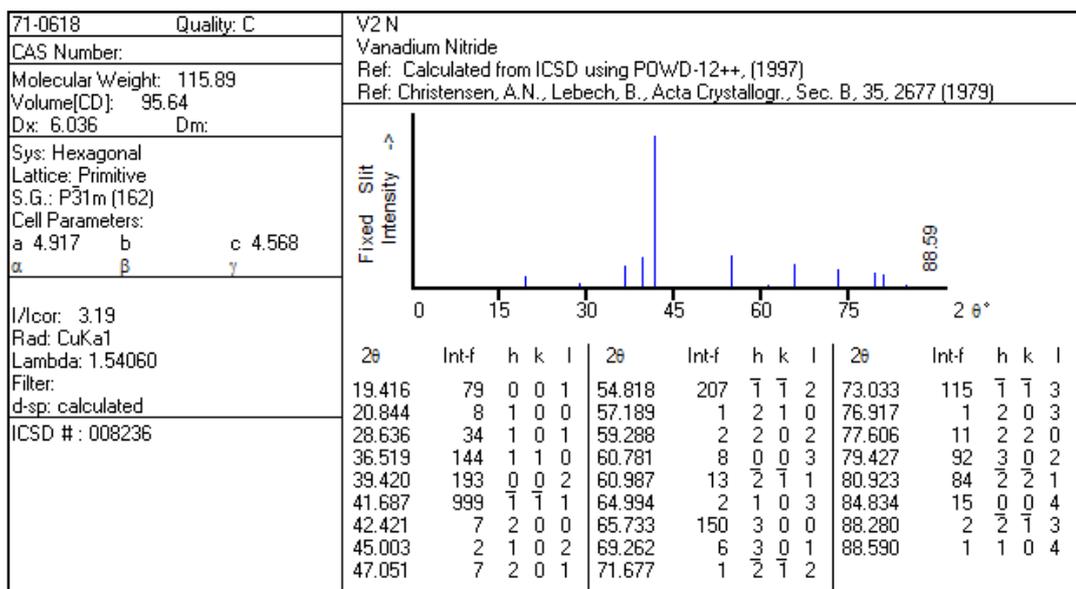


Figura 43. Ficha PDF 71-0618: Nitruro de Vanadio

Apéndice B

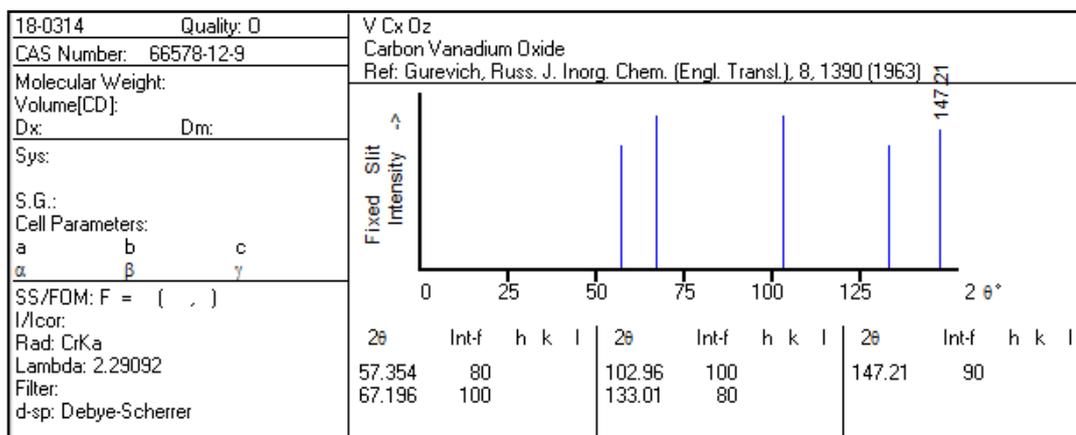


Figura 44. Ficha PDF 18-0314: Oxicarburo de Vanadio

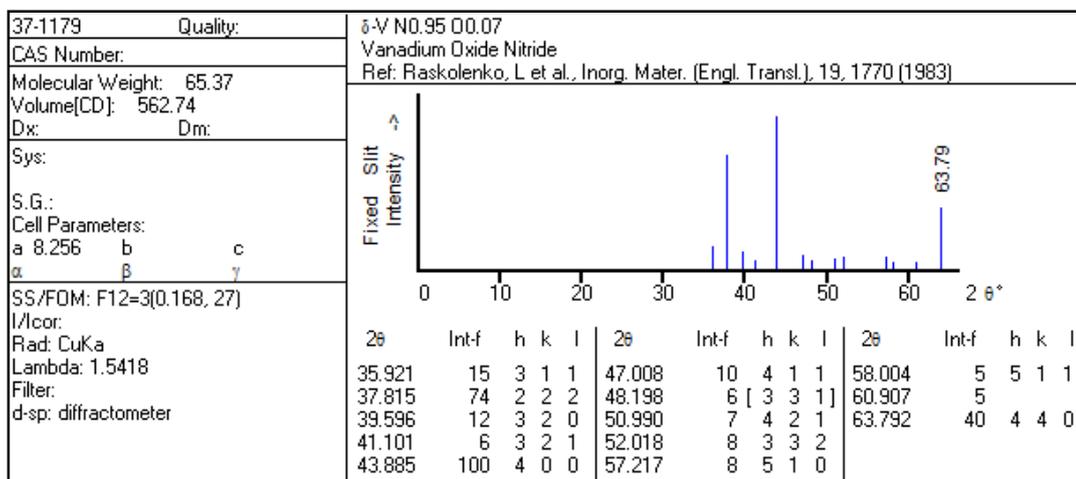


Figura 45. Ficha PDF 37-1179: Oxinitruro de Vanadio

Apéndice B

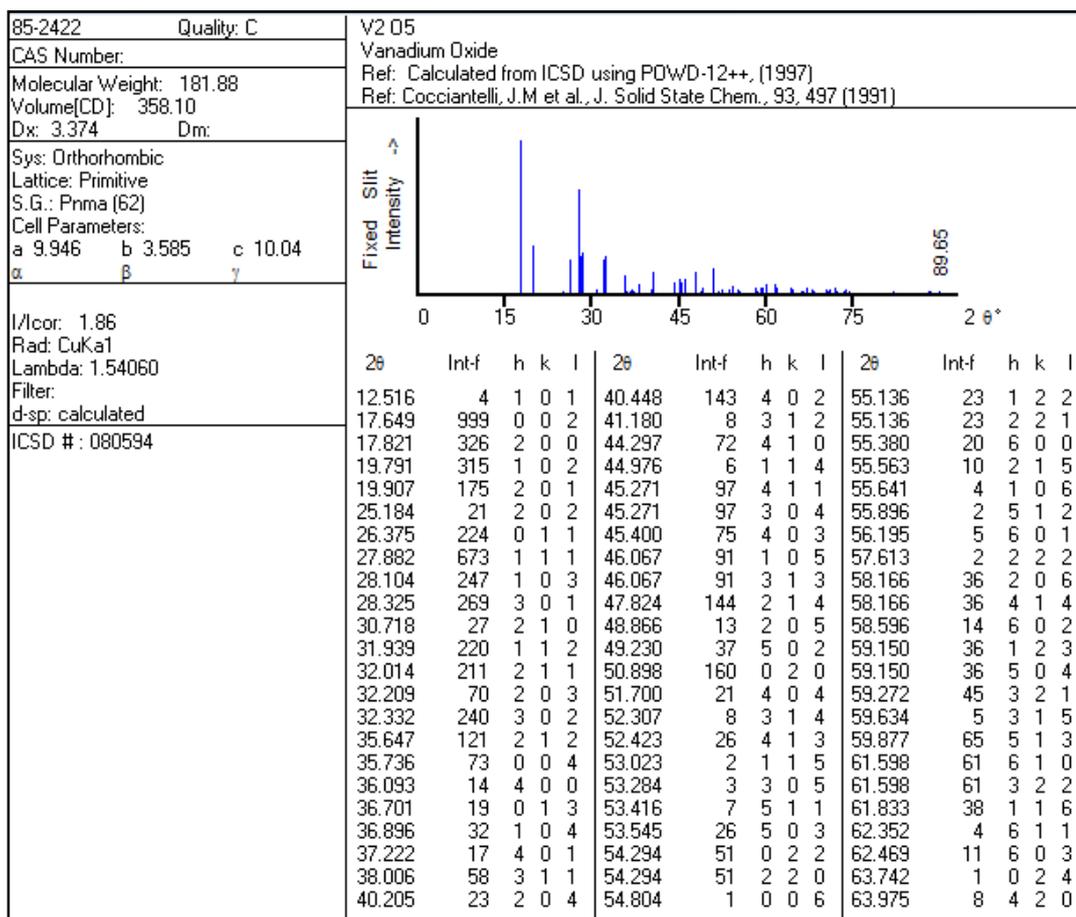


Figura 46. Ficha PDF 85-2422: Oxido de Vanadio

Apéndice B

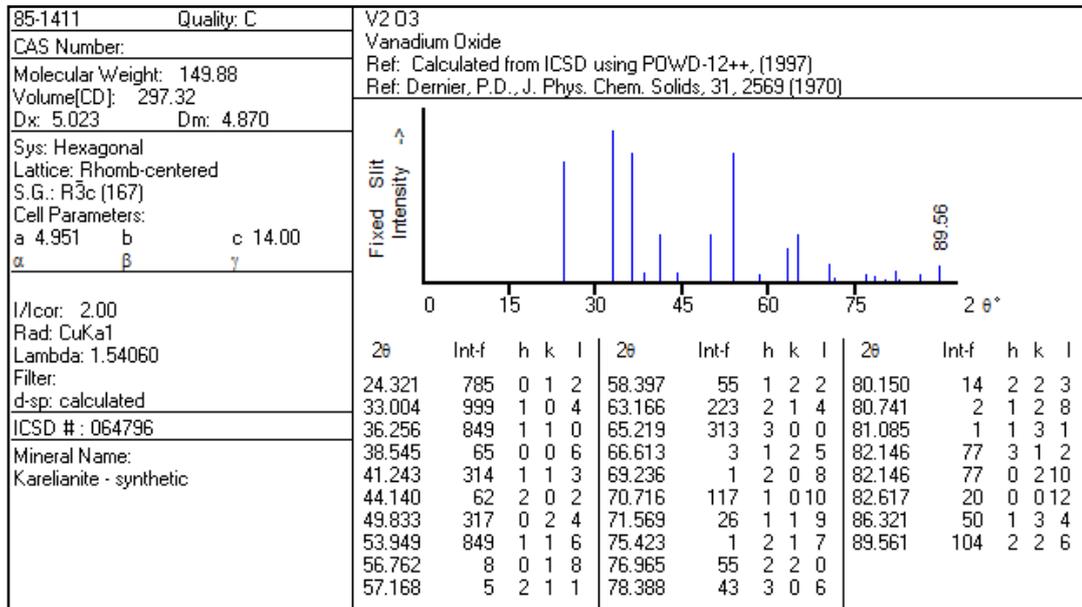


Figura 47. Ficha PDF 85-1411: Oxido de Vanadio

Apéndice B

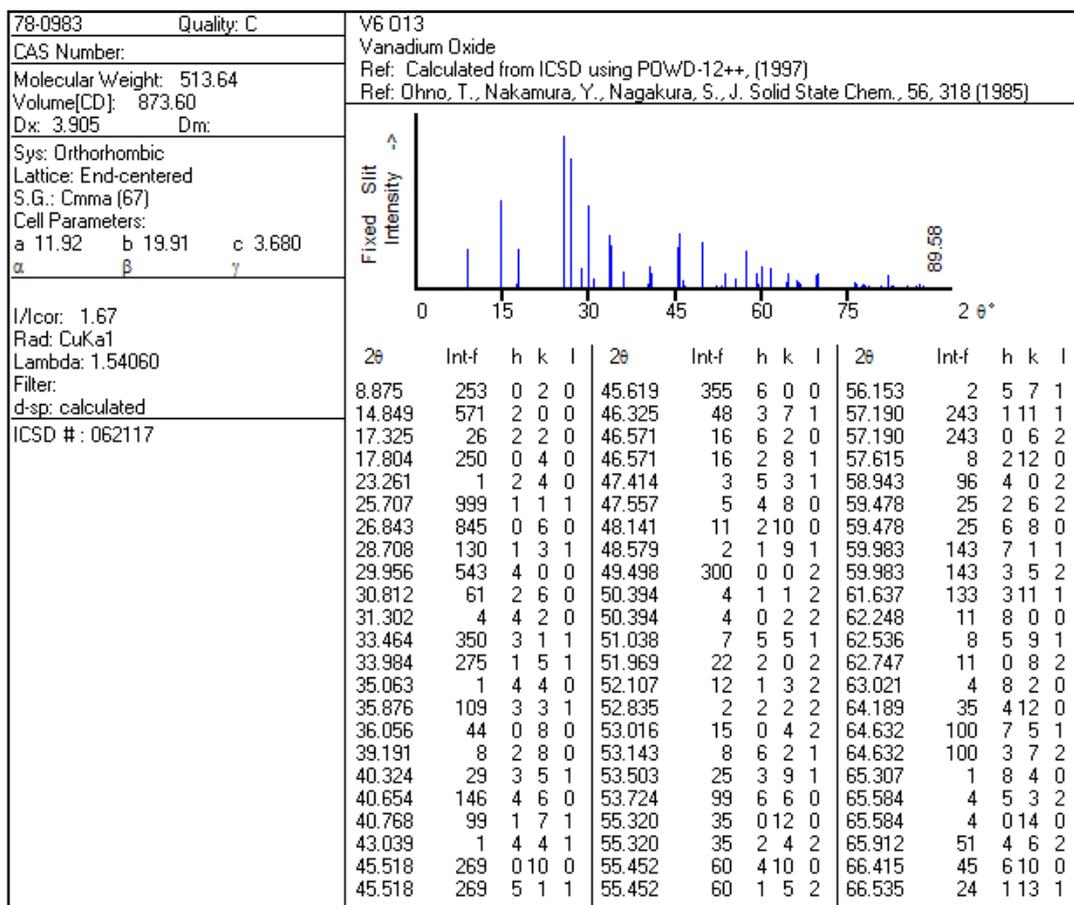


Figura 48. Ficha PDF 78-0983: Oxido de Vanadio

Apéndice B

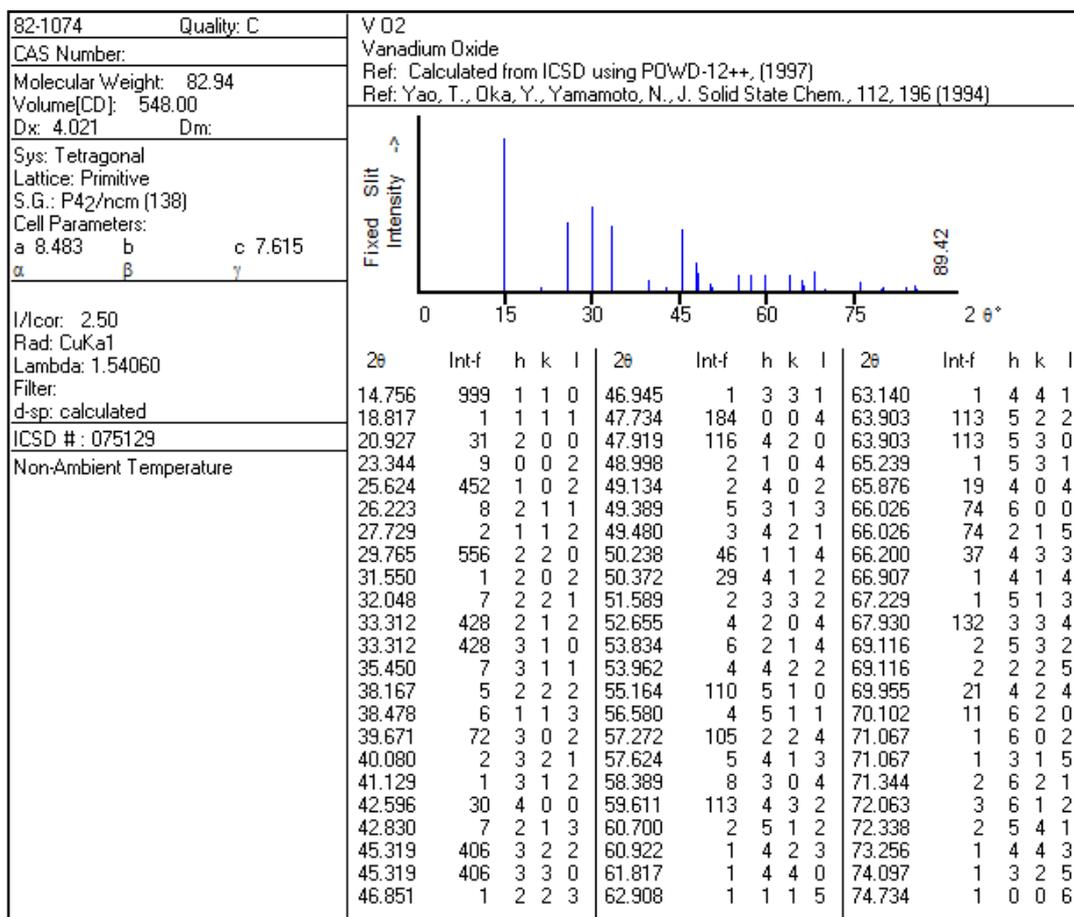


Figura 49. Ficha PDF 82-1074: Oxido de Vanadio

Apéndice C

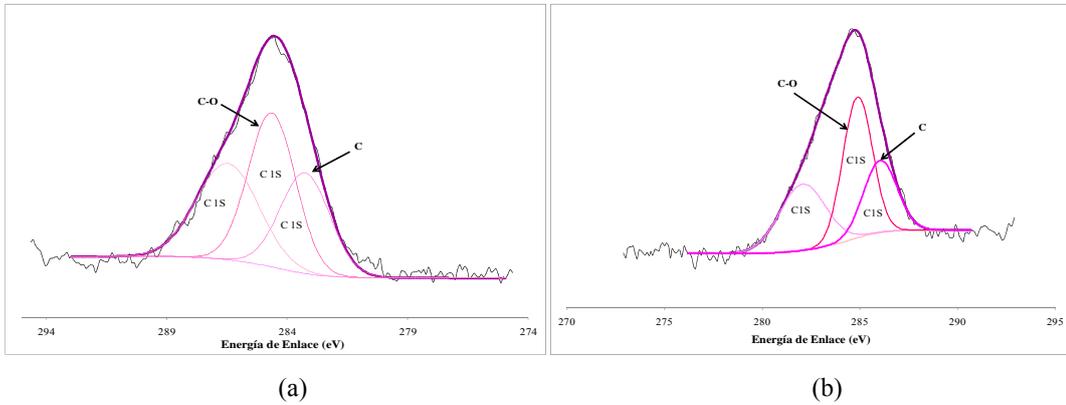


Figura 50. Espectros del nivel de carbono 2P de los sólidos precursores (a) AL-01 y (b) AL-03

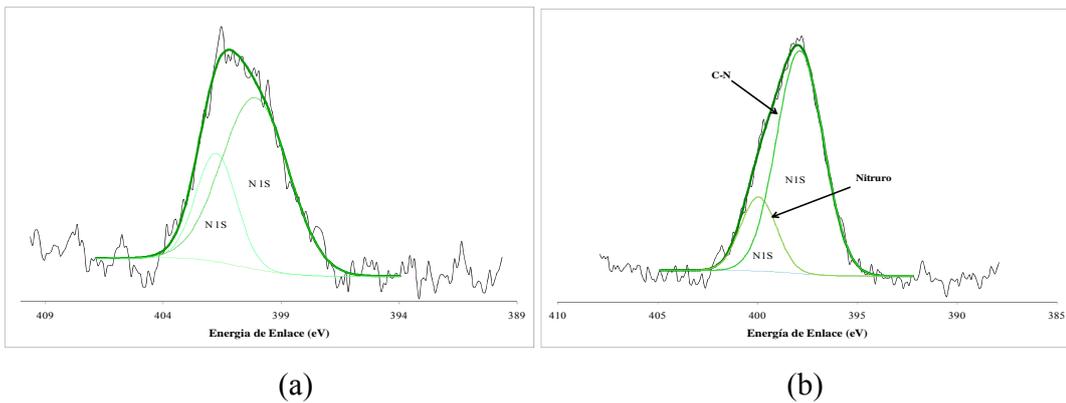


Figura 51. Espectros del nivel de nitrógeno 2P de los sólidos precursores (a) AL-01 y (b) AL-03

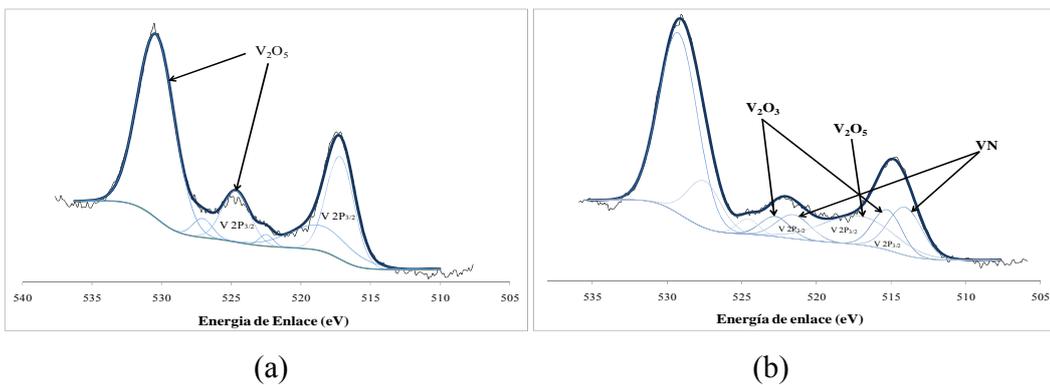


Figura 52. Espectros del nivel de vanadio 2P de los sólidos precursores (a) AL-01 y (b) AL-03

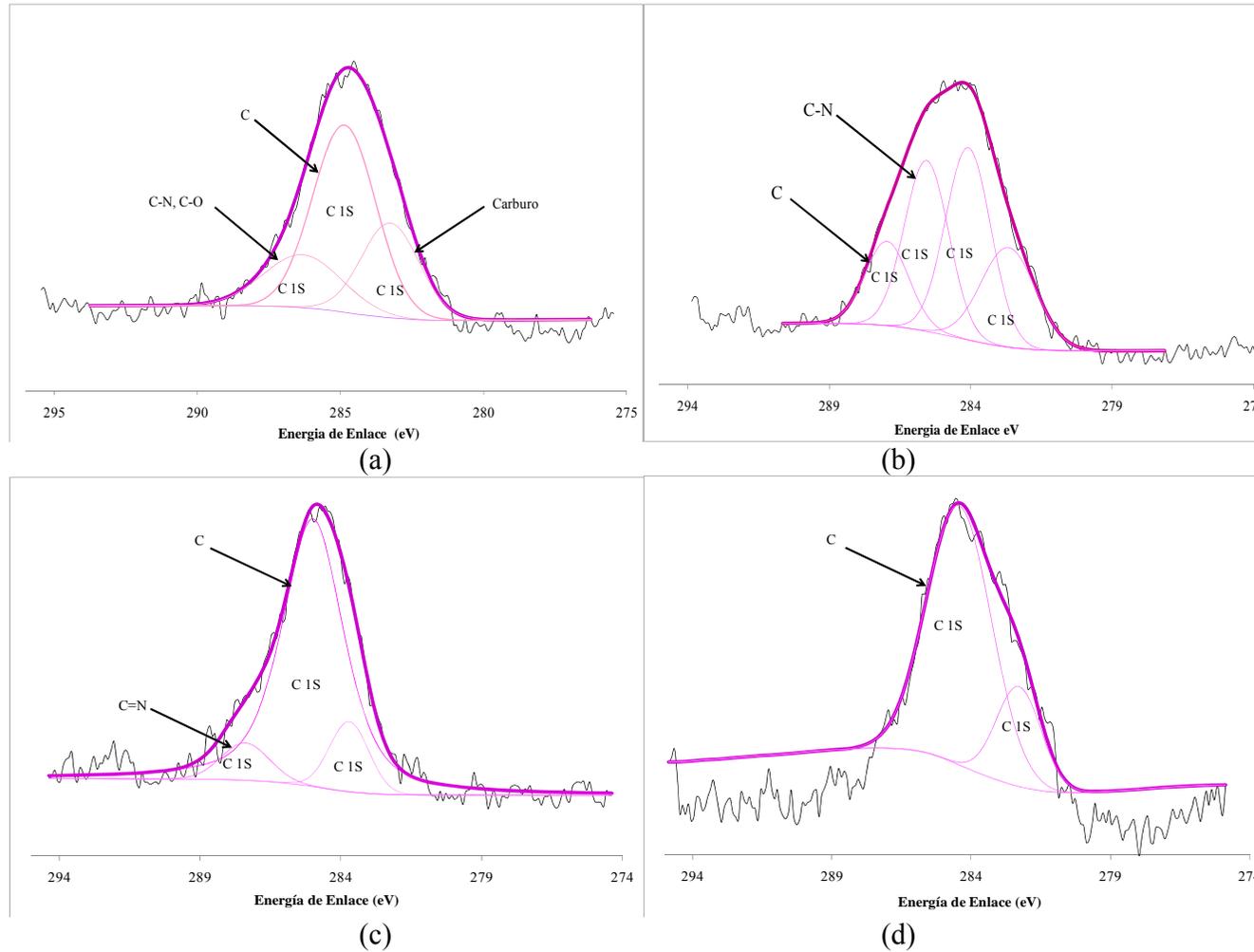


Figura 53. Espectros del nivel 1s de carbono de los catalizadores AL-111 (a), AL-112 (b), AL-122 (c), AL-131 (d).

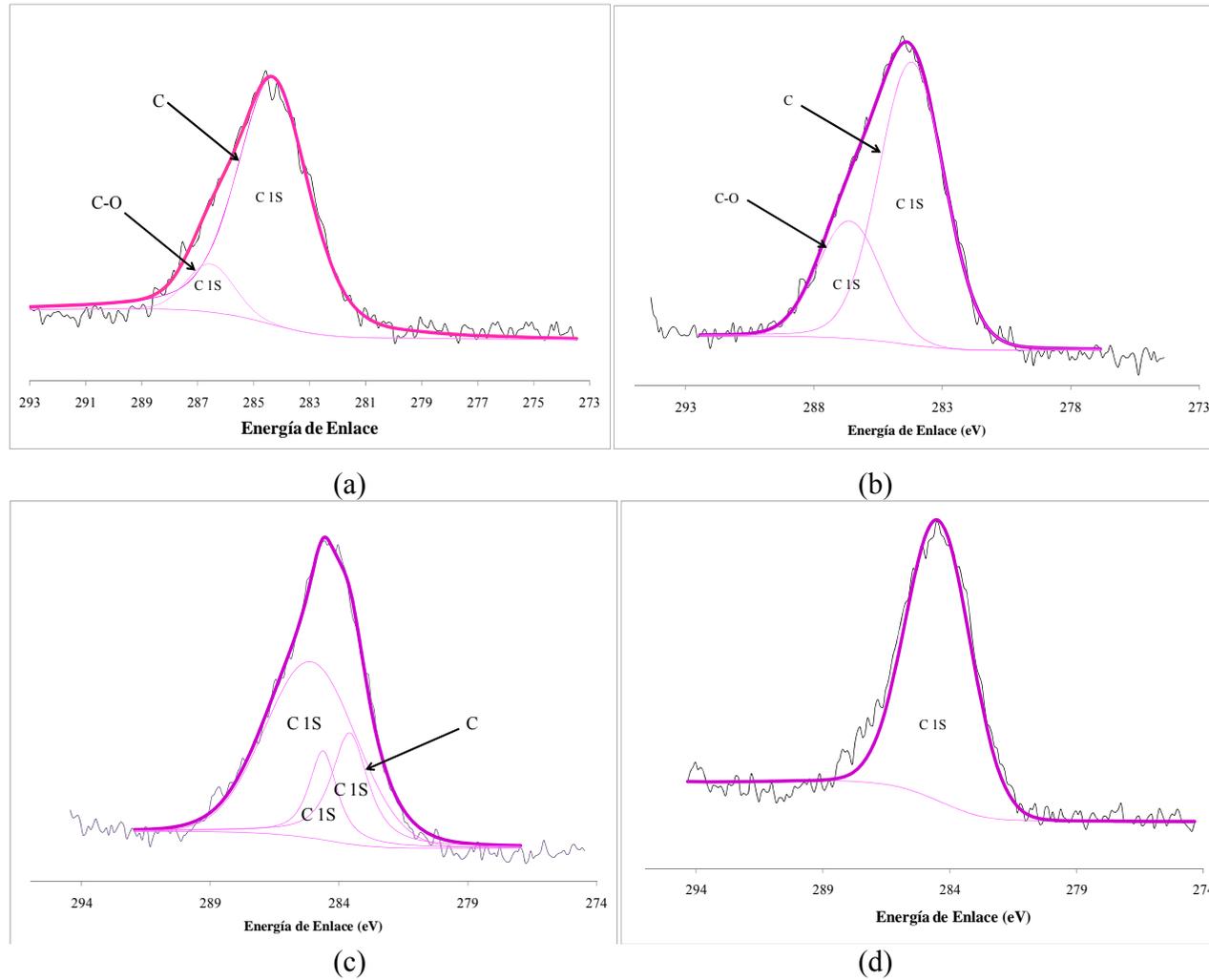


Figura 54. Espectros del nivel 1s de carbono de los catalizadores AL-312 (a), AL-322 (b), AL-331 (c), AL-332 (d).

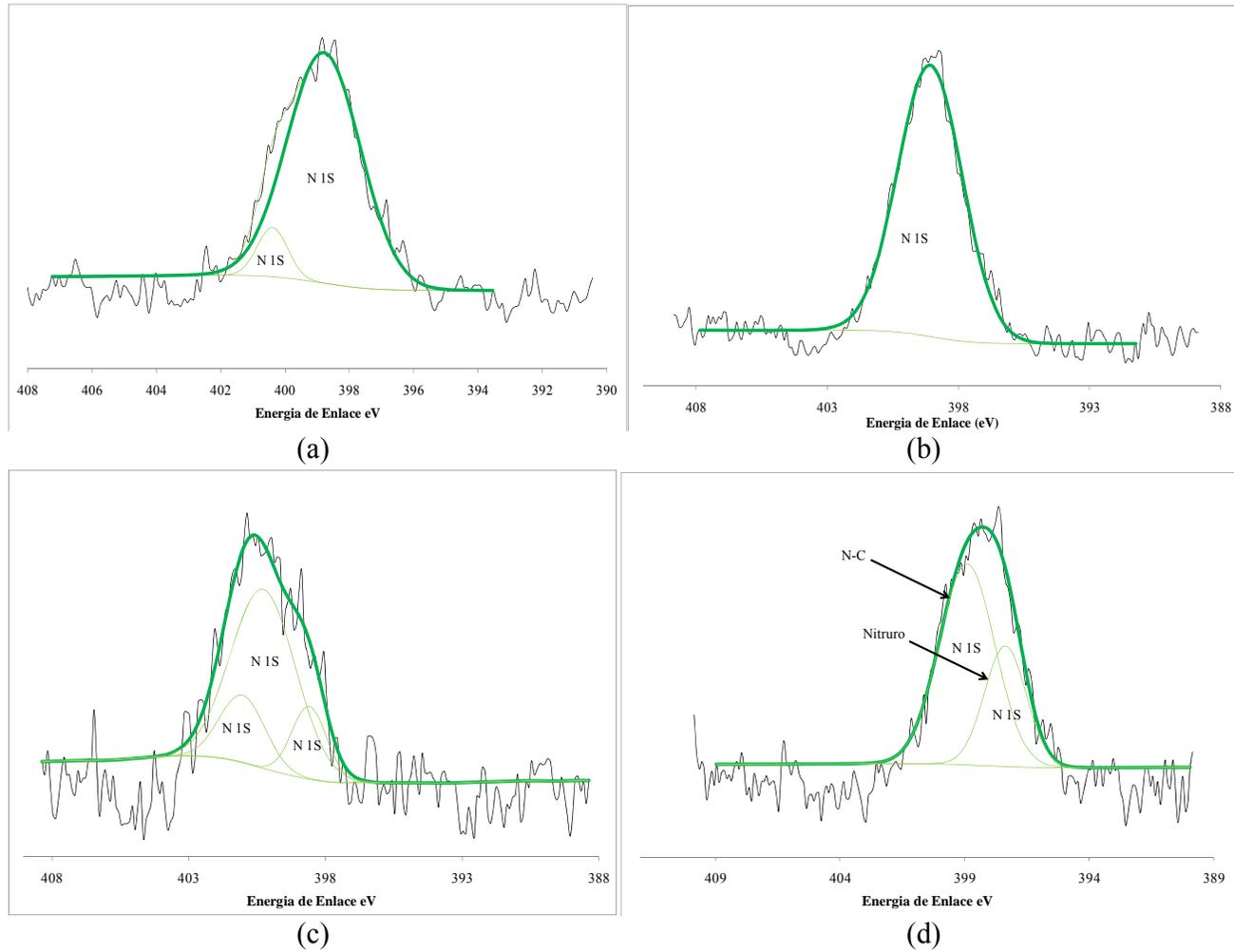


Figura 55. Espectros del nivel 1s de nitrógeno de los catalizadores AL-111 (a), AL-112 (b), AL-122 (c), AL-131 (d)

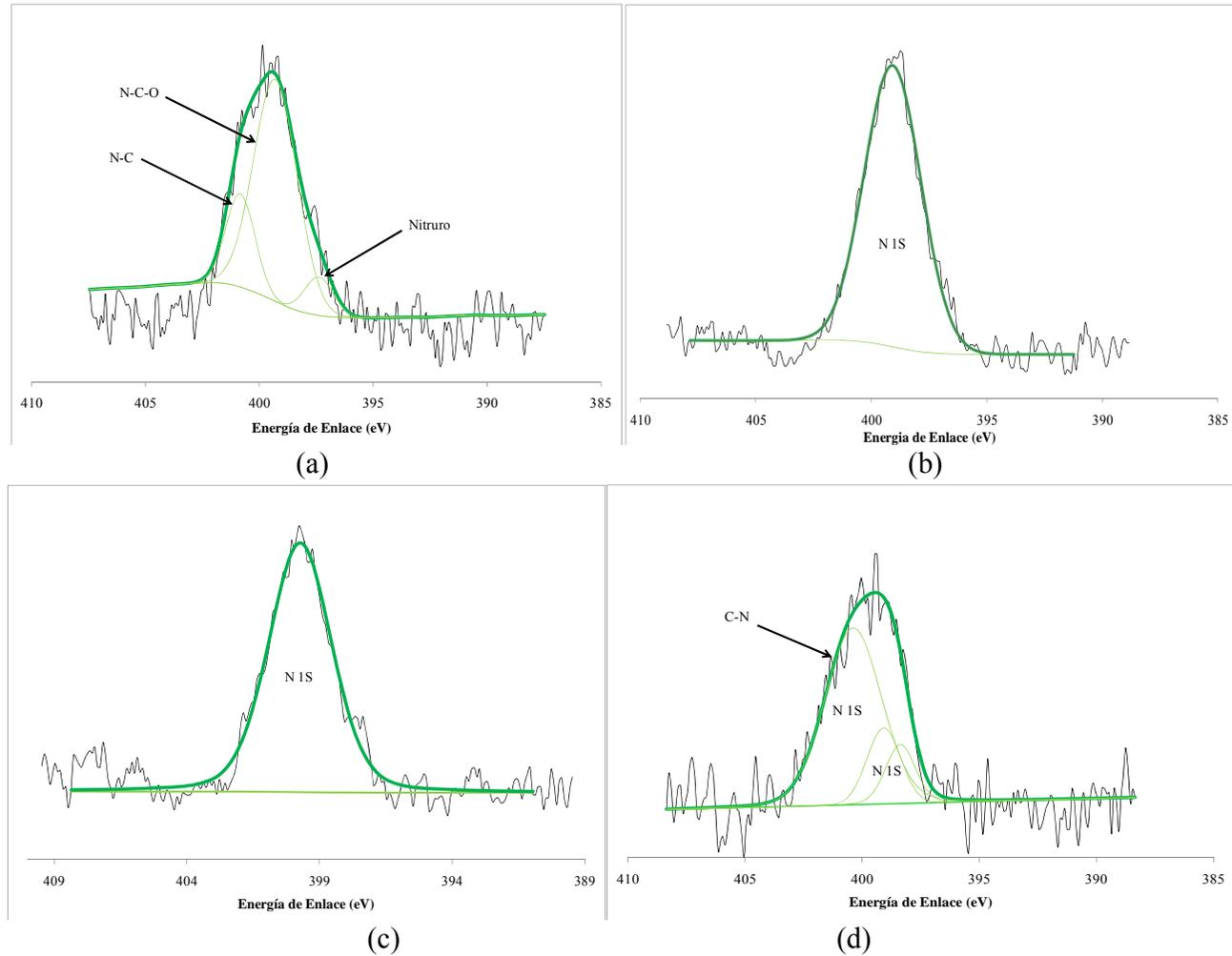


Figura 56. Espectros del nivel 1s de nitrógeno de los catalizadores AL-312 (a), AL-322 (b), AL-331 (c), AL-332 (d)

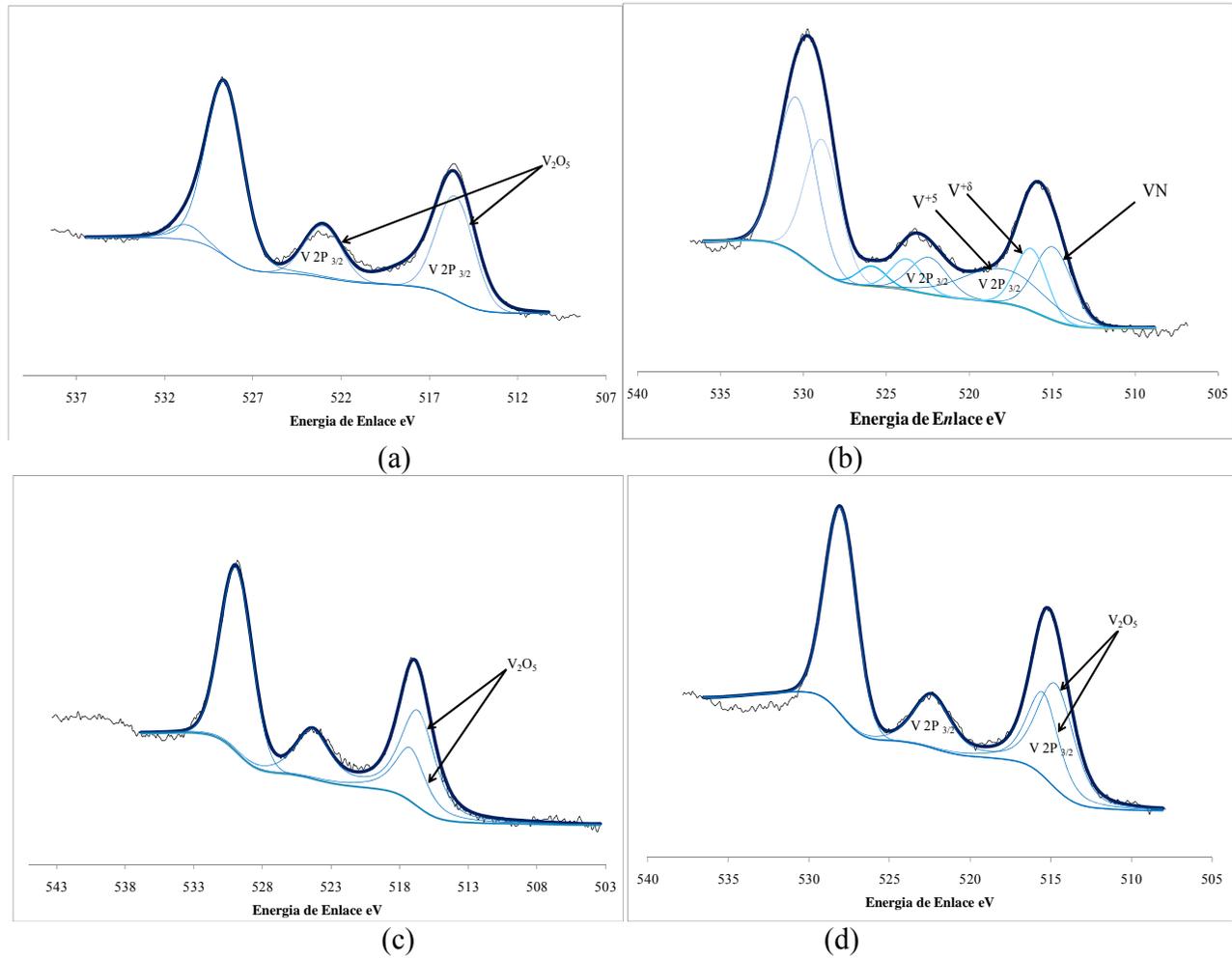


Figura 57. Espectros del nivel 2p de vanadio de los catalizadores AL-111 (a), AL-112 (b), AL-122 (c), AL-131(d)

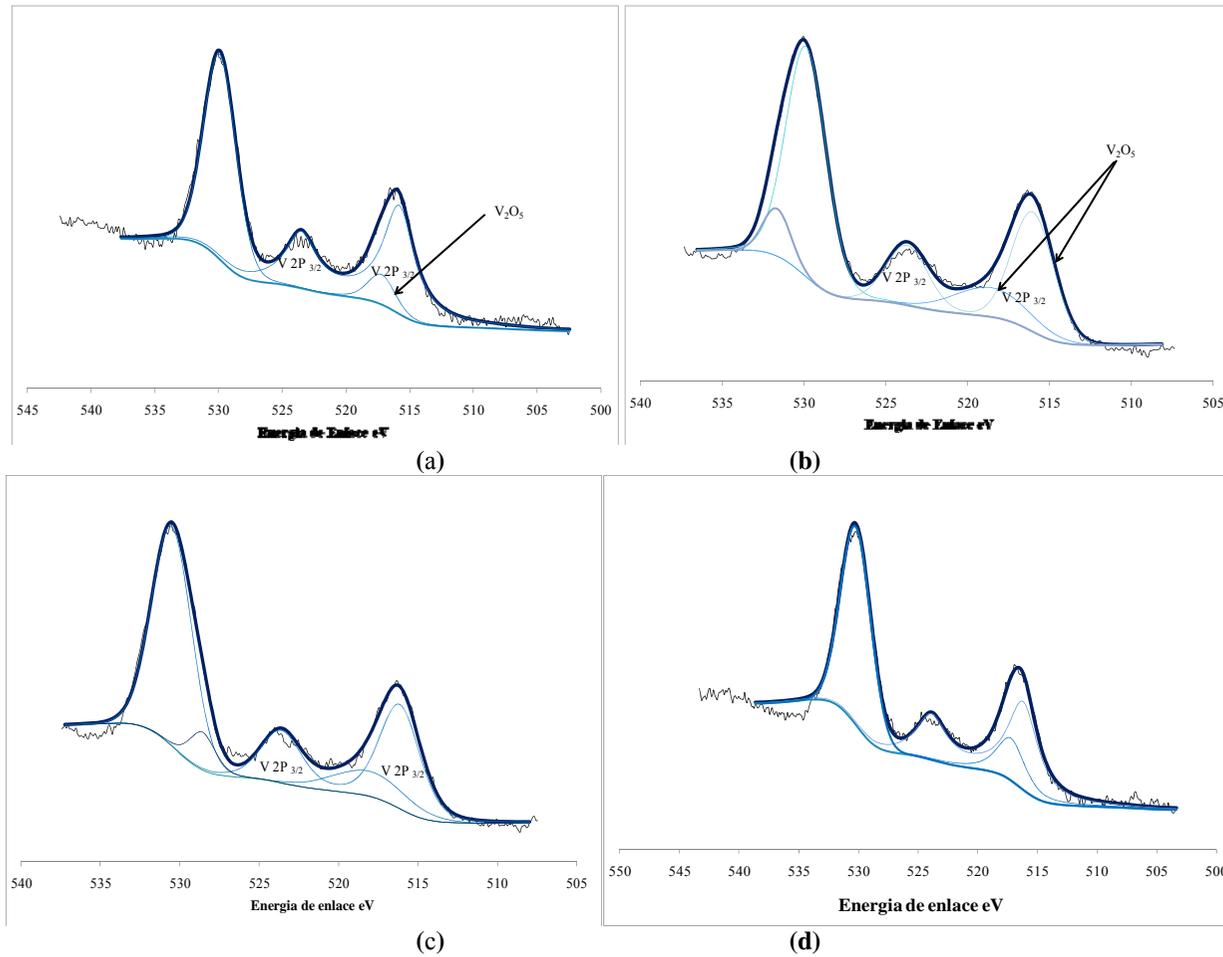


Figura 58. Espectros del nivel 2p de vanadio de los catalizadores AL-312 (a), AL-322 (b), AL-332 (c), AL-332(d)

Tabla 14. Actividades de los catalizadores sintetizados.

CATALIZADOR	ACTIVIDAD (Moles Tiofeno conv/gcat*min)
AL-03	154,4
AL-331	142,1
AL-321	69844,2
AL-312	40,6
AL-311p	229,5
AL-311	7382,4
AL-111	78,7