



REPÚBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA  
UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE INGENIERIA  
DOCTORADO INDIVIDUALIZADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS  
SOPORTADOS A BASE DE VANADIO. ESTUDIO DE REACTIVIDAD EN  
HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO.**

Lic. Celia Susana Pinto Castilla

**Tutor:** Dr. Paulino J. Betancourt Figueroa  
**Comité Doctoral:** Dr. Joaquín L. Brito  
Dra. Olgio ly Dominguez Quintero

Caracas, 03 de julio de 2012



*A mi madre y hermanos*



## AGRADECIMIENTOS

Hace algunos años, comenzó un nuevo camino en mi vida donde lo único conocido eran los pasillos y columnas de la Universidad Central de Venezuela. Ese camino me trajo hasta aquí y estoy segura, que apenas es un paso en todo lo que aún falta por recorrer. Así, que para comenzar quisiera agradecer a esta Magna casa de estudios y a la vida, al Buen Ser, a Dios, al destino, como quieran llamarlo, pues han sido esos hilos invisibles los que me dieron una brújula para ubicar un nuevo norte y que, aun a falta de un mapa que me sirva de guía, me sigue dando señales para avanzar.

Entonces tenemos que inicialmente solo contaba con una brújula y con la confianza de dos grandes personas: el Prof. Paulino Betancourt y la Profa. Lindora D'Ornelas, que creyeron en mi para sacar adelante parte de un proyecto de investigación en un área nueva pero por demás fascinante, la cual definió mi posterior formación académica. Les agradezco enormemente por su gran apoyo, que se ha fortalecido con el pasar del tiempo. Luego comenzó una nueva etapa con retos, conocimientos y rostros nuevos que me permitieron compartir con personas maravillosas y de gran calidad humana, desde los tesisas, tanto de pre como de postgrado que desarrollaron sus investigaciones en el laboratorio y que han sido estupendos compañeros y amigos, hasta investigadores de diversas instituciones que enriquecieron éste trabajo con sus conocimientos y experiencias. No es fácil nombrarlos a todos, pues han sido muchos y cada uno ha dejado algo de ellos en mí, pero lo intentaré: Mariam Minichini, Vanesa, Johansi, Keyla, Nakary, Jenny Gil, Randolph, Marvi, Elvimar, Edgard, Kristel, Carlitos, Vanessa Belisario, Pedro Tineo, Francisco Marchan, Raquel, Jhon y Ana, Andreína Ron, Ronald, Myloa, Jorge Peñuela, Ana Vieira, Armando y Ramón del soplado de vidrio, el Sr. Pacheco del taller mecánico, Javier Landaeta, Gustavo Castro, Olgioy Domínguez, Carolina Corao, Prof. Delfín Moronta, Manola, Carlos Bastidas, Prof. Carmelo Bolívar, Prof. Santiago Marrero, el Centro de Microscopía de la Facultad de Ciencias, los vecinos del Lab. 128 y los del SOM, muy especialmente a Doménico, Daniel, Jhonatan y Ervis que me brindaron su amistad y un gran apoyo en tiempos difíciles. Los amigos del Pedagógico, profesores y compañeros de clases, que me nutrieron con nuevas y diversas ideas. Además están los profesores, técnicos y preparadores con los que he



compartido las horas de docencia y el gran equipo que labora en el Postgrado de la Facultad de Ingeniería. A todos mi más sincero y profundo agradecimiento.

Otra institución que desde el comienzo me abrió sus puertas fue el IVIC, y muy especialmente el grupo del laboratorio del Dr. Joaquín Brito, que me mostró una senda distinta en éste recorrido, brindándome nuevos conocimientos, amigos e incluso familiares. Pudiendo contar con el apoyo de grandes profesionales como Yraida Díaz y los compadres Eleinne y Eduardo, quienes han sido unos maravillosos compañeros de camino. El Centro de Física también me albergó y tuve la oportunidad de compartir con un grupo de gran profesionalismo y calidez humana, el del Dr. Pedro Silva. Donde poco a poco, fueron enseñando a un químico sobre las “oscuras” artes de la física.

Es importante destacar a aquellos que con su mirada crítica, les corresponde evaluar la labor realizada, pues son sus observaciones, comentarios y objeciones los que contribuyen a enriquecer el trabajo realizado. Por ello quiero agradecer a mis jurados de Tesis, por cumplir tan significativa labor y hacer de éste un mejor producto de investigación.

Quisiera aprovechar la oportunidad para expresar que me considero una persona afortunada, pues he tenido grandes dificultades que superar y eso me ha hecho una mejor persona. Además, he tenido la dicha de contar con viejas pero profundas amistades que han quedado al pasar por diferentes etapas en mi vida. Así, aunque mis padres me dieron tres maravillosos hermanos, ahora puedo sumar muchos más: como dejar de mencionar a Maury, Hindara, Samuel, Josmat, Silvia, a la comadre Katherine y Sara. Doy gracias por contar con la dicha de sus increíbles amistades, que van más allá del tiempo y del espacio.

He querido dejar de último a mi familia, porque son como el aire, siempre está a nuestro alrededor dándonos vida y están implícitos en todos nuestros pasos. Desde que recuerdo, han estado allí apoyándome y dándome su amor. Abuelos, padres, hermanos, tíos, primos, sobrinos.... Y en especial: a mi mamá, a Sheila y Henry Miguel. Simplemente, GRACIAS. Los quiero mucho.

Se que nuevas puertas se abren y que otras rutas serán recorridas, pero sé también que cuento con todo lo que necesito para seguir adelante: amor, amistad y solidaridad. Gracias a todos por ser parte de mi vida, por creer en los sueños y luchar por hacerlos realidad.



## RESUMEN

En las últimas décadas, la industria de la refinación del petróleo se ha visto en el compromiso de encarar diferentes cambios, principalmente debido a severas legislaciones ambientales que establecen la disminución de las emisiones de contaminantes generados por el empleo de combustibles fósiles, como son: SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y compuestos aromáticos. Estos cambios podrían incluir modificaciones en los catalizadores convencionales, procurando así la eficiencia de las actuales tecnologías de hidrot ratamiento catalítico. En este sentido, diferentes estudios se han realizados en el área de la catálisis, los cuales muestran a los carburos metálicos como promisorios sustitutos de los catalizadores empleados industrialmente. Por otra parte, se ha generado un creciente interés por el empleo de nanopartículas y coloides metálicos, debido a que estas partículas presentan propiedades fisicoquímicas especiales, que pueden llevar a un aumento en la actividad y especificidad de los catalizadores. En función de esto, nos hemos planteado el desarrollo de diversos sistemas catalíticos de vanadio, vanadio-níquel y vanadio-molibdeno másicos y soportados sobre carbón,  $\gamma$ -alúmina, sílice y titania, que aumenten la hidroconversión de estos heteroátomos a especies más acordes con el medio ambiente y con las nuevas exigencias legales.

De esta manera, se desarrolló una nueva ruta para la formación de catalizadores másicos de carburos metálicos, empleando Gas Licuado de Petróleo como fuente carburante y precursores no convencionales, formándose estos carburos a temperaturas menores que las reportadas en la literatura. Los estudios realizados por Difracción de Rayos-X permitieron seguir las transformaciones de fases que tuvieron lugar al realizar las síntesis de los diferentes carburos. La morfología de los sólidos obtenidos fue caracterizada por Microscopía Electrónica de Barrido. Adicionalmente, se sintetizaron los catalizadores soportados a base de vanadio a temperatura ambiente. Según los resultados obtenidos por XPS, se determinó la formación de especies carburadas y oxidadas de vanadio en el sistema monometálico soportado en carbón. A partir de estudios por difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica de Transmisión, se propuso que las fases de vanadio se encontrarían bien distribuidas sobre los soportes y que las partículas son de tamaños nanométricos. Se realizaron medidas de RPE, mostrando la presencia de especies de V<sup>4+</sup> en los soportes oxídicos, las



cuales pueden encontrarse como especies aisladas o formando clusters dependiendo del soporte.

Los ensayos catalíticos se realizaron empleando moléculas modelo en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrogenación (HYD) e hidrogenitrogenación (HDN). En función de los resultados obtenidos, se propuso la formación de fases segregadas de sulfuros y carburo de las especies metálicas, pareciendo indicar la existencia de algún tipo de interacción por contacto entre las fases. Repercutiendo en el aumento de las conversiones, siendo estas comparables e incluso superiores a las del catalizador comercial, en las condiciones experimentales establecidas.



## INDICE GENERAL

<b>Contenido</b>	<b>Página</b>
AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN	V
INDICE DE FIGURAS	X
INDICE DE TABLAS	XVI
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	6
1.1 La industria petrolera en Venezuela .....	8
Cuenca del Lago de Maracaibo .....	10
Cuenca de Falcón .....	10
Cuenca Barinas-Apure .....	10
Cuenca Tuy-Cariaco.....	11
Cuenca Oriental .....	11
Faja Petrolífera del Orinoco .....	12
1.2 Hidrot ratamiento catalítico .....	13
1.2.1 Crudo y características de las fracciones de crudo .....	15
1.2.2 Reacciones de hidrot ratamiento .....	21
1.2.2.1 Hidrodesulfuración (HDS) .....	21
1.2.2.2 Hidrogenación (HYD) .....	24
1.2.2.3 Hidrodenitrogenación (HDN) .....	26
1.3 Carburos de metales de transición .....	29
1.4 Catalizadores nanoestructurados .....	31
1.4.1 Estabilización de los coloides metálicos .....	33
1.4.1.1 Estabilización electrostática .....	34
1.4.1.2 Estabilización estérica .....	35
1.4.1.3 Estabilización electroestérica .....	36
1.4.1.4 Estabilización por un ligando o por un solvente .....	37
1.4.2 Síntesis de nanopartículas metálicas .....	37
1.4.2.1 Preparación de coloides de metales de transición .....	38
1.4.2.1.1 Reducción química de sales de metales de transición .....	38
Alcoholes .....	38
Hidrógeno y monóxido de carbono .....	39
Hidruros .....	39
Otros agentes reductores .....	41
1.4.2.2 Descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica .....	41
Termólisis .....	41
Fotólisis o radiólisis .....	41



Descomposición sonoquímica .....	42
1.4.2.3 Reducción o desplazamiento de ligandos de compuestos organometálicos .....	43
1.4.2.4 Síntesis por condensación de vapor atómico metálico .....	44
1.4.2.5 Reducción electroquímica .....	44
1.4.3 Preparación de nanopartículas inmovilizadas en soportes sólidos .....	46
1.4.4 Preparación de coloides bimetalicos .....	46
1.5 Técnicas de caracterización de catalizadores.....	47
1.5.1 Tamaño de partícula y distribución de tamaño .....	48
1.5.2 Composición .....	52
1.5.3 Estructura .....	56
1.5.4 Temperatura programada.....	58
<b>CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>60</b>
<b>CAPÍTULO III. OBJETIVOS</b>	<b>73</b>
Objetivo General .....	74
Objetivos Específicos .....	74
<b>CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>75</b>
4.1 Síntesis de los sistema másicos.....	76
4.1.1 Catalizadores monometálicos .....	76
4.1.2 Catalizadores bimetalicos .....	77
4.2 Síntesis de los sistemas soportados .....	78
4.2.1 Nanopartículas de vanadio soportadas sobre carbón .....	78
4.2.2 Nanopartículas de vanadio soportados sobre $\gamma$ -alúmina, titania y sílice ..	80
4.2.3 Nanopartículas de níquel-vanadio soportadas sobre carbón .....	80
4.2.4 Nanopartículas de vanadio-molibdeno soportados sobre carbón .....	81
4.3 Caracterización de los sólidos catalíticos sintetizados .....	82
Análisis elemental .....	82
Difracción de rayos-X .....	83
Microscopía Electrónica de Transmisión .....	83
Microscopía Electrónica de Barrido .....	83
Espectroscopía Foelectrónica de Rayos-X .....	84
Resonancia Paramagnética de Electrones .....	84
Análisis termogravimétrico .....	84
Área específica .....	85
4.4 Actividad catalítica .....	85
<b>CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>87</b>
<b>CATALIZADORES MÁNICOS</b> .....	<b>88</b>
5.1 Síntesis y caracterización .....	89
5.2 Actividad catalítica .....	107
<b>CATALIZADORES SOPORTADOS</b> .....	<b>121</b>





5.3 Catalizadores monometálicos .....	122
5.3.1 Síntesis y caracterización .....	122
5.3.2 Actividad catalítica .....	142
5.4 Catalizadores bimetálicos .....	153
5.4.1 Síntesis y caracterización .....	153
5.4.2 Actividad catalítica .....	164
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES	175
CAPÍTULO VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	178
CAPÍTULO VIII. APÉNDICES	187
APÉNDICE A. MAGNETIZACIÓN DE LA MATERIA	188
APÉNDICE B. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LOS SISTEMAS MÁNICOS DESPUÉS DE REACCIÓN	192
APÉNDICE C. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LOS SISTEMAS BIMETÁLICOS SOPORTADOS ANTES Y DESPUÉS DE REACCIÓN	194



## INDICE DE FIGURAS

Contenido	Página
Figura 1. Reservas probadas de crudo a nivel mundial incorporando las reservas de la Faja Petrolífera del Orinoco.....	9
Figura 2. Cuencas petrolíferas de Venezuela, basadas en la distribución de sus Provincias Sedimentarias .....	11
Figura 3. Esquema de una refinería hipotética ilustrando las aplicaciones del hidrot ratamiento catalítico.....	13
Figura 4. Análisis de trazas de azufre en (a) LCO y (b) LCO hidrot ratado.....	18
Figura 5. Mecanismos propuestos para la HDS de tiofeno .....	22
Figura 6. Reacciones propuestas para la HDS de dibenzotiofeno; a) Hidrogenación, b) Ruptura de enlaces .....	23
Figura 7. Concentraciones en el equilibrio para la hidrogenación de aromáticos como una función de la temperatura y la presión parcial de hidrógeno .....	24
Figura 8. Esquema propuesto para la hidrogenación de moléculas modelo .....	25
Figura 9. Mecanismo de reacción propuesto para la HDN de quinolina .....	28
Figura 10. Estructuras cristalinas propuestas para los carburos y nitruros de algunos metales de transición .....	30
Figura 11. Efectos del tamaño de partícula en el número de átomos expuestos en la superficie .....	33
Figura 12. (a) Efecto de la estabilización electrostática de partículas coloidales metálicas (b) Gráfico de energía potencial, $E_T$ , vs. distancia interpartícula, $d$ , para la estabilización electrostática .....	35
Figura 13. (a) Efecto de la estabilización estérica de partículas metálicas coloidales (b) Gráfico de energía potencial, $E_T$ , vs distancia interpartícula, $d$ , para la estabilización estérica .....	36
Figura 14. Gráfico de energía potencial, $E_T$ , vs distancia interpartícula, $d$ , para la estabilización electroestérica .....	37
Figura 15. Mecanismo propuesto para la formación de coloides metálicos sintetizados electroquímicamente .....	45
Figura 16. Representación del crecimiento metálico en la síntesis de nanoclusters bimetalicos .....	47
Figura 17. Tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC .....	50
Figura 18. Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.	52
Figura 19. (a) Curva de absorción (b) Primera derivada de la curva de adsorción .....	55
Figura 20. (a) Diagrama que sigue la esquematización de Rayos-X que inciden sobre un cristal (b) Representación esquemática de la Ley de Bragg .....	58



Figura 21. Comparación del VS, VN y VC en la hidrogenación de tolueno, hidrodesulfuración de tiofeno e hidrogenación de piridina .....	65
Figura 22. Pasos globales de reacción en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT) .....	70
Figura 23. Ciclos catalíticos correspondiente a las rutas de DDS e HYD propuestas durante de HDS de dibenzotiofeno con los catalizadores estudiados .....	70
Figura 24. (a) Cilindros cerámicos en los que colocó la mezcla sólida con los precursores metálicos (b) Pasos a seguir en la síntesis de carburos metálicos y (c) Diagrama del equipo de síntesis.....	77
Figura 25. Montaje de reacción para la síntesis de los catalizadores soportados .....	78
Figura 26. Esquema de síntesis de los sistemas monometálicos V/C, V/C-Norit y V/C-Norit-O <sub>3</sub> .....	79
Figura 27. Diagrama del equipo de reacción catalítica empleado .....	86
Figura 28. Patrones de difracción en la carburación de Ni(acac) <sub>2</sub> a diferentes temperaturas .....	89
Figura 29. Patrones de difracción en la carburación de MoCl <sub>5</sub> a diferentes temperaturas .....	90
Figura 30. Relación de equilibrio a presión atmosférica entre las reacciones (a) C <sub>grafítico</sub> + 2H <sub>2</sub> ⇌ CH <sub>4</sub> y (b) Mo <sub>2</sub> C + 2H <sub>2</sub> ⇌ 2Mo + CH <sub>4</sub> .....	91
Figura 31. Patrones de difracción en la carburación de VCl <sub>3</sub> .3THF a diferentes temperaturas .....	92
Figura 32. Calor de formación vs. posición en la tabla periódica de los carburos de metales de transición .....	93
Figura 33. Tamaño cristalino de las especies de vanadio obtenidas a diferentes temperaturas .....	94
Figura 34. Distribución de tamaño de poro para las especies de níquel sintetizadas a: (a) 250°C, (b) 500°C, (c) 600°C y (d) 800°C .....	96
Figura 35. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para los sistemas sintetizados al incrementar la temperatura de las especies metálicas: (a) Níquel, (b) Molibdeno y (c) Vanadio .....	97
Figura 36. Distribución de tamaño de poro para las especies de molibdeno sintetizadas a: (a) 400 °C, (b) 600 °C y (c) 800°C .....	98
Figura 37. Distribución de tamaño de poro para las especies de vanadio sintetizadas a: (a) 400 °C, (b) 600 °C y (c) 800°C .....	99
Figura 38. Imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido de las fases: (a) Ni (Micromarca: 50µm), (b) Ni (Micromarca: 10µm), (c) Mo <sub>2</sub> C (Micromarca: 10µm), (d) Mo <sub>2</sub> C (Micromarca: 2µm), (e) V <sub>8</sub> C <sub>7</sub> (Micromarca: 20µm) y (f) V <sub>8</sub> C <sub>7</sub> (Micromarca: 20µm) .....	100
Figura 39. Patrones de difracción en la carburación de los sistemas bimetálicos Ni-V con diferentes relaciones atómicas .....	101



Figura 40. Patrones de difracción en la carburación de los sistemas bimetalicos V-Mo con diferentes relaciones atómicas .....	102
Figura 41. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para los sistemas sintetizados de las fases metálicas: (a) Sistemas mono y bimetalicos de níquel y vanadio, (b) Sistemas bimetalicos Ni-V, (c) Sistemas mono y bimetalicos de vanadio y molibdeno y (d) Sistemas bimetalicos V-Mo .....	104
Figura 42. Distribución de tamaño de poro de los sistemas: (a) V(100%), (b) Ni(25%)V(75%), (c) Ni(50%)V(50%), (d) Ni(75%)V(25%) y (e) Ni(100%) .....	106
Figura 43. Distribución de tamaño de poro de los sistemas: (a) Mo(100%), (b) V(25%)Mo(75%), (c) V(50%)Mo(50%), (d) V(75%)Mo(25%) y (e) V(100%) .....	107
Figura 44. Medidas de conversión inicial y final para los sistemas V(100%), Ni(25%)V(75%), Ni(50%)V(50%), Ni(75%)V(25%), Ni(100%) y el catalizador Comercial en reacciones de: (a) HDS de tiofeno, (b) HYD de tolueno y (c) HDN de piridina .....	109
Figura 45. Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HDS de tiofeno, HYD de tolueno y HDN de piridina para los catalizadores másicos de Ni-V y el catalizador Comercial .....	110
Figura 46. Representación esquemática del mecanismo propuesto para la mejora en el enlace y movilidad de los reactivos .....	112
Figura 47. Espectro por RPE del sólido Ni(100%), sintetizado a 800 °C .....	112
Figura 48. Modelo de “rim-edge” propuesto por Daage and Chianelli .....	113
Figura 49. (a) Representación esquemática que ilustra ruptura la del enlace C-C en la molécula de tolueno y (b) Representación esquemática del mecanismo propuesto.....	114
Figura 50. DRX antes y después de reacción para los sistemas: (a) V(100%), (b) V(100%)-DR, (c) Ni(25%)V(75%), (d) Ni(25%)V(75%)-DR, (e) Ni(50%)V(50%), (f) Ni(50%)V(50%)-DR, (g) Ni(75%)V(25%), (h) Ni(75%)V(25%)-DR, (i) Ni(100%), (j) Ni(100%)-DR .....	115
Figura 51. Medidas de conversión inicial y final para los sistemas Mo(100%), V(25%)Mo(75%), V(50%)Mo(50%), V(75%)Mo(25%), V(100%) y el catalizador Comercial en reacciones de: (a) HDS de tiofeno, (b) HYD de tolueno y (c) HDN de piridina .....	117
Figura 52. Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HDS de tiofeno, HYD de tolueno y HDN de piridina para los sistemas: (a) Catalizadores másicos de V-Mo y el catalizador Comercial y (b) Catalizadores másicos de V-Mo .....	118
Figura 53. DRX antes y después de reacción para los sistemas: (a) Mo(100%), (b) Mo(100%)-DR, (c) Mo(75%)V(25%), (d) Mo(75%)V(25%)-DR, (e) Mo(50%)V(50%), (f) Mo(50%)V(50%)-DR, (g) Mo(25%)V(75%), (h) Mo(25%)V(75%)-DR, (i) V(100%), (j) V(100%)-DR .....	120



Figura 54. Termogramas obtenidos para los sistemas (a) V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA, (b) V/SiO <sub>2</sub> -PVA y (c) V/TiO <sub>2</sub> -PVA .....	123
Figura 55. Difractogramas de los sistemas: (a) Carbón activado-blanco, (b) Carbón activado, (c) V/C, (d) Carbón Norit, (e) V/Cnorit, (f) Carbón Norit-O <sub>3</sub> , (g) V/Cnorit-O <sub>3</sub> , (h) $\gamma$ -alúmina, (i) V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA, (j) Titania, (k) V/TiO <sub>2</sub> -PVA, (l) Sílice y (m) V/SiO <sub>2</sub> -PVA .....	127
Figura 56. Espectro de XPS. Región 2p <sub>3/2</sub> del vanadio .....	128
Figura 57. Sistema V/C: (a) Patrón de difracción (b) Histograma de frecuencia (c) Micrografía .....	129
Figura 58. Sistema V/C: (a) Micrografía. Modo de trabajo: campo claro. Micromarca: 200nm (b) Ampliación de la zona seleccionada en la micrografía: 2 veces .....	130
Figura 59. Sistema V/C-Norit (a) Micrografía. Modo de trabajo: campo claro. Micromarca: 200nm (b) Micrografía. Modo de trabajo: campo oscuro. Micromarca: 500 nm (c) Histograma de frecuencia y (d) Patrón de difracción .....	131
Figura 60. Micrografía del sistema V/Cnorit-O <sub>3</sub> . Modo de trabajo: campo claro. Micromarca: 200 nm .....	132
Figura 61. (a) Micrografía del soporte TiO <sub>2</sub> -PVA. Modo de trabajo: campo claro. Micromarca: 200 nm b) Micrografía del sistema V/TiO <sub>2</sub> -PVA. Modo de trabajo: campo claro. Micromarca: 500 nm (c) Patrón de difracción .....	133
Figura 62. Espectros por RPE de: (a) Solución de VCl <sub>3</sub> .3THF/K[BEt <sub>3</sub> H]/THF (b) V/SiO <sub>2</sub> -PVA (c) V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA y (d) V/TiO <sub>2</sub> -PVA .....	135
Figura 63. Adsorción de alcoholxi-vanadilos sobre soportes con grupos oxídicos superficiales .....	136
Figura 64. Espectros por RPE de: (a) Carbón Riedel de Haën (b) Carbón activado-blanco y (c) V/C .....	138
Figura 65. Espectros por RPE de: (a) Cnorit, (b)V/Cnorit, (c) Cnorit-O <sub>3</sub> y (d)V/Cnorit-O <sub>3</sub> .....	139
Figura 66. Imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido de los soportes: (a) Carbón Riedel de Haens (Micromaraca: 50 $\mu$ m) y (b) Cnorit (Micromaraca: 20 $\mu$ m) ...	140
Figura 67. Imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido del Carbón Riedel de Haens después de ser sometido al proceso de reducción : (a) Micromarca: 100 $\mu$ m, (b) Micromarca: 50 $\mu$ m, (c) Micromarca: 20 $\mu$ m y (d) Micromarca: 20 $\mu$ m .....	141
Figura 68. Medidas de actividad para los sistemas V/C, V/Cnorit y V/Cnorit-O <sub>3</sub> en reacciones de (a) Hidrodesulfuración de tiofeno, (b) Hidrogenación de tolueno y (c) Hidrodesnitrogenación de piridina .....	143
Figura 69. Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HDS de tiofeno, HYD de tolueno y HDN de piridina para el catalizador comercial, másico y los soportados sobre carbón .....	144
Figura 70. Representación del modelo propuesto en la HYD de tolueno .....	145



Figura 71. DRX antes y después de reacción para los sistemas (a) V/C, (b) V/C-DR, (c) V/Cnorit, (d) V/Cnorit-DR, (e) V/C-Norit-O <sub>3</sub> -DR y (f) V/C-Norit-O <sub>3</sub> -DR .....	146
Figura 72. Medidas de conversión inicial y final para los sistemas V/SiO <sub>2</sub> -PVA, V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA y V/TiO <sub>2</sub> -PVA y el catalizador Comercial en reacciones de: (a) HDS de tiofeno, (b) HYD de tolueno y (c) HDN de piridina .....	147
Figura 73. Espectros por Resonancia Paramagnética de Electrones después de reacción para los sistemas: (a) V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA (b) V/SiO <sub>2</sub> -PVA y (c) V/TiO <sub>2</sub> -PVA ....	149
Figura 74. DRX antes y después de reacción para los sistemas: (a) V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA, (b) V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA-DR, (c) V/SiO <sub>2</sub> -PVA, (d) V/SiO <sub>2</sub> -PVA-DR, (e) V/TiO <sub>2</sub> -PVA y (f) V/TiO <sub>2</sub> -PVA-DR .....	150
Figura 75. Modelo propuesto del mecanismo de las reacciones de HDT.....	151
Figura 76. Dirección de la reacción para los sistemas V/SiO <sub>2</sub> -PVA, V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA y V/TiO <sub>2</sub> -PVA en reacciones de (a) HDS de tiofeno, (b) HYD de tolueno e (c) HDN de piridina .....	152
Figura 77. Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> para los sistemas: (a) Carbón activado, Ni-V/C(1-4) (b) Carbón activado, N-Vi/C(4), VNi/C(8), NiV/C(12) y (c) Carbón activado, V-Mo/C(16), MoV/C(20), VMo/C(24) .....	157
Figura 78. Área específica determinada por el método BET para los sistemas bimetalicos soportados .....	158
Figura 79. Difractogramas de: (a) Carbón activado-blanco (b) Carbón activado, Ni-V/C(1-4), (c) Carbón activado, VNi/C(5-8), (d) Carbón activado, NiV/C(9-12) (e) Carbón activado, V-Mo/C(13-16), (f) Carbón activado, MoV/C(17-20) y (d) Carbón activado, VMo/C(21-24) .....	159
Figura 80. SEM del sistema V-Mo/C(16) (a) Micromarca: 400µm (b) Micromarca: 100µm (c) Micromarca: 100µm y (d) Medida de EDX .....	160
Figura 81. Espectros por RPE de: (a) Carbón activado-blanco (b) Ni-V/C(1) y (c) V-Mo/C(13) .....	161
Figura 82. Cantidad de especies paramagnéticas, obtenidas por análisis de RPE de los catalizadores: (a) NiV y (b) VMo .....	162
Figura 83. Espectros por RPE de: (a) MoV/C(19) (b) Ampliación del espectro MoV/C(19), (c) MoV/C(20) y (d) Ampliación del espectro MoV/C(20) .....	163
Figura 84. Medidas de actividad en la hidrodesulfuración de tiofeno para los sistemas; (a) Níquel-vanadio y (b) Vanadio-Molibdeno, soportados en carbón .....	165
Figura 85. Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HDS de tiofeno, para los sistemas sintetizados a partir de níquel-vanadio .....	166
Figura 86. Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HDS de tiofeno, para los sistemas sintetizados a partir de vanadio-molibdeno .....	166



Figura 87. Medidas de actividad en la hidrogenación de tolueno para los sistemas; (a) Níquel-vanadio y (b) Vanadio-Molibdeno, soportados en carbón .....	168
Figura 88. Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HYD de tolueno, para los sistemas sintetizados a partir de níquel-vanadio .....	168
Figura 89. Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HYD de tolueno, para los sistemas sintetizados a partir de vanadio-molibdeno .....	169
Figura 90. Medidas de actividad en la hidrogenación de piridina para los sistemas; (a) Níquel-vanadio y (b) Vanadio-Molibdeno, soportados en carbón .....	170
Figura 91. Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HDN de piridina, para los sistemas sintetizados a partir de níquel-vanadio .....	171
Figura 92. Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HDN de piridina, para los sistemas sintetizados a partir de vanadio-molibdeno .....	171
Figura 93. Esquema del mecanismo de reacción propuesto para los sistemas soportados: (a) Níquel-vanadio y (b) Vanadio-molibdeno .....	173





## INDICE DE TABLAS

<b>Contenido</b>	<b>Página</b>
Tabla 1. Características de crudos pesados venezolanos .....	12
Tabla 2. Límites máximos de componentes regulados para los tres mayores derivados del petróleo, propuestos por el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea .....	14
Tabla 3. Ciertos compuestos de heteroátomos y compuestos aromáticos que pueden encontrarse en las fracciones de petróleo .....	16
Tabla 4. Propiedades de varias fracciones de crudo en refinerías .....	20
Tabla 5. Síntesis de los sistemas másicos bimetálicos NiV y VMo .....	78
Tabla 6. Síntesis de los sistemas bimetálicos NiV/C .....	81
Tabla 7. Síntesis de los sistemas bimetálicos VMo/C .....	82
Tabla 8. Condiciones de reacción en las pruebas catalíticas .....	85
Tabla 9. Tamaños de las fases cristalinas obtenidas por la ecuación de Scherrer al aumentar la temperatura de síntesis .....	94
Tabla 10. Cambios en las propiedades estructurales y texturales al aumentar la temperatura de síntesis .....	95
Tabla 11. Tamaños de las fases cristalinas obtenidas por la ecuación de Scherrer para los sistemas sintetizados .....	103
Tabla 12. Propiedades estructurales y texturales de los sistemas mono y bimetálicos sintetizados .....	105
Tabla 13. Medidas de conversión inicial, conversión final y actividad para los catalizadores másicos de níquel-vanadio y el catalizador comercial en reacciones de HDS, HYD y HDN .....	108
Tabla 14. Productos obtenidos en las reacciones de HDS, HYD y HDN por efecto de la hidrogenólisis o hidrogenación de la molécula .....	110
Tabla 15. Medidas de conversión inicial, conversión final y actividad para los catalizadores másicos de vanadio-molibdeno y el catalizador comercial en reacciones de HDS, HYD y HDN .....	116
Tabla 16. Reacciones sugeridas que ocurren en presencia de H <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> S y sus energías libres de formación en kcal/mol .....	119
Tabla 17. Contenido de vanadio (% p/p), áreas específicas y volumen promedio de poro de los soportes y sistemas sintetizados .....	124
Tabla 18. Valores del factor g para los soportes y los sistemas monometálicos de vanadio soportados .....	136
Figura 19. Cantidad de especies paramagnéticas en los diferentes sistemas sintetizados a partir del Cnorit .....	140





Tabla 20. Medidas de conversión inicial, conversión final y actividad para el catalizador Comercial, V/C, V/Cnorit y V/Cnorit-O <sub>3</sub> en reacciones de HDS, HYD y HDN .....	142
Tabla 21. Medidas de conversión inicial, conversión final y actividad para el catalizador comercial, V/SiO <sub>2</sub> -PVA, V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA y V/TiO <sub>2</sub> -PVA en reacciones de HDS, HYD y HDN .....	148
Tabla 22. Estudio de solubilidad de diferentes especies metálicas de Ni <sup>2+</sup> .....	154
Tabla 23. Contenido de níquel y vanadio (% p/p) de los sistemas sintetizados .....	155
Tabla 24. Contenido de vanadio y molibdeno (% p/p) de los sistemas sintetizados ....	156
Tabla 25. Diámetro y volumen promedio de poro para los sistemas sintetizados .....	158
Tabla 26. Valores correspondientes al factor <i>g</i> y la cantidad de especies paramagnéticas para las señales de V <sup>4+</sup> .....	163
Tabla 27. Medidas de conversión inicial, conversión final y actividad para los sistemas NiV/C, VMo/C y el Catalizador Comercial en la reacción de HDS de tiofeno.....	164
Tabla 28. Medidas de conversión inicial, conversión final y actividad para los sistemas NiV/C, VMo/C y el Catalizador Comercial en la reacción de HYD de tolueno .....	167
Tabla 29. Medidas de conversión inicial, conversión final y actividad para los sistemas NiV/C, VMo/C y el Catalizador Comercial en la reacción de HDN de piridina .....	170



---

# INTRODUCCIÓN

---



Los crudos pesados venezolanos se caracterizan por tener una alta viscosidad y un alto contenido de compuestos aromáticos, asfaltenos y cantidades apreciables de impurezas, tales como: níquel, vanadio y azufre, que pueden ocasionar la corrosión en los equipos, envenenamiento de los catalizadores y generación de problemas de contaminación ambiental [1].

Los crudos livianos y medios de la Cuenca Oriental presentan una concentración de vanadio y níquel similar a la exhibida por crudos de otras cuencas petrolíferas del mundo. Siendo los crudos pesados y extrapesados especialmente ricos en compuestos sulfurados y metales, particularmente los crudos del área de Machete en la Faja Petrolífera del Orinoco, cuyas concentraciones se igualan a las del campo Boscán, en la Cuenca de Maracaibo, considerados como los crudos más ricos en vanadio del mundo.

Debido al incremento de las restricciones en las regulaciones ambientales, la hidrodesulfuración (HDS) se ha convertido en uno de los procesos catalíticos más importantes en el proceso de refinación del petróleo [2]. La cantidad de azufre permitida para el año 2009 fue menor a los 50 ppm e inferior a los 10 ppm en diesel (Directive 2003/17/EC). Los catalizadores comerciales utilizados en HDS están principalmente constituidos por sulfuros de Co(Ni)-Mo, soportados sobre alúmina. Aunque son muy activos, ciertas moléculas refractarias que contienen azufre, como el dibenzotiofeno o el dimetildibenzotiofeno, quedan como remanentes luego del proceso de HDS. Por tanto, puede plantearse una alternativa en la que se desarrolle una nueva generación de catalizadores que sean capaces de operar en las refinerías actuales, pero mejorando la eficiencia en cuanto a la remoción de heteroátomos se refiere. Teniendo esto en mente, se han desarrollado diferentes estudios en los que se muestra que los carburos metálicos se encuentran entre los potenciales catalizadores para estas aplicaciones [2-6]. Todo este interés ha sido motivado por los cambios que se observan en las propiedades fisicoquímicas de estos materiales, con relación a la de sus parientes metálicos, debido a la incorporación del carbón en su estructura. Los carburos de los metales de transición han llamado considerablemente la atención para su aplicación como catalizadores, desde que Levy y Boudart publicaron los primeros resultados sobre el comportamiento del carburo de tungsteno, el cual mostraba propiedades catalíticas similares a las exhibidas por el Pt en la reacción de isomerización del neopentano [7].



Las técnicas de preparación convencionales para generar carburos, han sido heredadas de la industria metalúrgica, donde los metales, hidruros metálicos u óxidos reaccionan con cantidades apropiadas de carbón en una atmósfera inerte o reductora a altas temperaturas de reacción [8,9]. Sin embargo, las bajas áreas específicas ( $S_g$ ) obtenidas e impurezas hacen que estos métodos sean inadecuados para aplicaciones catalíticas. Reacciones de los metales con CO han sido también empleadas para preparar carburos, pero los productos obtenidos exhiben de igual manera bajas  $S_g$  y contaminación por carbón polimérico en la superficie, pudiendo este encontrarse como carbón amorfo, grafitico, coque u otra forma agregada. Otro método de síntesis que ha sido empleado, es la deposición química de vapor, en la cual se genera la nucleación de un “*cluster*” en fase gaseosa, por reacción de un haluro o carbonilo metálico a distintos valores de presión, con hidrógeno, un hidrocarburo y un gas inerte. Por este método se han obtenido carburos y oxcarburos de molibdeno con valores  $S_g$  de 20 a 60  $m^2/g$ . Se tiene también el método de reacción a temperatura programada, en el cuál el óxido metálico es calentado lentamente en una corriente de  $CH_4/H_2$  u otro hidrocarburo, que actúa como fuente de carbón.

El carburo de molibdeno es bien conocido por su dureza, estabilidad térmica y reactividad superficial, además se ha encontrado que presenta un comportamiento catalítico semejante a los metales nobles. Debido a su capacidad para resistir altas temperaturas y la resistencia al envenenamiento, el carburo de molibdeno puede ser considerado como un posible sustituto de los catalizadores utilizados tradicionalmente en la industria. De esta manera, se han generado diversas rutas para sintetizar carburos de molibdeno, la reducción a temperatura programada del  $MoO_3$  soportado o másico, utilizando una mezcla de hidrocarburos e hidrógeno es la más empleada [10]. Siendo el hidrocarburo más utilizado el metano y en algunos casos, se ha llegado hasta  $C_2$  [11],  $C_3$  [12] y  $C_4$  [13]. El empleo de estos hidrocarburos para producir el carburo en masa, se encuentra limitado por los altos costos y condiciones riesgosas de operación, de allí que se han reportado modificaciones del método de síntesis utilizado. El uso directo de carbón activado como fuente de carbón también ha sido estudiado [14], obteniendo carburo de molibdeno soportado sobre carbón, con una buena distribución espacial y pequeño tamaño de partícula (5-20 nm). En estudios posteriores [15] se ha utilizado  $MoCl_5$  (723K) como precursor, debido a que el molibdeno puede ser reducido a temperaturas notablemente más bajas que cuando se utiliza el trióxido de molibdeno (923K).



Se han realizado también estudios que muestran que el carburo de vanadio es activo en reacciones de HYD, HDS y HDN [16]. Es importante señalar que varios métodos de síntesis han sido empleados para preparar carburos de vanadio, incluyendo mezcla mecánica [17,18], reacción a temperatura programada [19] y métodos térmicos [20-22]. Sin embargo, las aplicaciones industriales de estos métodos se encuentran limitadas debido a problemas de aglomeración, ancha distribución de tamaño de partícula, complejo monitoreo y altos costos [23]. Por otro lado, los carburos binarios termodinámicamente estables se han sintetizado utilizando los metales de transición de los grupos 4 (Ti, Zr, Hf), 5 (V, Nb, Ta), 6 (Cr, Mo, W) y por el Mn del grupo 7 [24]. Las fases bimetálicas de NiMo-/CoMo- carburos y nitruros dispersos en un soporte ( $\gamma$ -alúmina), han sido estudiados con creciente interés [25]. Esto se debe no solo a su alta resistencia térmica y mecánica, sino también al hecho de que estos materiales poseen una importante actividad catalítica en el hidrot ratamiento de hidrocarburos que contienen azufre y nitrógeno. Sin embargo, algunos estudios han demostrado que las propiedades catalíticas de estas especies NiMo/CoMo-carburos y nitruros, dependen fuertemente de la fase activa MoS y mezcla de capas MoS/MoC en la superficie [26]. Estas capas podrían formarse bajo las condiciones de reacción en la superficie de la fase carburo de molibdeno, lo cuál podría ser causante de la actividad catalítica.

En los últimos años se ha generado un creciente interés en el estudio de las nanopartículas y coloides metálicos, en diferentes grados tanto de la ciencia como de la industria, encontrándose que tienen diversas aplicaciones en áreas como: fotoquímica, nanoelectrónica, magnetismo, ciencias de los materiales, sistemas biológicos, óptica y catálisis tanto homogénea como heterogénea. El interés causado, se debe a que estas partículas presentan propiedades fisicoquímicas especiales debido a que, en muchos casos, no obedecen a las leyes de la química cuántica ni a las leyes de la física clásica [27]. El estudio de estos sistemas ha llevado a determinar la íntima relación que existe entre el tamaño y la forma de las partículas coloidales metálicas, así como de sus propiedades físicas, químicas y electrónicas, llevando a la conclusión de que tanto el tamaño de las partículas como el método de síntesis y el de estabilización utilizados pueden llegar a determinar algunas propiedades como el ferromagnetismo, la actividad y selectividad catalítica en ciertas reacciones de interés industrial. Se cree que esto se debe a que el tamaño de los materiales nanoestructurados conduce a un aumento en la cantidad de átomos superficiales en la estructura y por



consiguiente, se genera una optimización de la actividad y especificidad de los catalizadores. Es conocido que la actividad catalítica incrementa en general, con el aumento de la superficie. De allí que la síntesis de nanocristales de carburos de molibdeno ha generado gran interés [24]. Se han sintetizado nanocarburos de  $\text{Mo}_2\text{C}$  por varios métodos. Yang y col. [28], obtuvieron polvos nanocristalinos de  $\text{Mo}_2\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$  utilizando pentacloruro de molibdeno con carbón (grafítico y nanotubos). Con el carbón grafítico se formaron partículas de 30-100 nm, con un área específica de  $2311 \text{ m}^2/\text{g}$ , al utilizar los nanotubos de carbón como fuente de C, se obtuvieron partículas de 20-50 nm con un área de  $23.458 \text{ m}^2/\text{g}$ . Díaz y col. [29], prepararon carburos de molibdeno por mezcla mecánica y posterior calentamiento ( $800^\circ\text{C}$ ) para formar nanotubos, encontrando que la fase carburada se mantiene estable luego de este tratamiento térmico. Obtuvieron partículas de 50-140 nm de diámetro.

Siguiendo el curso de estas ideas, se plantea el desarrollo de diversos sistemas catalíticos mono- y bi-metálicos nanoestructurados de vanadio soportados, por reducción de los haluros metálicos estabilizados en THF con  $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ , en condiciones de baja severidad. Así, se sintetizarán los sistemas V/C, Ni-V/C, V-Mo/C, variando la relación atómica de las especies y el orden de reducción de los metales. Estos sistemas serán caracterizados y su actividad catalítica será evaluada en diferentes reacciones de hidrotratamiento catalítico (HYD, HDS y HDN).



---

# CAPITULO I

---

## MARCO TEORICO

---



El petróleo es producto de la acumulación de restos orgánicos depositados junto con grandes masas de sedimentos en el fondo de los mares, a lo largo de millones de años. Desde la antigüedad, el petróleo ha aparecido de forma natural en ciertas regiones continentales como la que hoy ocupan los países del Oriente Medio. En la antigüedad, los asirios y babilonios lo usaban para pegar ladrillos y piedras; y los egipcios, para engrasar pieles. En ese entonces, era utilizado con fines medicinales, en el embalsamamiento, para lubricar las ruedas de los carruajes y para engrasar pieles [30]. Sin embargo, la explotación de este recurso no llegaría sino hasta el año 100 antes de Cristo, cuando los chinos lograron extraer el petróleo de la tierra, perforando el suelo con cañas de bambú.

Pero no es sino hasta 1850, cuando comienza una etapa caracterizada por la comercialización, debido al descubrimiento de valiosas aplicaciones para este recurso natural. Por ejemplo, el asfalto que se utilizaba para calafatear barcos (impermeabilizarlos), comenzó a utilizarse para crear caminos. Asimismo, la parafina era utilizada en la fabricación de velas, en el recubrimiento de quesos, cremas para calzado, etc. Mientras que el kerosén, comenzó a ser empleado en la calefacción y en la iluminación. Aunque en la zona del Mar Negro, principalmente Rumania, también se explotaba y refinaba petróleo durante el siglo XIX, fue en Estados Unidos donde adquirió mayor dinamismo y poder la industria petrolera moderna, con el verdadero aprovechamiento de un recurso que ha contribuido a la conformación del mundo actual.

La técnica de perforar pozos y extraer petróleo por bombeo se inició en Pennsylvania, con Edwin Drake, propietario del primer pozo que se explotó en forma industrial en 1859. Esta iniciativa fue seguida por John D. Rockefeller, quien creó un poderoso consorcio petrolero: la Standard Oil Co, nacida el 2 de enero de 1882, que llegó a controlar unas 40 empresas dedicadas al transporte y refinación de petróleo. En 1897, se crea la Standard Oil of New Jersey, y luego, con el nombre de Exxon, pasó a ser la compañía petrolera más importante del mundo. Posteriormente, en 1911, de esta empresa se desprendieron tres de las que más tarde serían parte del Cártel conocido como “Las 7 Hermanas”: la Standard Oil of New Jersey, ya mencionada; la Standard Oil Company of New York (Socony) y la Standard Oil of California (Socal) [30]. Fue durante el siglo XX, con el desarrollo del motor de combustión interna, que el petróleo adquirió verdadera importancia para la producción industrial y el transporte.





Años más tarde se descubrirían yacimientos importantes en Rumania, Polonia, Rusia, las Islas de Sonda y en gran parte de Estados Unidos. Sin embargo, hasta los momentos se ha demostrado que todos los continentes (excepto la Antártida) poseen yacimientos de petróleo, de mayor o menor importancia.

## **1.1 La industria petrolera en Venezuela**

En Venezuela, las primeras noticias acerca del petróleo se remontan al uso medicinal y utilitario que le daban los primeros pobladores. A los afloramientos o rezumaderos naturales de este recurso, nuestros indígenas los llamaban “Mene”. El primer cronista del Nuevo Mundo, el Capitán Gonzalo Fernández de Oviedo y Valdés, en su “Historia natural y general de las Indias, Islas y Tierra Firme del Mar Océano”, fue el primero en mencionar el petróleo venezolano en 1535. Posteriormente el 15 de junio de 1579, los alcaldes Gaspar de Párraga y Rodrigo de Argüelles informaron sobre un rezumadero de petróleo cerca de la ciudad Nueva Zamora (Maracaibo) y de cuatro más en las afueras de la ciudad.

En el año 1600, el conquistador español Alonso de Ojeda menciona la utilización de esos menes por los habitantes del Lago de Maracaibo. Casi doscientos años después, en 1799, el científico Alejandro de Humboldt hizo la primera descripción formal de los depósitos de asfalto de Venezuela. Humboldt describió las maneras utilizadas por los nativos que vivían cerca de los rezumaderos para aprovechar la brea y el asfalto, y preparó la primera lista de depósitos naturales de asfalto y fuentes termales en la zona costera que se extiende desde Trinidad hasta Maracaibo. Entrado el siglo XIX, exactamente en el año de 1825, muestras de petróleo liviano de un rezumadero ubicado entre Escuque y Betijoque fueron enviadas al Reino Unido, Francia y los Estados Unidos. El producto lo llamaban "Colombio" y se estima que fue distribuido comercialmente en la región por algunos años.

En 1830, un grupo de ciudadanos de El Moján (estado Zulia) exploró el área del río Socuy de la Sierra de Perijá, donde un rezumadero de gas natural encendido, que confundieron con un volcán, los asustó enormemente. Un año antes de este acontecimiento, el 24 de octubre de 1829, el Libertador Simón Bolívar había promulgado en Quito un Decreto que constaba de 38 artículos, en el cual se afianzaba y garantizaba la propiedad nacional sobre “*las minas de cualquier clase*”, incluidas las de hidrocarburos. En esta forma se estableció el vínculo formal

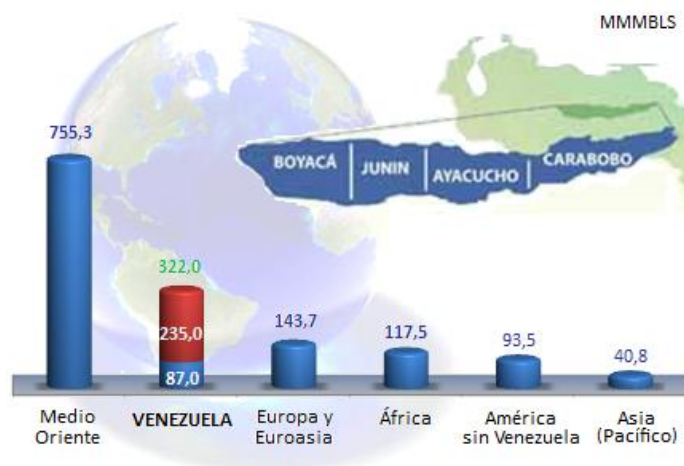
jurídico que a través del tiempo permitiría a Venezuela mantener soberanamente la propiedad de los recursos del subsuelo [30].

Diez años después, en 1839, José María Vargas, presentó un análisis de muestras provenientes de Betijoque (estado Trujillo) y Pedernales (estado Sucre), determinando que:

*“... el hallazgo de las minas de carbón mineral y de asfalto en Venezuela es, según sus circunstancias actuales, más precioso y digno de felicitación para los venezolanos y su liberal Gobierno que el de las de plata u oro.”*

Finalmente, en 1850, Hermann Karstwen publicó el primer sumario de la geología de Venezuela central y oriental en el Boletín de la Sociedad Geológica Alemana. Al año siguiente informó sobre un rezumadero de petróleo ubicado entre Escuque y Betijoque y en el año 1852, desde Barranquilla-Colombia, sobre los abundantes rezumaderos de petróleo diseminados alrededor del Lago de Maracaibo. En diversas publicaciones, una gran cantidad de autores, entre los que se cuentan Arístides Rojas, Adolfo Ernst, Miguel Tejera, el ingeniero y general Wescenlao Briceño Méndez, Wihelm Sievers, Bullman, Fortín, Eggers y Richardson y los informes del Ministerio de Fomento, contribuyeron decididamente al reconocimiento de la riqueza que atesora el subsuelo venezolano. Desde esos mismos momentos se iniciaron las primeras concesiones y se da inicio, en la hacienda de café llamada “La Alquitrana”, a la explotación comercial de petróleo.

Ahora bien, en la actualidad Venezuela tiene reservas probadas de petróleo de 87 mil millones de barriles (Figura 1).



**Figura 1.** Reservas probadas de crudo a nivel mundial incorporando las reservas de la Faja Petrolífera del Orinoco [30,31].



El país cuenta también con 151 billones de pies cúbicos de reservas probadas de gas natural. Además, a través del proyecto Magna Reserva, se pretende cuantificar y certificar alrededor de 235 mil millones de barriles de la Faja Petrolífera del Orinoco, luego de lo cual Venezuela dispondría de las mayores reservas de petróleo del mundo al sumar 322 mil millones de barriles [30]. Estas se encuentran distribuidas en las diferentes cuencas petroleras que son explotadas en el país [32]:

- **Cuenca del Lago de Maracaibo**

Ubicada al occidente del país, limitada por la Sierra de Perijá al oeste y el flanco occidental de Los Andes y la Serranía de Trujillo al este, ocupa una depresión tectónica de unos 52.000 kilómetros cuadrados de extensión, Fue hasta 1998 el área petrolera de mayor producción. Para el año 2000, tuvo una producción de 536.887 millones de barriles, 46,6% de la producción nacional, con 13.000 pozos activos y una capacidad de producción de 1.885 millones de barriles diarios.

- **Cuenca de Falcón**

Está relacionada geológicamente con la cuenca del Lago de Maracaibo y su participación en la producción petrolera fue en el año 2000 de 375 millones de barriles, es decir 0,03% de la producción total. Su mayor longitud, entre La Victoria y Boca Tocuyo, es de unos 320 Km su anchura entre los sondeos de la Ensenada de La Vela de coro y Churuguara alcanza 100 Km., calculándose una extensión de 35.000 km<sup>2</sup>

- **Cuenca Barinas-Apure**

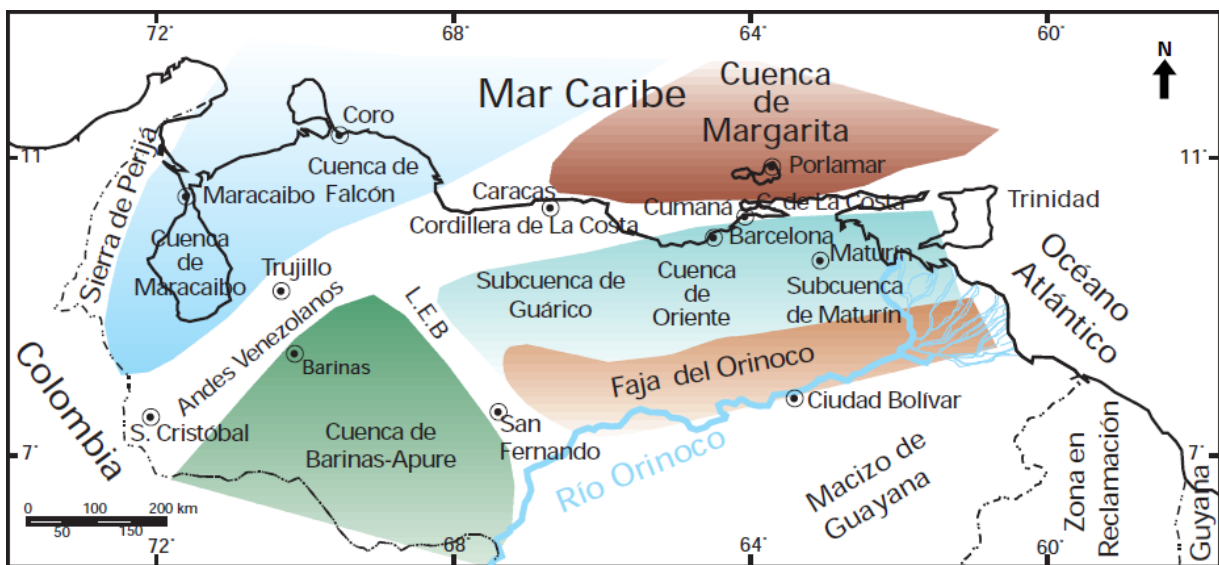
Tiene una extensión de 87.000 Km<sup>2</sup>, y está integrada por los estados Apure, Barinas y Portuguesa, cuenta con 350 pozos activos y una capacidad de producción de 166 millones de barriles diarios. Su producción en el año 2000 fue de 40.563 millones de barriles, 3,52% del total nacional.

- **Cuenca Tuy-Cariaco**

Se extiende desde Barlovento, en el estado Miranda, hasta el Golfo de Cariaco en Sucre, está cubierta en su mayor parte por el Mar Caribe y tiene una extensión de 14.000 Km<sup>2</sup>.

- **Cuenca Oriental**

Comprende las zonas petroleras de los estados Anzoátegui, Monagas, Guárico, Sucre y Delta Amacuro, con una extensión de 153.000 Km<sup>2</sup> es la más extensa y primera en importancia. Cuenta con más de 3.300 pozos activos y una producción de 573.611 millones de barriles para el año 2000, lo que representa el 49,8% de la producción nacional. Dentro de esta cuenca se encuentra la Faja bituminosa (o petrolífera) del Orinoco (Figura 2).



**Figura 2.** Cuencas petrolíferas de Venezuela, basadas en la distribución de sus Provincias Sedimentarias. *L.E.B.* = Límite de El Baúl, límite entre las cuencas de Oriente y Barinas-Apure [32].



- **Faja petrolífera del Orinoco**

Es el territorio que ocupa la franja meridional de la Cuenca Oriental de Venezuela, al sur de los Estados, Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro, paralela al curso del río Orinoco. Abarca una extensión de 600 Km. de este a oeste y 70 Km. en dirección Norte Sur, con un área aproximada de 55.314 Km<sup>2</sup> [30]. Está dividida en cuatro zonas de exploración y producción que son: Boyacá (antiguamente conocida como Machete), Junín (Zuata), Ayacucho (Hamaca) y Carabobo (Cerro Negro). El área actual en exploración es de 11.593 Km<sup>2</sup>.

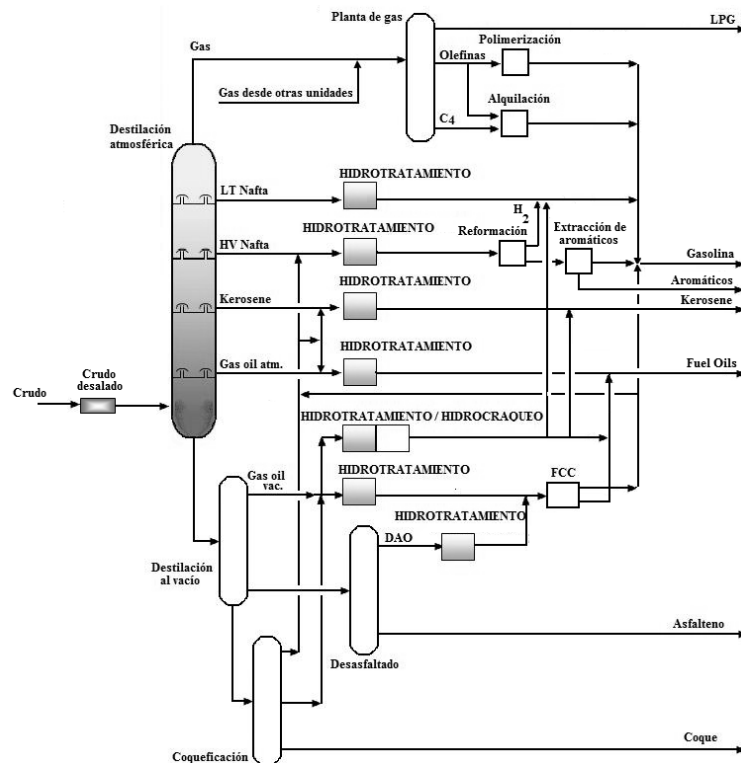
El petróleo en la faja concentra las mayores reservas mundiales de crudos pesados y extrapesados, los cuales poseen cantidades relativamente grandes de asfaltenos, compuestos aromáticos condensados, nitrógeno, oxígeno, azufre y metales pesados, con alto contenido de V y Ni enlazados a moléculas orgánicas de tipo porfirina que se encuentran en las fracciones asfálticas, generando depósitos metálicos sobre los catalizadores de hidrosulfuración y craqueo; con la consecuente disminución del tiempo de vida de los catalizadores por la formación de coque y la alteración de la selectividad. Algunas características de los crudos pesados venezolanos, se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Características de crudos pesados venezolanos [1].

Características	Carabobo (Cerro Negro)	Morichal	Ayacucho (Hamaca)	Boscán	Tía Juana
°API	8,9	9,0	9,0	10,1	11,1
G.E. (60/60 °F)	1,0078	1,0071	1,0080	0,9993	0,9920
C <sub>Conradson</sub> (%p)	15,2	11,8	19,7	15,0	12,3
Vanadio (ppm)	430	390	450	1220	397
Azufre (%p)	3,99	3,92	3,75	5,66	2,53
Nitrógeno (%p)	0,76	0,52	0,75	0,44	0,30
Asfaltenos (%p)	10,1	8,6	14,3	15,2	7,5

## 1.2 Hidrotratamiento catalítico

El hidrotratamiento catalítico, se refiere a una variedad de procesos catalíticos de hidrogenación de hidrocarburos y remoción de azufre [hidrodesulfuración (HDS)], nitrógeno [hidrodenitrogenación (HDN)], oxígeno [hidrodeoxigenación (HDO)] y metales [hidrodemetalización (HDM)], de las diferentes corrientes de petróleo en la refinería [33]. El propósito de estos procesos es el de saturar las moléculas que se encuentran en la fracción y remover los heteroátomos no deseados, sin cambiar significativamente el intervalo de puntos de ebullición ni la distribución del tamaño molecular. Las reacciones de hidrocrqueo (HCR), que si producen estos cambios, frecuentemente ocurren de manera simultánea y en muchos casos, estas son deseadas. Actualmente, el hidrotratamiento es usado ampliamente, tanto para la conversión de corrientes pesadas como para mejorar la calidad de los productos finales. Adicionalmente, juega un papel fundamental en el pretratamiento de alimentaciones para otros procesos de refinación, como es el caso de la reformación catalítica, el craqueo catalítico de efluentes (FCC) e hidrocrqueo (Figura 3).



**Figura 3.** Esquema de una refinería ilustrando las aplicaciones del hidrotratamiento catalítico [33].



La necesidad de reducir los niveles de contaminantes de los combustibles, lubricantes y otros derivados, así como la explotación de crudos cada vez más pesados, hacen prever que el hidrot ratamiento cobrará aun más importancia [1]. Las modificaciones al “Acta del Aire Limpio”, enmendada por última vez en 1990 por el Congreso Norteamericano y los límites máximos permisibles de contaminantes en combustible propuestos por la Directiva 98/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 13 de Octubre de 1998, relativa a las medidas que deben adoptarse contra la contaminación atmosférica causada por las emisiones de los vehículos de motor, se muestran en la Tabla 2. Con estas medidas se persigue alcanzar una drástica reducción de los contaminantes presentes en combustibles como gasolina y diesel, debido al crecimiento anual de la demanda mundial de estos derivados para el transporte, sin embargo hasta la fecha no se han alcanzado los límites propuestos.

**Tabla 2.** Límites máximos de componentes regulados para los tres mayores derivados del petróleo, propuestos por el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea [1].

Especificaciones	Europa				California Promedio
	1999	2000	2005 (Proyección)	2010 <sup>(1)</sup> (Posibilidad)	
<b>Gasolina</b>					
S (ppm)	500	150	50	≤ 10	18-20
Benceno (% vol)	5	1	≤1?	≤ 1	0,4-0,6
Aromáticos(% vol)		42	35	≤ 35	23
Olefinas(% vol)		18	14 a 18	≤ 10	3,5-4,0
Oxígeno (% vol)	2,7	2,7	< 2,7	< 2,7	2,0-2,2
<b>Diesel</b>					
Densidad máxima	0,860	0,845	0,840-0,845?	0,82-0,84	0,842
S (ppm)	500	350	50	≤10	140
Número cetano	49	51	51-53	>55	53,8
Índice cetano	46	46	48-50	>52	?
Destilado 95% vol	370	360	340-360	≤340	?
Poliaromáticos (% en peso)		11	3-11?	≤2	?
Total de Aromáticos				≤15	
<b>Combustible para calefacción doméstica</b>					
S (%masa)	0,2	0,2	0,2	0,1 <sup>(2)</sup>	

(1) Valores extremos propuestos por fabricantes de autos.



Históricamente, los procesos de hidrot ratamiento se han desarrollado desde la introducción de los procesos de craqueo e hidrogenación, hacia 1930. Por mucho tiempo, el proceso de mayor importancia ha sido el que se refiere a la eliminación de azufre de varias fracciones de combustibles (HDS). Los catalizadores empleados con mayor frecuencia en los procesos de HDT, son los sulfuros metálicos de elementos del grupo 6 (Mo, W) promovidos por sulfuros de Co, Ni o Fe, soportados sobre  $\gamma$ -alúmina, sílice o zeolitas de alta área específica. La combinación de los pares metálicos de sulfuros en forma adecuada, garantiza diversas actividades de acuerdo a la reacción que se desee llevar a cabo. Así, para las reacciones de HDS los catalizadores tradicionalmente empleados están basados en sulfuros de Co-Mo, mientras que para HDN son los sulfuros de Ni-Mo y la HYD utiliza Ni-W. Esto se debe principalmente al efecto sinérgico que se genera entre estos metales. Es importante señalar, que la actividad de un catalizador de composición dada, no solo dependerá de las especies metálicas que interaccionen entre sí, sino también del tipo de soporte sobre el que se encuentre constituido el sistema.

### **1.2.1 Crudo y características de las fracciones de crudo**

Una de las principales dificultades a la que se enfrenta el proceso de hidrot ratamiento catalítico, es la variable complejidad de las corrientes de alimentación a tratar y la falta de conocimiento sobre la naturaleza de los compuestos que están presentes [33]. Los crudos se encuentran conformados, principalmente, por hidrocarburos, pero dependiendo de su origen pueden contener cantidades importantes de heteroátomos. Las estructuras que contienen los heteroátomos están distribuidas en todo el intervalo de ebullición de las fracciones destiladas del crudo, pero generalmente se incrementa la concentración y complejidad de estas estructuras, en las fracciones con mayores puntos de ebullición y en el residuo no volátil. En la Tabla 3, se muestran algunas de las especies químicas que se distribuyen en las diferentes fracciones de destilado.





**Tabla 3.** Algunos compuestos de heteroátomos y compuestos aromáticos que pueden encontrarse en las fracciones de petróleo [33].


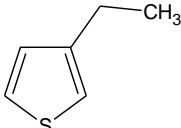
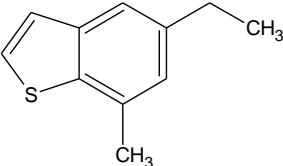
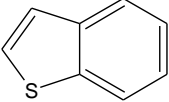
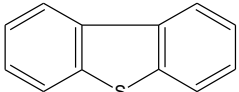
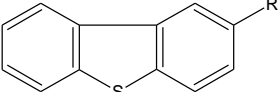
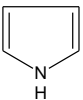
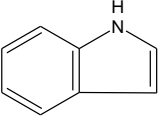
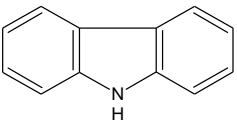
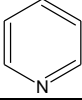
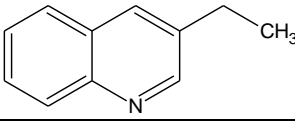
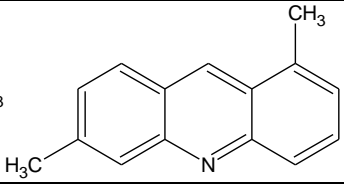

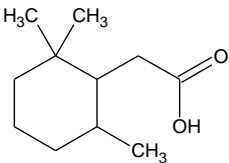
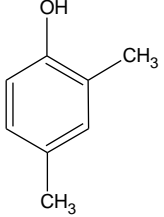
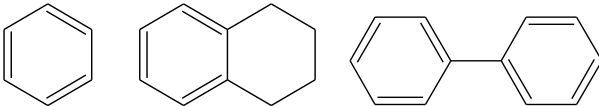
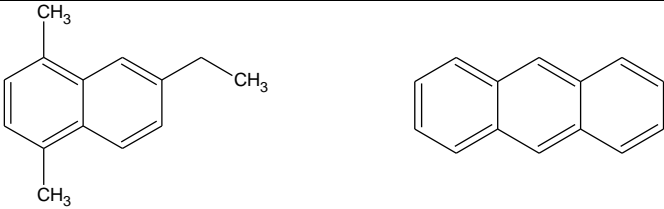
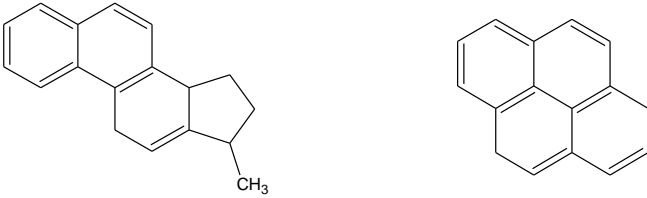
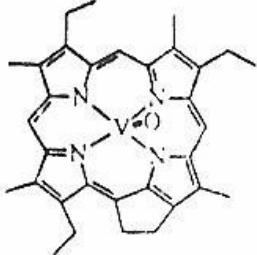
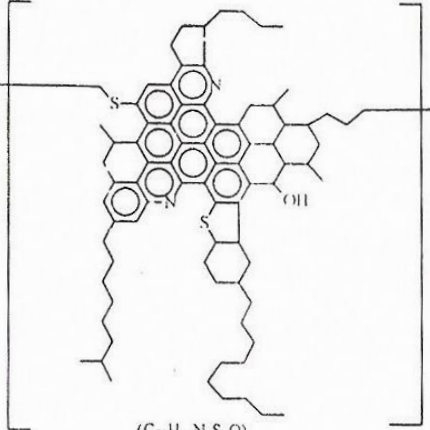
Compuestos	Estructuras		
<b>Compuestos sulfurados</b>			
Tioles (mercaptanos, sulfuros y disulfuros)	R-SH	R-S-R'	R-S-S-R'
Tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos			
			
<b>Compuestos nitrogenados</b>			
Pirrol, indol y carbazol			
Piridina, quinolina y acridina			
<b>Compuestos oxigenados</b>			
Furanos, ácidos carboxílicos y fenoles			

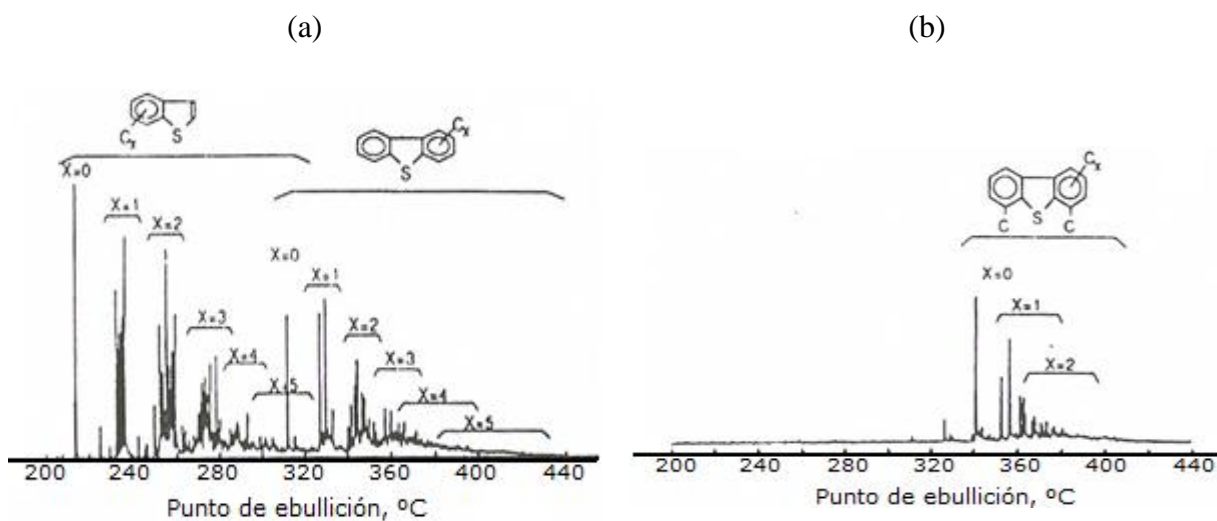


Tabla 3. Algunos compuestos ... ( Continuación)

Compuestos	Estructuras
<b>Aromáticos</b>	
Benceno, tetralina y bifenilo	
Naftaleno y antraceno	
Fenantrenos y pireno	
Porfirinas (Estructura básica)	
Asfaltenos (estructura hipotética)	 <p><math>(C_{79}H_{192}N_2S_2O)_n</math> mol wt. 3449</p>

El azufre constituye la impureza más abundante en el crudo, variando su contenido según el origen del petróleo. La cantidad de S puede ser tan baja como 0,1% en peso, como es el caso del norte de África e Indonesia, o puede incrementarse entre 2-5% en peso como en Arabia Saudita y Venezuela. En la fracción de naftas de bajo punto de ebullición, el azufre se encuentra principalmente en la forma de tioles (mercaptanos), sulfuros, disulfuros o tiofenos. Para las fracciones de kerosene y gasoil, de destilado intermedio, los compuestos tiofénicos están principalmente constituidos por estructuras benzo- y dibenzo-tiofeno.

Utilizando técnicas de análisis, como la cromatografía de alta resolución y espectrometría de masas, se han identificado diferentes especies sulfuradas en las fracciones de destilado. En la Figura 4, se muestra un análisis de trazas de azufre en corrientes de LCO antes y después de ser hidrotratado. Los componentes que se mantienen presentes después de la HDS también se encuentran en la alimentación y corresponden a un pequeño grupo de compuestos de alto punto de ebullición, dibenzotiofenos sustituidos con alto grado de impedimento estérico.



**Figura 4.** Análisis de trazas de azufre en (a) LCO y (b) LCO hidrotratado [33].

Por otro lado, el contenido de nitrógeno en el crudo se encuentra alrededor de 0,1%. Se concentra en fracciones más pesadas que las que contienen azufre y en las fracciones craqueadas (Tabla 4). Generalmente, cerca de la tercera parte de los compuestos que contienen



nitrógeno, están conformados por formas básicas de núcleos de piridina y el resto, se encuentra presente en compuestos más complejos de núcleo pirrolítico. Pueden encontrarse también metaloporfirinas, que estarían presentes en las fracciones pesadas, construidas por bloques de nitrógeno pirrolítico.

El contenido de oxígeno en el crudo es generalmente bajo, menor a 0,1% en peso. Los ácidos carboxílicos y fenoles, pero en una menor proporción, se ubican en las fracciones de bajo a medio punto de ebullición.

Los hidrocarburos en el crudo están constituidos principalmente por olefinas, compuestos aromáticos y naftenos. La concentración de parafinas disminuye al aumentar los puntos de ebullición de las fracciones de destilado, enriqueciéndose en compuestos aromáticos.



**Tabla 4.** Propiedades de varias fracciones de crudo en refinerías [33].

	Nafta <sup>a</sup>	Kerosen <sup>b</sup>	Gas oil <sup>c</sup>	Atm. Resid. <sup>d</sup>	Gas oil Vacío <sup>e</sup>	Residuos Vacío <sup>f</sup>
Rango de ebullición (°C)	40 – 180	180 – 230	230 – 360	343 +	343 - 500 / 550+	500+
% en la fracción	~ 20	~ 10	~ 20	~ 50	~ 30	~ 20
Composición	~ 50% alcanos ~ 40% naftenos ~ 10% aromáticos	~ 20% alcanos ~ 60% naftenos ~ 20% aromáticos	~ 10% alcanos ~ 60% naftenos ~ 30% aromáticos	~ 30% alcanos y naftenos ~ 65% aromáticos ~ 5% asfaltenos	~ 40% alcanos y naftenos ~ 60% aromáticos	~ 15% asfaltenos
S (%)	0,01 -0,05	0,1 - 0,3	0,5 - 1,5	2,5 - 5,0	1,5 – 3,0	3,0 – 6,0
N (%)	0,001	0,01	0,01 - 0,05	0,2 - 0,5	0,05 – 0,30	0,3 -0,6
V (ppm)	--	--	--	20 - 1000	--	50 - 1500
Ni (ppm)	--	--	--	5 - 200	--	10 – 400
H/C	2,0 – 2,2	1,9 – 2,0	1,8 – 1,9	~ 1,6	~ 1,7	~ 1,4
Principales propósitos del hidrotratamiento	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejora del olor (HDS)</li> <li>• Pretratamiento en reformación catalítica (HDS, HDN)</li> <li>• Pretratamiento en reformación con vapor (HDS)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejora del punto de humo (reducción de aromáticos)</li> <li>• Reducción de S en jet fuel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejora de cetano (reducción de aromáticos)</li> <li>• Reducción de S en diesel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reducción de S en fuel oil pesado</li> <li>• Reducción de asfaltenos</li> <li>• Reducción de metales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pretratamiento para FCC (HDN, HDS, reducción de PNA)</li> <li>• Conversión (HCR, MHCR)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pretratamiento (HDS, HDN, HDM), para el proceso de conversión</li> </ul>

Otros nombres usados con frecuencia: <sup>a</sup> gasolina cruda, nafta virgen; <sup>b</sup> kerosene, jet stock; <sup>c</sup> LGO, HGO, GO atm., diesel (270 – 360), destilado medio (220 – 360); <sup>d</sup> long residual, fondo atm., crudo reducid, topped crude; <sup>e</sup> VGO, LVGO, HVGO, vacuum distillate; <sup>f</sup> residuo corto, vac. bottoms, asfaltenos, bitumen.



## 1.2.2 Reacciones de hidrotratamiento

### 1.2.2.1 Hidrodesulfuración (HDS)

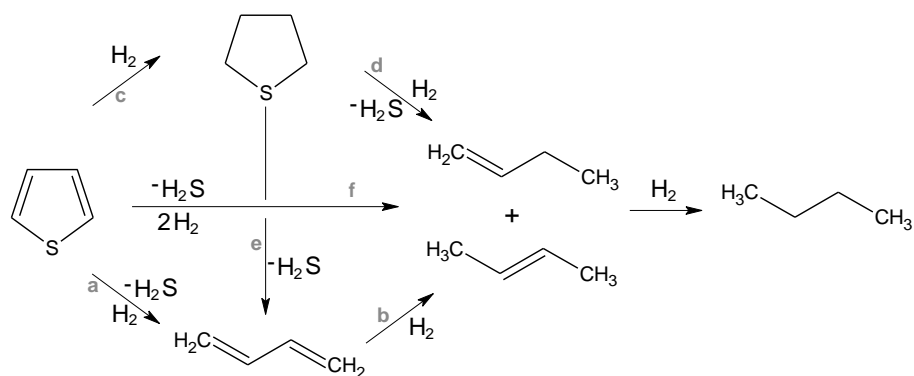
Es considerado uno de los procesos más importantes en la refinería. Con el surgimiento de leyes ambientales más estrictas relacionadas con el contenido de azufre en combustibles, ha tenido lugar un renovado interés por la hidrodesulfuración. Al realizar diversos estudios [33], se ha considerado que la reactividad de la HDS se encuentra directamente relacionada con el tamaño y la forma de la molécula que contiene al átomo de azufre, reportándose el siguiente orden de reacción:



Los grupos sustituyentes adyacentes al átomo de azufre generalmente retardan la HDS, mientras que si estos se encuentran distantes, aumentan la reactividad. Este efecto se atribuye, a un incremento de la densidad electrónica en el átomo de azufre (por efecto inductivo) al encontrarse alejados los sustituyentes, en cambio al estar adyacentes se genera un efecto estérico que dificulta la reacción. Este comportamiento es especialmente marcado para el 4,6-dimetildibenzotiofeno, el cual es cerca de diez veces menos reactivo que el compuesto sin los grupos metilo.

Se han sugerido diferentes vías para explicar la formación de butano a partir de la HDS de tiofeno. Basados en estudios realizados a presión atmosférica, en donde se determinó la presencia de butadieno y la ausencia de tetrahidrotiofeno en los productos de reacción, Owens y Amberg [34], Hargreaves y Ross [35] y más tarde McCarthy y Schrader [36], han propuesto una ruta que comienza con la ruptura del enlace C-S y la salida directa del azufre, generando butadieno que sucesivamente es hidrogenado, hasta llegar a la formación del butano (Figura 5, ruta a-b). Sin embargo, un tratamiento simplificado sobre el orbital molecular de tiofeno adsorbido en una sección hipotética de  $\text{Mo}_x\text{S}_y$ , ha sugerido que el mecanismo pasa por una hidrogenación parcial previa a la ruptura del enlace C-S [37,38]. Por otro lado, se ha propuesto la HDS directa del tiofeno a buteno (ruta f), basado en la ausencia de tetrahidrotiofeno en la fase gaseosa [39] (tomado de [33]), [40]. Estas consideraciones suponen que los intermediarios se encuentran retenidos en los sitios de reacción sobre la superficie del catalizador a

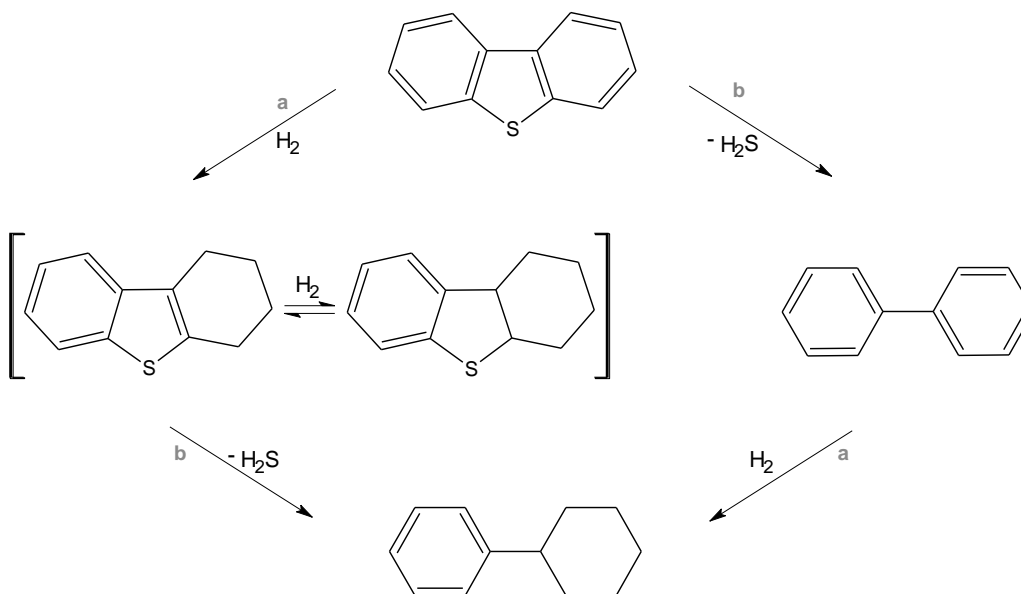
medida que transcurre la reacción, en otras palabras, estos autores proponen un mecanismo concertado. En un estudio de reactividad de tetrahidrotiofeno sobre  $\text{MoS}_2$  a baja presión Blake *et al.* [41], se detectó una cantidad importante de tiofeno y butadieno, lo que llevó a proponer dos rutas diferentes para la HDS del compuesto, siendo estas e, b y -c, a, b (Figura 5).



**Figura 5.** Mecanismos propuestos para la HDS de tiofeno [33].

Al realizar diversos estudios a presiones elevadas y empleando en algunos casos los análogos más pesados del tiofeno, se encontraron presentes intermediarios hidrogenados que contienen azufre, lo que sugiere rutas paralelas [42-44] o que la pre-hidrogenación podría ocurrir antes de la ruptura del enlace C-S [35, 37]. Al estudiar moléculas más complejas como el dibenzotiofeno, se ha postulado que el proceso ocurre efectivamente a través de dos rutas paralelas (Figura 6). Houalla *et al.* [45] y Nagay y Kabe [46] (tomados de [33]), han concluido que la HDS del dibenzotiofeno ocurre a través de dos caminos paralelos, uno de los cuales da lugar a la salida del átomo de S, generando principalmente bifenilo y el otro por hidrogenación a hexahidrodibenzotiofeno, seguida por la HDS del ciclohexilbenzotiofeno (producto minoritario). Singhal *et al.* [47] han reportado que ambas rutas (a,b) pueden ocurrir dependiendo de la naturaleza del compuesto sulfurado. Cuando la densidad electrónica se encuentra predominantemente localizada en el átomo de azufre, se genera su remoción directa de la molécula, mientras que si la densidad de carga se encuentra

deslocalizada, como es el caso de grandes sistemas aromáticos, está más favorecida la reacción de hidrogenación previa y posteriormente la ruptura del enlace C-S.



**Figura 6.** Reacciones propuestas para la HDS de dibenzotiofeno; a) Hidrogenación, b) Ruptura de enlaces [33].

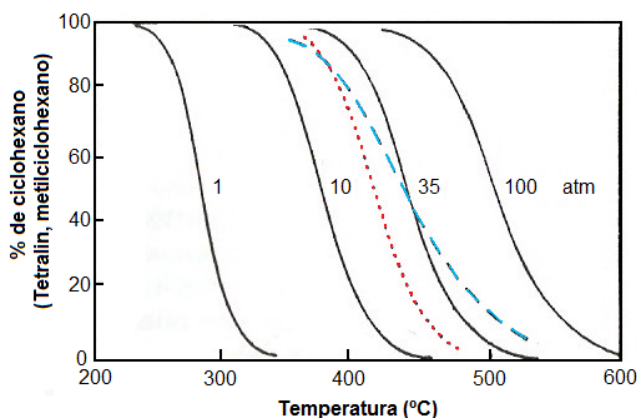
Por el contrario, Pokorný y Zdrzil [48] (tomado de [33]) proponen que todas las reacciones de HDS pasan a través de la formación de intermediarios hidrogenados. Para el caso del tiofeno, proponen que la reacción debe ocurrir a través de los pasos c, e, b (Figura 5) es decir un paso de hidrogenación, seguido por uno de desulfuración sin adición de hidrógeno para formar enlaces insaturados, finalizando con una rápida hidrogenación. Para el dibenzotiofeno, sugieren que la hidrogenación parcial de uno de los anillos aromáticos es seguida de la ruptura del enlace C-S y la regeneración del anillo aromático para formar el bifenilo.

En resumen, podría decirse que todas las rutas propuestas pueden coexistir, la contribución de cada una de ellas vendrá determinada por las condiciones de reacción y especialmente, por la presión de hidrógeno utilizada.



### 1.2.2.2 Hidrogenación (HYD)

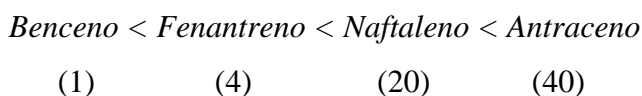
Los procesos de hidrogenación son utilizados para remover de las corrientes de refinería olefinas y dioles indeseables que tienden a polimerizar, y para eliminar compuestos poliaromáticos que son precursores de la formación de coque sobre el catalizador. La hidrogenación de olefinas sobre catalizadores sulfurados de molibdeno, es relativamente simple y tiene lugar a una presión de 1 atmósfera de hidrógeno. La reactividad generalmente disminuye con el incremento del tamaño de la cadena y la presencia de grupos sustituyentes adyacentes al doble enlace [49]. Por el contrario, la hidrogenación de aromáticos requiere de altas presiones de hidrógeno a efecto de lograr la saturación. Esto se debe a la baja reactividad de las estructuras aromáticas, dada por la estabilización resonante de los sistemas conjugados y a las ajustadas condiciones de presión y temperatura a las que se lleva a cabo la reacción. La Figura 7, muestra la composición en el equilibrio para distintos sistemas como una función de la presión y la temperatura.



**Figura 7.** Concentraciones en el equilibrio para la hidrogenación de aromáticos como una función de la temperatura y la presión parcial de hidrógeno. — benceno + 3 H<sub>2</sub> = ciclohexano a 1, 10, 35 y 100 atm; ... naftaleno + 2H<sub>2</sub> = tetralina a 35 atm; - - - etilbenceno + 3 H<sub>2</sub> = etilciclohexano a 35 atm. [33].



Puede observarse que se encontrarán presentes grandes cantidades de compuestos aromáticos, a menos que se empleen altas presiones de hidrógeno. La magnitud del efecto de la presión dependerá del número de moles de hidrógeno involucrados en la hidrogenación. La velocidad de hidrogenación generalmente se incrementa con el número de anillos aromáticos presentes [50], siendo particularmente baja para el benceno. En un estudio de hidrogenación en una serie de moléculas modelo poliaromáticas, utilizando sulfuro de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador [51,52], se evidenció que la actividad relativa aumenta en el siguiente orden:

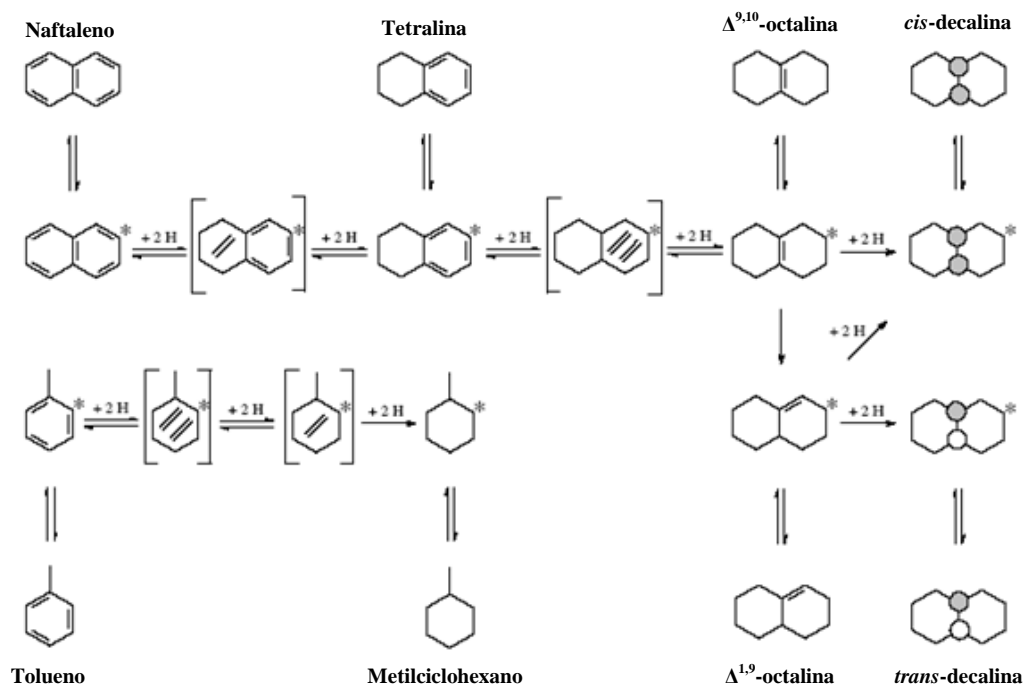


donde los valores numéricos se refieren a la constante de velocidad. Así, se tiene que en una serie homóloga mientras más anillos aromáticos se tengan, es más sencilla la hidrogenación de uno de ellos. Se cree que esto sucede por un efecto estérico, debido a que la hidrogenación de los anillos externos destruye la planaridad de la molécula, dificultando la adsorción del anillo central sobre el centro activo. Sin embargo, el fenantreno que tiene una configuración diferente al antraceno (ambos con tres anillos aromáticos), es mucho menos reactivo. Lo cual probablemente se debe a la baja densidad electrónica, la cual debería dar lugar a una menor fuerza de adsorción en la molécula de fenantreno. Esto se encuentra soportado por el trabajo de Neurock y colaboradores [53], quienes encontraron una buena correlación entre la constante de velocidad de hidrogenación y la densidad electrónica. En la Figura 8, pueden observarse diferentes rutas de hidrogenación propuestas para algunas moléculas modelo. Adicionalmente, se tiene que los sustituyentes sobre el anillo bencénico también incrementan la actividad en la hidrogenación, como se indica en el siguiente orden [54-56]:



Por otro lado, se cree que los hidrocarburos aromáticos se adsorben sobre la superficie del catalizador a través de la nube  $\pi$  del anillo [57], debido a que se ha encontrado una relación entre la actividad en la hidrogenación y la tendencia a formar complejos  $\pi$ . Lo

que daría lugar a que los dobles enlaces del anillo se debilitaran y haría la molécula más susceptible al ataque del hidrógeno.

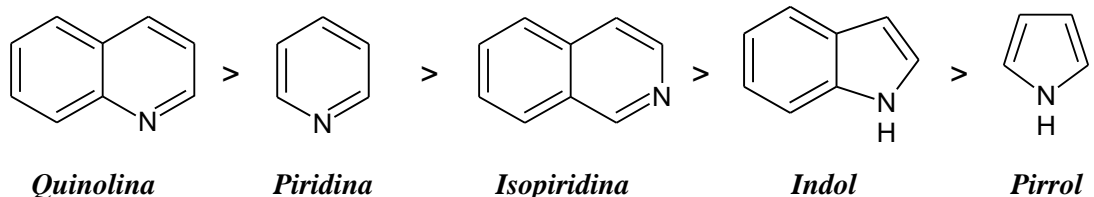


**Figura 8.** Esquema propuesto para la hidrogenación de moléculas modelo [58].

### 1.2.2.3 Hidrodesnitrogenación (HDN)

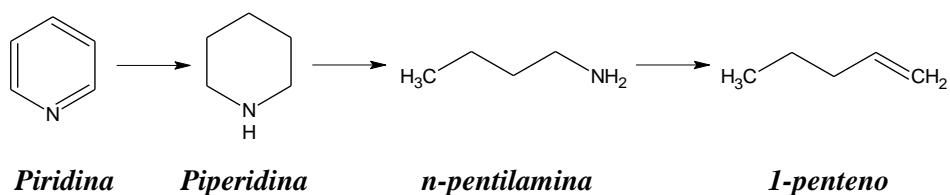
En contraste con las reacciones de HDS, las cuales no requieren la hidrogenación completa del anillo sulfurado, la HDN de compuestos nitrogenados heterocíclicos, generalmente requiere la hidrogenación previa del anillo nitrogenado [33]. Los catalizadores que contienen níquel son usualmente más activos para la HDN que los de cobalto, sobre todo cuando el anillo nitrogenado necesita ser hidrogenado antes de que se produzca la ruptura del enlace C-N, como ocurre en el caso de la difenilamina y la anilina. Así, la HDN requiere de presiones de hidrógeno y temperaturas relativamente más altas que las empleadas en las reacciones de HDS y como resultado, se generan más productos de hidrogenación, debido a que las reacciones de hidrogenación son más susceptibles a la presión de H<sub>2</sub> que las de hidrogenólisis [59]. Bajo las condiciones

usuales de reacción, la saturación del anillo aromático se encuentra termodinámicamente más favorecida que la saturación del anillo nitrogenado pero éste se hidrogena primero debido a factores cinéticos [60,61]. El orden de reactividad para la hidrogenación del anillo nitrogenado, decrece de la siguiente manera [62]:

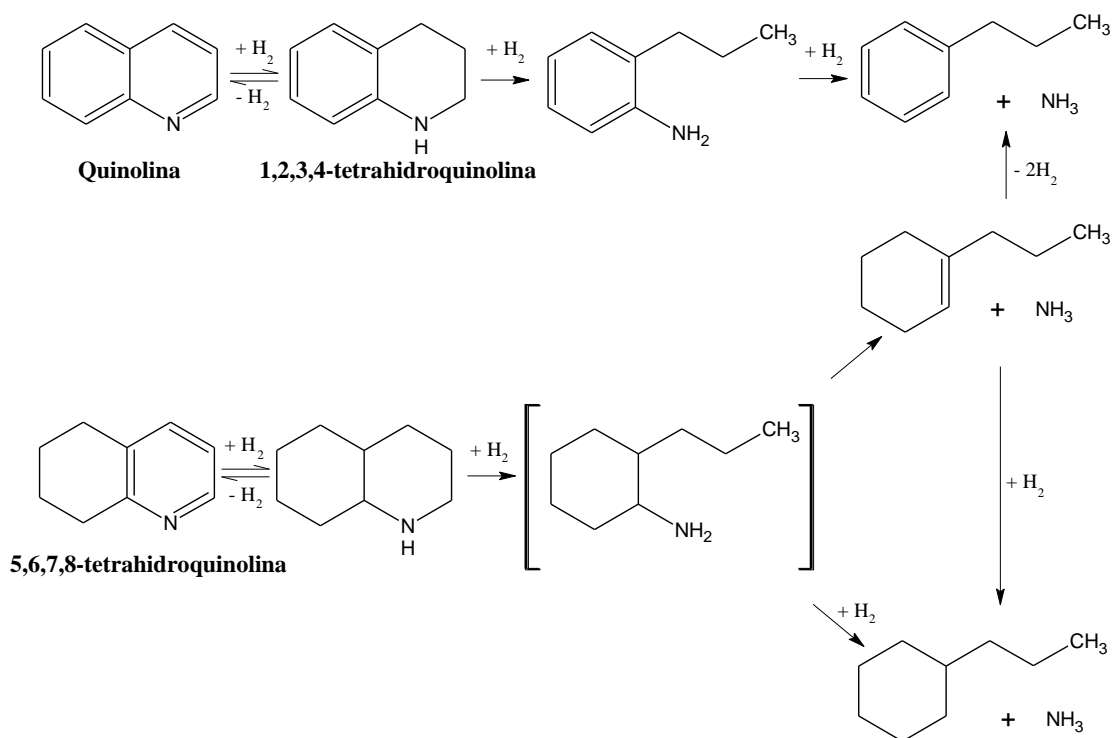


La velocidad de hidrogenación en la quinolina metil-sustituida, disminuye significativamente si el grupo metílico se encuentra adyacente al átomo de N, mientras que si se encuentra en cualquier otra posición, la velocidad es mayor que la de la quinolina [63]. Se han justificado estos resultados en términos de que los factores estéricos y electrónicos operan en direcciones opuestas.

Ahora bien, los estudios de HDN de varios compuestos N-heterocíclicos han mostrado que en general, la reacción transcurre a través de los siguientes pasos: 1) hidrogenación del anillo nitrogenado, 2) ruptura de uno de los enlaces C-N y 3) hidrogenólisis de la amina, generando el hidrocarburo correspondiente y amoníaco [33]. Uno de los ejemplos más sencillos es el de la HDN de la piridina, formando de manera secuencial:

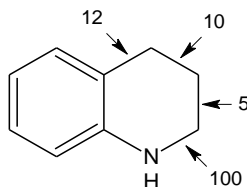


Para compuestos N-heterocíclicos análogos, se obtiene un mayor número de intermediarios parcialmente hidrogenados y saturados, como se ilustra en la Figura 9, que muestra el mecanismo de reacción propuesto para la HDN de la quinolina [60].



**Figura 9.** Mecanismo de reacción propuesto para la HDN de la quinolina [60] (tomado de [33]).

La hidrogenación del anillo nitrogenado en la quinolina es muy rápida, mientras que la hidrogenación del anillo aromático es considerablemente más lenta. La reactividad relativa en la ruptura del enlace C-N (a la que se le asigna un valor de 100) versus los diferentes enlaces C-C del anillo nitrogenado en la 1,2,3,4-tetrahydroquinolina, se muestra a continuación [62]:



Sin embargo, se ha reportado que la presencia de grupos metílicos en el anillo nitrogenado afecta la selectividad, favoreciendo la formación del intermediario 5,6,7,8-tetrahydroquinolina [64]. El enlace C(alifático)-N es considerablemente más débil que el enlace C(aromático)-N, por lo que la ruptura del primer enlace C-N ocurre preferencialmente en esta posición, formando el intermediario *orto* sustituido.



La hidrogenación de los intermediarios de la anilina es más lenta que la de los compuestos N-heterocíclicos originales [62], pero incrementa con el número de anillos aromáticos adyacentes [65] (tomado de [33]). La ruptura del segundo enlace C-N ocurre predominantemente vía presaturación del derivado de la anilina [61,66,67], aunque se ha reportado una cantidad importante de producto derivado de la hidrogenólisis directa del enlace C-N.

### **1.3 Carburos de metales de transición**

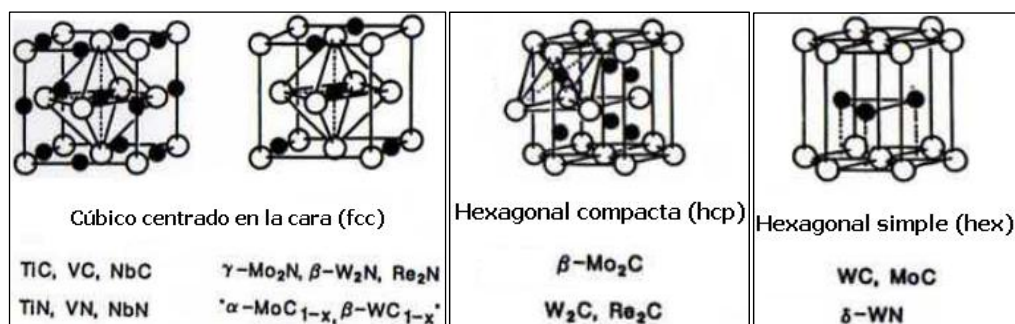
Como se ha mencionado anteriormente, legislaciones ambientales más drásticas para los contenidos de azufre en combustibles están impulsando el desarrollo de nuevos catalizadores para generar una desulfuración profunda [5]. Para satisfacer esta demanda de productos altamente puros, es importante transformar compuestos aromáticos alquil sustituidos de azufre, como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Los catalizadores convencionales de  $\text{Co(Ni)Mo/Al}_2\text{O}_3$  que han sido empleados en la HDS en las últimas décadas, no son capaces de generar una hidrodeshulfuración profunda, por lo que es necesario crear catalizadores aún más eficientes que los empleados actualmente.

Han sido estudiados extensamente los carburos de los metales de transición para diversas aplicaciones tecnológicas, debido a que estos materiales son mecánicamente duros, poseen estabilidad térmica y poseen comportamientos catalíticos importantes [68]. Los carburos del grupo 6 de los metales de transición, han mostrado ser excelentes especies activas en las reacciones de transferencia de hidrógeno, reformación de metano, síntesis de amoníaco, etc., y sus propiedades catalíticas pueden llegar a ser superiores a las obtenidas por los catalizadores de los metales nobles, en términos de selectividad, estabilidad y resistencia al envenenamiento. Sin embargo, los carburos de los metales de transición preparados por métodos tradicionales, en general, muestran bajas áreas específicas, lo que repercute en una disminución en la actividad catalítica. Este problema puede ser resuelto cuando el carburo es nanoestructurado [29].

En general, el comportamiento catalítico de la fase simple de los carburos no soportados y, de los nitruros correspondientes, se atribuye principalmente a su particular estructura electrónica, en la cual los átomos de carbono o nitrógeno ocupan los intersticios de

la red cristalina, los sitios son los mayores posibles: octaédrico en los arreglos fcc y hcp y prismático trigonal en el hexagonal [69]. Esto contribuye a la expansión de los parámetros de la celda unidad y al añadir electrones a los orbitales-*d*, se incrementa el carácter metálico de los carburos/nitruros de los metales de transición (Figura 10). Sin embargo, los carburos bimetalicos soportados de NiMo y CoMo, representan sistemas más complejos, y hasta la fecha, estos no han sido bien caracterizados [25].

La estructura cristalina adoptada está determinada por dos factores: el geométrico y el electrónico [69]. El factor geométrico se basa en la empírica Regla de Hägg, la cual establece que las estructuras simples pueden formarse cuando la relación de los radios iónicos del no metal al metal ( $r_X/r_M$ ) es menor que 0,59.



**Figura 10.** Estructuras cristalinas de los carburos y nitruros de algunos metales de transición [69].

Por otro lado, el factor electrónico indica que el enlace en estos compuestos es generado por la hibridación de los orbitales s-p del no-metal con la banda s-p-d del metal. De acuerdo con la teoría de Engel-Brewer, la estructura adoptada por un metal depende de la cantidad de electrones s-p en la capa externa por átomo (e/a). Para valores que se encuentran por debajo de 1,5 en la relación sp e/a, se genera la estructura bcc (cúbica centrada en el cuerpo), para los que se encuentran entre 1,7 y 2,1 la estructura se corresponde a hcp (hexagonal compacta) y para el intervalo 2,5-3,0 la estructura fcc (cúbica centrada en la cara) es obtenida.

La dirección de la transferencia de electrones ha sido objeto de controversia. Los estudios realizados por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X sugieren que la donación de electrones iría desde el metal hacia el átomo de carbono, lo cual podría ser un efecto secundario debido a la retrodonación [70]. Esto ha sido apoyado por los resultados obtenidos



mediante cálculos teóricos, empleando la metodología APW (Augmented Plane Wave) y los estudios realizados por Chen y colaboradores [71], en los que se evaluó la formación, estabilidad y reactividad de los carburos de vanadio, observándose una sustancial transferencia de carga desde el vanadio hacia el carbono como resultado de la formación del carburo. Sin embargo los cálculos efectuados por Gelatt et al. [72] sugieren la formación de un enlace covalente con una pequeña retrodonación.

Por otro lado, al analizar el punto de ebullición de los metales de transición, se encuentra que los mayores valores se ubican en los metales del grupo 6, sin embargo para los carburos, esta tendencia se desplaza hacia los elementos del grupo 5 y en el caso de los nitruros se ubican en el grupo 4. Esto se ha asociado con la formación de orbitales *d* parcialmente llenos, en los que se tendría la donación de uno o dos electrones cedidos por el carbono o el nitrógeno, respectivamente [73] (tomado de [70]).

#### 1.4 Catalizadores nanoestructurados

Una nueva familia de catalizadores selectivos nanoestructurados está siendo desarrollada en el mundo entero diariamente, con el fin de generar una mayor eficiencia en una gran variedad de reacciones químicas [29]. Muchas transformaciones químicas requieren condiciones extremas de operación, como altas temperaturas, presiones, etc., y los catalizadores deben ser altamente selectivos en tales condiciones. Los nuevos catalizadores deberían operar a menores temperaturas e incrementar su eficiencia durante la reacción, sin tener una participación activa más que la de mejorar la selectividad.

En 1861, Thomas Graham utilizó por primera vez el término *coloide* para describir la ausencia de cristalización y las bajas velocidades de difusión de materiales insolubles en soluciones acuosas, tales como el oro y el cloruro de plata [74]. En esta primera definición, el término implicaba la suspensión de una fase (sólida o líquida) en una segunda fase líquida y fue utilizado para suspensiones que no sedimentaban espontáneamente. Estas propiedades llevaron a Graham a postular, que las partículas coloidales debían ser de pequeño tamaño y de forma tal que no precipitaran. Según esto, pueden existir diferentes tipos de coloides dependiendo de las partículas dispersas y del medio dispersante.



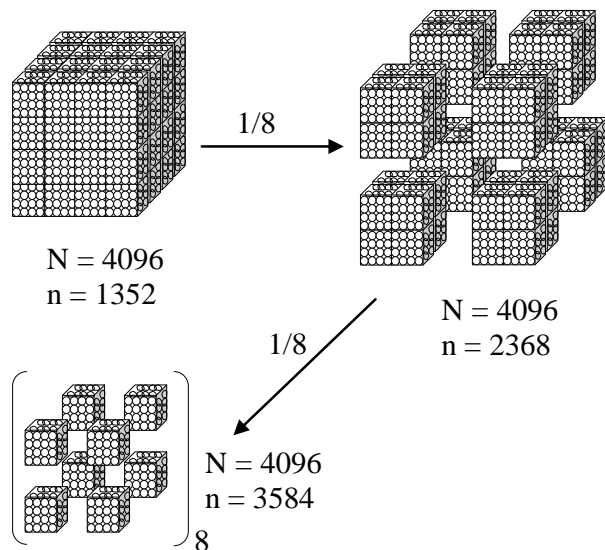


Ahora bien, por mucho tiempo, las propiedades de los coloides inorgánicos y en particular, las nanopartículas han llamado la atención de gran cantidad de investigadores. Este interés había sido generado principalmente, por las propiedades decorativas de los pigmentos utilizados para cerámicas y por sus aplicaciones tecnológicas como catalizadores, debido a la gran cantidad de átomos que quedan en la superficie, disponibles para realizar las transformaciones químicas requeridas. En la actualidad se pueden obtener metales en forma coloidal cuya distribución de tamaño de partículas puede ser controlada y el crecimiento del cristal es detenido antes de que el material llegue a su arreglo másico. En este sentido, se ha logrado estabilizar partículas coloidales de diferentes metales de transición utilizando soportes convencionales de la catálisis heterogénea, como lo son la alúmina, sílice, titania, y carbón, mediante la impregnación de compuestos organometálicos con ligandos lábiles, que pueden ser desplazados fácilmente, lo que permite obtener materiales coloidales muy bien dispersos sobre estos soportes [75].

Las nanopartículas metálicas poseen un intervalo de tamaño entre 1 y 100 nm y muestran propiedades únicas que se sitúan entre las del material másico y las de las especies más pequeñas de las cuales están compuestas [74]. Es importante destacar que el tamaño de las partículas no es necesariamente una condición para clasificarlas como nanopartículas, pues existen otros agregados metálicos o moléculas metálicas de tamaños similares que reciben el nombre de *clusters* (o agregados) metálicos. Así, una solución coloidal exhibe una distribución de tamaño de partícula que se mantienen en suspensión en la fase líquida, mientras que un *cluster* es una entidad molecular discreta. Éste puede definirse como una molécula con dos o más enlaces metal-metal, que se encuentran saturados coordinativa y electrónicamente por los enlaces metálicos y por los ligandos que poseen, en tanto que los átomos superficiales de los coloides metálicos no están saturados ni coordinativa, ni electrónicamente. Las llamadas nanopartículas metálicas, se refieren a los coloides metálicos que han sido separados de la fase en la que se encuentran suspendidos, por lo que las nanopartículas podrían ser definidas como agregados metálicos insaturados que poseen tamaños entre 1 y 100 nm.

Es importante señalar que el modelo de Ostwald, propuesto en 1907 durante el primer auge de la ciencia coloidal, describe cómo se incrementa el número de átomos en la superficie de una partícula si se realizan muchas subdivisiones en ésta, permitiendo entender el concepto de nanopartícula [74]. Dicho modelo, propone imaginar un cubo metálico de 1 cm de lado,

que tiene un área de  $6 \text{ cm}^2$ , si se asume que la densidad del material es de  $8 \text{ g/cm}^3$ , con un peso atómico de  $50 \text{ g/mol}$  y un diámetro atómico de  $0,245 \text{ nm}$  (el hierro posee estas características), el cubo tendría  $5 \times 10^{24}$  átomos, de los cuales  $10^{-5} \%$  serían superficiales. Si se divide el cubo en otros, cuyos lados sean de  $0,1 \text{ cm}$ , el área entonces sería de unos  $60 \text{ cm}^2$  y el número de átomos superficiales de  $10^{-4} \%$  del total. Si se repite esta división para obtener  $10^{18}$  cubos que posean lados de  $10 \text{ nm}$ , la superficie total se incrementaría a  $600 \text{ m}^2$  y el porcentaje de átomos en la superficie a  $10\%$ . Para subdivisiones del cubo cuyo lado sean de  $1 \text{ nm}$ , cada átomo de la muestra sería superficial (Figura 11).



**Figura 11.** Efecto del tamaño de partícula sobre el número de átomos expuestos en la superficie. El cubo original tiene 16 átomos por arista.  $N$  = número de átomos totales y  $n$  = número de átomos superficiales [74].

#### 1.4.1 Estabilización de los coloides metálicos

Como se mencionó anteriormente, una de las principales características de las partículas coloidales es su pequeño tamaño. Desafortunadamente, los coloides metálicos tienden a aglomerarse generando una pérdida en la actividad del catalizador [75]; en

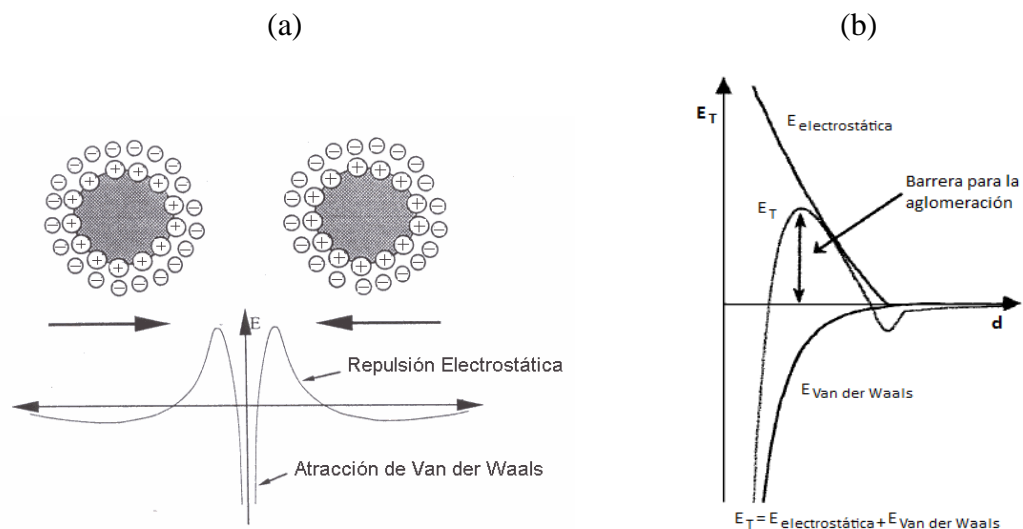


consecuencia, la estabilización de estas partículas para mantener su dispersión es un aspecto fundamental que debe tomarse en cuenta al realizar la síntesis de estas especies.

La aglomeración de partículas metálicas ocurre porque a pequeñas distancias interparticulares, las fuerzas de van der Waals tienden a atraer a las partículas entre sí. Estas fuerzas varían inversamente en un sexto de la distancia entre las partículas. En ausencia de fuerzas opuestas a las de Van der Waals, la tendencia es a formar estados de agregación. Los mecanismos de estabilización de los materiales coloidales han sido descritos por la teoría de Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek (DLVO), agrupando estos mecanismos en las siguientes categorías: i. Estabilización electrostática y ii. Estabilización estérica. Sin embargo, ciertos investigadores han ampliado estas categorías y han propuesto cuatro procesos diferentes de estabilización [75]: i. Estabilización electrostática por adsorción de aniones en la superficie, ii. Estabilización estérica generada por la presencia de grupos voluminosos, iii. Combinación de los dos procesos anteriores, empleando surfactantes y iv. Estabilización con ligandos.

#### **1.4.1.1 Estabilización electrostática**

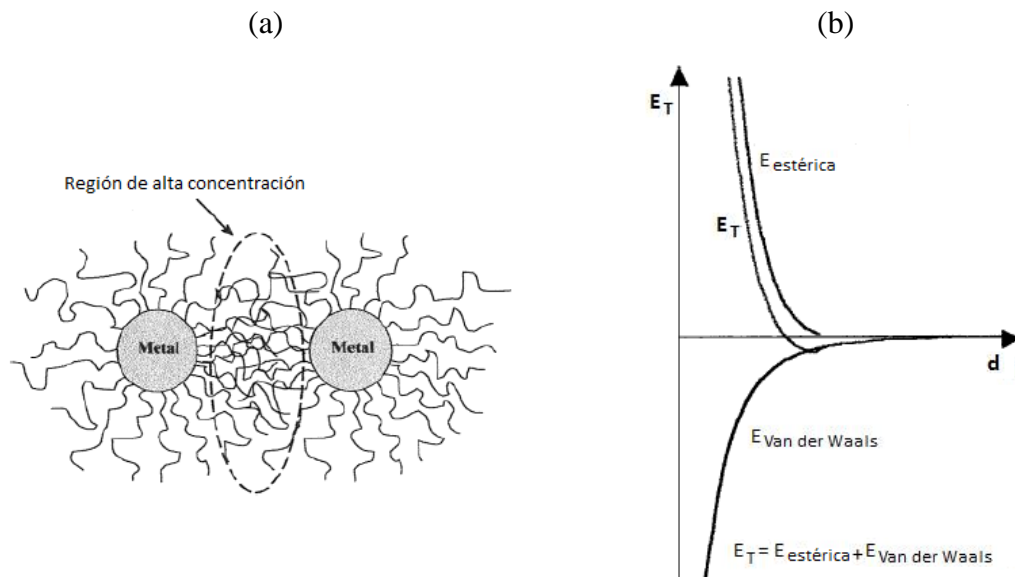
Son utilizados compuestos iónicos como los haluros, carboxilatos o polioxoaniones disueltos, generalmente en soluciones acuosas. La adsorción de estos compuestos y sus respectivos contraiones en la superficie metálica, formaría una doble capa cargada alrededor de la partícula, generando una repulsión coulombica entre ellas (Figura 12). Si el potencial eléctrico asociado con la doble capa es lo suficientemente alto como para vencer las fuerzas de Van der Waals, entonces la repulsión electrostática prevendrá la aglomeración de las partículas.



**Figura 12.** (a) Efecto de la estabilización electrostática de partículas coloidales metálicas [76] (b) Gráfico de energía potencial,  $E_T$ , vs distancia interpartícula,  $d$ , para la estabilización electrostática [75].

#### 1.4.1.2 Estabilización estérica

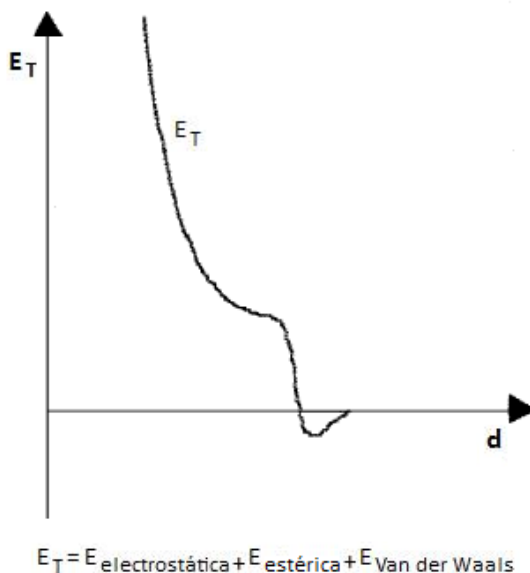
Un segundo medio a través del cual puede prevenirse la agregación, es adsorbiendo macromoléculas como polímeros u oligómeros en la superficie de las especies coloidales, generando así una capa protectora. El mecanismo mediante el cual estas moléculas adsorbidas previenen la agregación, puede ser explicado visualizando la aproximación de dos partículas coloidales. En el espacio interparticular, las moléculas adsorbidas estarían restringidas en movimiento, causando una disminución en la entropía y un aumento en la energía libre (Figura 13). Un segundo efecto, es debido a un incremento local en la concentración de macromoléculas adsorbidas a medida que las capas protectoras comienzan a interpenetrar. Esto resultaría en una repulsión osmótica, lo que conllevaría a que el solvente tendiera a restablecer el equilibrio por dilución de las macromoléculas, promoviendo así la separación de las partículas.



**Figura 13.** (a) Efecto de la estabilización estérica de partículas metálicas coloidales (b) Gráfico de energía potencial,  $E_T$ , vs distancia interpartícula,  $d$ , para la estabilización estérica [75].

#### 1.4.1.3 Estabilización electroestérica

Las estabilizaciones electrostáticas y estéricas pueden ser combinadas para mantener las nanopartículas metálicas estables en solución. Este tipo de estabilización se genera generalmente en medios iónicos surfactantes. Estos compuestos poseen un grupo polar capaz de producir la doble capa y una cadena lateral lipofílica que permite establecer la repulsión estérica. La variación de energía potencial vs la distancia interpartícula puede observarse en la Figura 14.



**Figura 14.** Gráfico de energía potencial,  $E_T$ , vs distancia interpartícula,  $d$ , para la estabilización electroestérica [75].

#### 1.4.1.4 Estabilización por un ligando o por el solvente

Este término ha sido seleccionado para describir el uso de ligandos tradicionales en la estabilización de coloides de metales de transición. Esta estabilización ocurre por la coordinación de nanopartículas metálicas con ligandos como fosfinas, tioles, aminas o monóxido de carbono. Ha sido reportado que ciertas nanopartículas han sido estabilizadas utilizando solo solventes moleculares [75], y en algunos casos se ha encontrado que potenciales aniones que pueden coordinarse a la especie metálica, quedan remanentes [76].

#### 1.4.2 Síntesis de nanopartículas metálicas

Existen dos parámetros fundamentales en la síntesis de las nanopartículas metálicas. En primer lugar, es necesario controlar el crecimiento de las partículas en términos de distribución del tamaño, estructura y composición de las partículas. Por otro lado, se requiere una eficiente estabilización y dispersión de las partículas en un soporte, lo que está directamente



relacionado con la durabilidad del material en las reacciones catalíticas [75]. La dispersión de las nanopartículas metálicas puede ser obtenida por dos vías: i. Subdivisión mecánica de agregados metálicos (métodos físicos) o ii. Nucleación y crecimiento del número de átomos metálicos (métodos químicos). Por lo general, los métodos físicos generan un amplio intervalo de tamaño de partícula ( $> 10$  nm) y las especies sintetizadas son poco reproducibles. Por otro lado, los métodos químicos son las rutas más convenientes para controlar el tamaño de partícula

#### **1.4.2.1 Preparación de coloides de metales de transición**

Cinco métodos de síntesis son ampliamente utilizados para obtener coloides de metales de transición, estos son: i. Reducción química de sales de metales de transición, ii. Descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica, iii. Reducción o desplazamientos de ligandos de compuestos organometálicos, iv. Síntesis por condensación de vapor atómico metálico y v. Reducción electroquímica.

##### **1.4.2.1.1 Reducción química de sales de metales de transición**

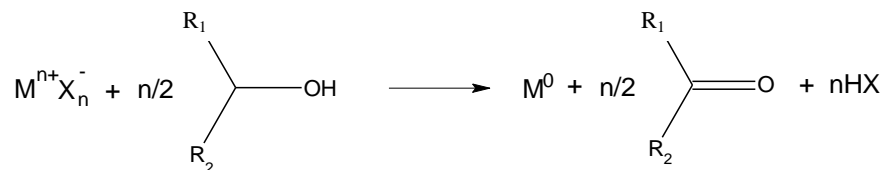
La reducción de sales de metales de transición en solución es el método más usado para obtener suspensiones de coloides metálicos. Una amplia cantidad de agentes reductores han sido utilizados. Entre estos se mencionarse, gases como el hidrógeno y el monóxido de carbono, hidruros y sales como el borohidruro de sodio o el citrato de sodio e incluso algunos solventes oxidables como los alcoholes.

- **Alcoholes**

Algunas sales de metales de transición pueden ser reducidas por reflujo en alcohol. En este proceso el alcohol actúa como solvente y agente reductor. Generalmente, los alcoholes que actúan como agente reductor poseen  $\alpha$ -hidrógenos. Así, el metanol, etanol o el 2-propanol son buenos agentes reductores, mientras que el tert-butanol no es efectivo. Esta reacción



requiere frecuentemente la presencia de agua para llevarse a cabo. Durante la reducción, los alcoholes son oxidados al compuesto carbonílico correspondiente:



- **Hidrógeno y monóxido de carbono**

El hidrógeno es uno de los agentes reductores más utilizados para preparar nanopartículas de metales de transición. Soluciones acuosas coloidales de Au, Ag, Ir, Pt, Pd, Rh o Ru estabilizadas con diferentes polímeros orgánicos como el polivinilalcohol (PVA), han sido sintetizadas por reducción con hidrógeno de la correspondiente sal clorada. Adicionalmente, el monóxido de carbono también ha sido empleado como agente reductor, reduciendo a la especie  $HAuCl_4$  en presencia de polivinilsulfato para obtener partículas coloidales de Au. También, se ha utilizado para formar nanopartículas de Pt a partir del dióxido de platino ( $PtO_2$ ).

- **Hidruros**

Los borohidruros ( $NaBH_4$  o  $KBH_4$ ) constituyen los hidruros que más se utilizan en esta metodología para generar suspensiones acuosas de metales. Los agentes estabilizadores utilizados en este caso son generalmente surfactantes o polímeros solubles en agua. Diversos autores han utilizado la reducción de sales de metales de transición para la preparación de suspensiones coloidales en medio orgánico. Originalmente, esto se llevó a cabo reduciendo la sal metálica con  $NaBH_4$  en fase acuosa, el agua era posteriormente evaporada y el sólido obtenido redispersado en un solvente orgánico.





Ahora bien, investigadores como Bönemann han realizado la reducción utilizando directamente solventes orgánicos [76]. Así, se ha generado la reducción de una amplia cantidad de metales correspondientes a los grupos 6, 7, 8, 9, 10 y 11, empleando tetraalkilamonio hidrot riorganoboratos ( $NR_4(BEt_3H)$ ) en tetrahidrofurano (THF):



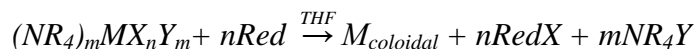
$M$  = metales de los grupos 6 a 11

$X$  = Cl, Br

$R$  = alquil,  $C_{4-20}$

Según lo reportado, los tamaños de partículas obtenidos oscilan entre 1 y 10 nm, y al utilizar la sal de tetraalquilamonio sustituida apropiadamente, los coloides metálicos pueden ser solubilizados directamente en el medio orgánico. La principal ventaja de este sistema, es que pueden realizarse síntesis a gran escala y se obtienen partículas con distribución estrecha de tamaños; pero presenta como principal desventaja, la dificultad para caracterizar los materiales coloidales obtenidos. Adicionalmente, se han encontrado impurezas de 1-2% de boro provenientes del agente reductor  $BEt_3H^-$ .

En este proceso, el agente estabilizante (el grupo  $NR_4^+$ ) como el grupo reductor se encuentran están presentes en el mismo compuesto. De esta forma, una alta concentración del estabilizante se encuentra presente durante el proceso de reducción, limitando el crecimiento de las nanopartículas. Sin embargo, el agente reductor tendría que ser regenerado, y este no es un paso sencillo de realizar. Una alternativa, desarrollada también por Bönemann, consiste en coordinar el agente estabilizante con la sal del metal de transición. Este nuevo compuesto sería reducido por la acción de los hidruros (superhidruros, hidruro de litio) para formar las partículas coloidales metálicas:



$M$  = metales de los grupos 6 a 11

$X, Y$  = Cl, Br

$R$  = alquil,  $C_{4-12}$

$Red$  =  $H_2$ ,  $LiH$ ,  $LiBEt_3H$ ,  $NaBEt_3H$ ,  $BEt_3$



Con este proceso, la concentración local de agente protector también sería alta, y se obtendría un tamaño de partícula de 1-10 nm.

- **Otros agentes reductores**

Se han empleado especies como la hidracina y el citrato de sodio para la preparación de coloides metálicos. La hidracina puede ser utilizada en todas sus formas para reducir los metales de transición [77,78]. Se ha encontrado que el citrato de sodio puede actuar como agente reductor y estabilizante iónico. Sin embargo el anión citrato no es un ligando inerte y puede formar simultáneamente el ácido aceton-dicarboxílico, generando la composición indefinida de las especies sintetizadas [79].

#### **1.4.2.2 Descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica**

- **Termólisis**

Muchos compuestos organometálicos son descompuestos térmicamente en sus respectivos elementos cerivalentes. Los solventes utilizados son de alto punto de ebullición como la metilisobutilcetona [80-83]. No se utilizan agentes estabilizantes por lo que se obtienen amplias distribuciones de diferentes tamaños de partícula. Este método tiene una gran aplicabilidad debido a la facilidad con que muchos de estos compuestos organometálicos se descomponen térmicamente en condiciones suaves, aunque solo es aplicable a complejos térmicamente inestables.

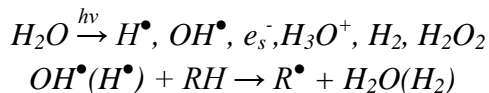
- **Fotólisis o radiólisis**

La síntesis fotoquímica de nanopartículas metálicas puede ser realizada mediante: i. reducción de la sal del metal de transición por procedimientos radiolíticos o ii. degradación de un complejo organometálico vía radiólisis. Si la radiación aplicada se ubica en el rango del UV-vis se puede hablar de fotólisis. El objeto de estos métodos

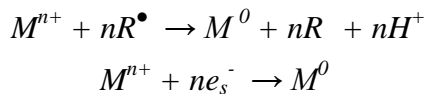


de síntesis, es el de obtener metales cerivalentes bajo condiciones que prevengan la formación de agregados metálicos. La radiación ionizante es obtenida de generadores de rayos-X o  $\gamma$  y la radiación UV-vis con lámparas de Hg y Xe. Una ventaja de los métodos radiolíticos, es la gran cantidad de átomos producida, homogénea e instantáneamente durante la irradiación, lo que favorece la formación de partículas monodispersas.. En los últimos 20 años, nanopartículas metálicas de Ag, Au, Ir, Pt, Pd y Cu han sido preparadas utilizando estos métodos [75]. Diferentes agentes reductores pueden ser utilizados en el proceso radiolítico. Así, la radiólisis de suspensiones acuosas de las sales de metales de transición genera electrones solvatados o  $H^{\cdot}$   $OH^{\cdot}$ . Estas especies pueden reaccionar con las moléculas en solución para generar nuevos radicales que pueden reducir las sales metálicas:

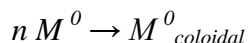
*Generación de especies activas:*



*Reducción del metal:*



*Crecimiento de las partículas coloidales:*



La ventaja de ésta técnica radica en su efectividad y limpieza, aunque son pocos los compuestos sensibles a la descomposición radiolítica.

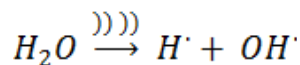
- **Descomposición sonoquímica**

Se basa en el fenómeno de cavitación acústica que tiene lugar por la formación, crecimiento y colapso de burbujas en un medio líquido, creadas por ondas de ultrasonido. Las altas temperaturas ( $> 5000$  K), presiones ( $> 20$  MPa) y velocidades de enfriamiento ( $>10^7$  K/s) alcanzadas durante la cavitación le confieren a las soluciones sonicadas propiedades únicas. La reducción se lleva a cabo en tres etapas:

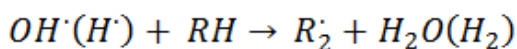
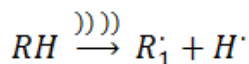
*Generación de especies activas:*



En las burbujas:

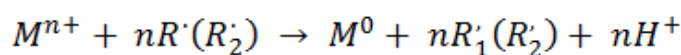


Interface burbuja/solución:



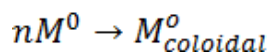
Reducción del metal:

En solución:



Crecimiento de las partículas coloidales:

En solución:



Estos pasos se llevan a cabo en diferentes zonas: i. En la fase gaseosa dentro de las burbujas cavitadas, donde las altas temperaturas y presiones puntuales permiten generar la ruptura de la molécula de agua para producir  $H\cdot$  y  $OH\cdot$ ; ii. En la interfase entre las burbujas cavitadas y la solución y iii. En la solución. Debido a la baja presión de vapor de las sales metálicas, la reducción no puede ocurrir en la fase acuosa, sino principalmente en la interfase burbuja/solución. Se ha sugerido que los agentes protectores en la solución forman radicales alquilo bajo la sonicación. Estos radicales reaccionarían con las sales de los metales de transición, formando el metal cerovalente. El inconveniente de ésta tecnología es que con frecuencia se generan partículas con una gran dispersión de tamaño [75].

#### 1.4.2.3 Reducción o desplazamiento de ligandos de compuestos organometálicos

Algunos complejos organometálicos pueden ser transformados en suspensiones metálicas coloidales por reducción o desplazamiento de ligandos. En general, este método consiste en la reducción de los ligandos de un complejo metálico cerovalente



en una atmósfera reactiva y en presencia de un estabilizante. La ventaja de éste método radica en que las partículas pueden formarse a temperaturas relativamente bajas [75].

#### **1.4.2.4 Síntesis por condensación de vapor atómico metálico**

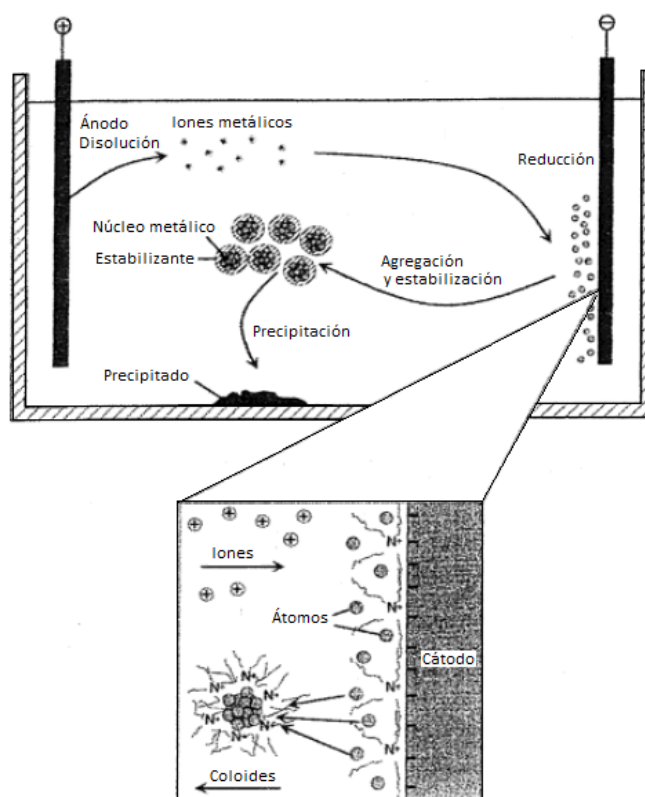
El uso de vapores metálicos co-condensados con vapores orgánicos para sintetizar metales coloidales en soluciones no acuosas, es conocido desde principios del siglo pasado. Sin embargo, no fue hasta la década de los años 1970 que este procedimiento fue extensamente estudiado.

Consiste en la evaporación a presión reducida de metales relativamente volátiles, seguida de una co-condensación a baja temperatura de estos metales con el vapor de solventes orgánicos. Una dispersión coloidal del metal es obtenida por calentamiento de la mezcla metal/solvente orgánico. La síntesis puede ser realizada en un reactor con rotación o estático. Generalmente, los vapores son generados por el calentamiento de un filamento o por un haz de electrones y condensados en las paredes del reactor, junto con los vapores del solvente orgánico. Recientemente, se han desarrollado reactores de co-condensación del vapor metálico con aerosoles de los solventes orgánicos. Estos sistemas permiten utilizar solventes volátiles.

La principal ventaja de este método es que se generan nanopartículas cerivalentes estables por varios meses, pero tiene la desventaja de que no es posible controlar el tamaño de las partículas sintetizadas, además puede requerirse de sofisticados reactores para controlar las condiciones de reacción [75].

#### **1.4.2.5 Reducción electroquímica**

Se basa en el hecho, de que las partículas coloidales se pueden generar a partir del empleo de dos electrodos sumergidos en una solución electrolítica. El ánodo es utilizado como fuente metálica, éste es oxidado en presencia de una sal cuaternaria de amonio que actúa como electrolito y agente estabilizante. Los iones son reducidos en el cátodo para formar las nanopartículas metálicas (Figura 15).



**Figura 15.** Mecanismo propuesto para la formación de coloides metálicos sintetizados electroquímicamente [75].

Este proceso presenta diferentes ventajas: i. El tamaño de partícula puede ser controlado variando la intensidad de la corriente (corrientes más altas generan partículas más pequeñas), ii. El aislamiento de las nanopartículas es sencillo debido a que ya se han separado del solvente y iii. La síntesis tiene lugar con buenos rendimientos (> 95 %). La limitación es que se debe hacer un electrodo del metal que se quiere estudiar.

Es importante señalar, que este mecanismo de síntesis puede ser aplicado a metales de transición fácilmente oxidables como Ni o Cu. La solubilidad de las partículas metálicas obtenidas puede ser manipulada utilizando solventes no polares como el pentano o solventes polares como el agua y cambiando la polaridad del agente protector. Para metales más difíciles de oxidar como el Pt, Rh o Ru, se utilizan ánodos y cátodos de Pt y el precursor metálico está constituido por una sal del metal de transición, que es reducido por electrólisis en presencia de una sal de amonio cuaternaria [75].



### **1.4.3 Preparación de nanopartículas inmovilizadas en soportes sólidos**

La aplicación de suspensiones metálicas en catálisis se encuentra limitada por varios inconvenientes. De hecho, con estos sistemas es complicada la separación de los productos y la reutilización del catalizador. De allí que la inmovilización de estos materiales en un soporte sólido se presenta como una interesante alternativa para evitar estos inconvenientes. Sin embargo, las nanopartículas soportadas pueden ser menos activas debido a que restos de las sales y del estabilizante pueden adsorberse también sobre la superficie.

Los soportes más utilizados están constituidos por sólidos inorgánicos como carbón, sílice, alúmina y óxidos como la  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{MgO}$ . La adsorción generalmente se produce de la siguiente manera: i. Reducción y estabilización de una sal o complejo metálico en suspensión, ii. Impregnación de las nanopartículas en el soporte y iii. Lavado del sólido obtenido. La principal ventaja de este proceso es que el tamaño de las partículas coloidales es generalmente independiente del soporte. Un ejemplo de esto puede encontrarse en el trabajo realizado por Bönnemann y colaboradores [76], en el que se sintetizaron una gran cantidad de nanopartículas metálicas de sales de amonio cuaternarias estabilizadas en THF. Las partículas fueron inmovilizadas con una sencilla impregnación por agitación de la suspensión en carbón.

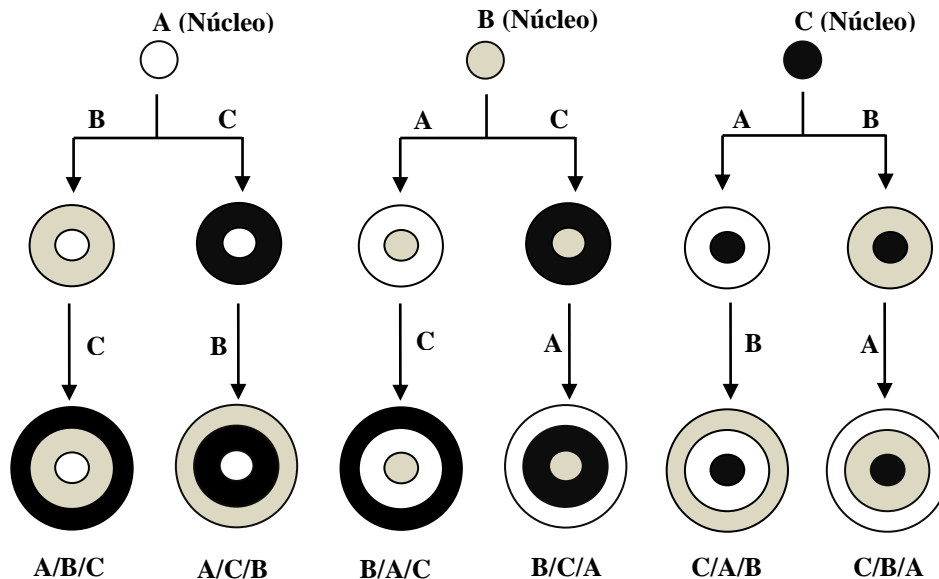
Por otro lado, Liu y colaboradores [84,85] reportaron la inmovilización sobre sílice, de coloides de Pd, Pt o Rh estabilizados en polivinilpirrolidona (PVP) y PVA. Los investigadores explican la inmovilización de las nanopartículas metálicas, por la adsorción del complejo polímero protector/metal sobre la sílice, pudiendo esto ocurrir por la formación de enlaces entre los hidrógenos del polímeros y los grupos hidroxilos de la sílice.

### **1.4.4 Preparación de coloides bimetálicos**

La preparación de materiales bimetálicos puede realizarse por reducciones simultáneas o sucesivas de los precursores metálicos, siendo la correducción el método más empleado. La mayoría de los procedimientos de síntesis utilizados para preparar partículas monometálicas, pueden ser aplicados en la síntesis de las partículas bimetálicas.

La reducción sucesiva de las sales de los metales de transición, es una vía adecuada para formar coloides bimetálicos de tipo núcleo-envoltura (nut-shell). Se comienza con una

estructura inicial bien definida y posteriormente, el segundo metal tiende a depositarse en la superficie de las nanopartículas metálicas preformadas, cubriéndolo completamente. Una ilustración del crecimiento de los sistemas bimetálicos en forma de “nano-cebollas” puede observarse en la siguiente figura:



**Figura 16.** Representación del crecimiento metálico en la síntesis de nanoclusters bimetálicos [75].

### 1.5 Técnicas de caracterización de catalizadores

Las propiedades catalíticas de la superficie de un catalizador, son determinadas por su composición y estructura a escala atómica [86]. Por ello, no es suficiente con conocer que una superficie está constituida por un metal y un promotor, es importante determinar la estructura de estas especies metálicas en la superficie, incluyendo defectos, y su ubicación. Desde el punto de vista industrial, el énfasis se encuentra marcado en mejorar la actividad, selectividad, estabilidad y resistencia mecánica del catalizador. Establecer relaciones empíricas entre los factores que gobiernan la composición del catalizador, el tamaño y forma de partícula, la dimensión de los poros y el comportamiento catalítico, son muy usados en el desarrollo de catalizadores. Así,





se tienen diferentes maneras de obtener información sobre las propiedades fisicoquímicas de estos materiales.

### **1.5.1 Tamaño de partícula y distribución de tamaño**

Una de las técnicas que se utiliza comúnmente para determinar el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas es la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), debido a que permite la visualización directa de las partículas [87].

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos que incluyen: un cañón que emite los electrones, lentes magnéticas que se emplean para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones que choca contra la muestra y sistema de observación de la imagen, que generalmente se realiza sobre una placa fluorescente, la cual transforma la energía de los electrones que chocan contra ella en luz. El registro permanente de la imagen, se obtiene mediante el uso de placas fotográficas o captura de imágenes por medios digitales. Para el estudio de la distribución de tamaño de las partículas, se realiza la medición y conteo estadístico de los diferentes tamaños que se observan en la micrografía cuyos resultados se representan en un histograma, en el cual se grafican la frecuencia de los tamaños en función de los diversos tamaños observados.

Para determinar el área específica de los distintos sólidos sintetizados se utiliza la adsorción de nitrógeno según el método de B.E.T. (Brunauer, Emmett y Teller) [88]. El cual consiste en determinar la cantidad de un gas (usualmente  $N_2$ ) necesaria para formar una monocapa sobre la superficie de la muestra a la temperatura criogénica. Generalmente, las mediciones son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada, encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido a la cual se admite la entrada de cantidades conocidas del gas. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el momento en el cual se forma la monocapa. Estos datos conducen al conocimiento del volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo a través de una ecuación da luego el área específica de la muestra. La ecuación que describe la isoterma de adsorción B.E.T., se indica a continuación:



$$\frac{P}{[n(P^0 - P)]} = \frac{1}{(n_m c)} + \left[ \frac{c - 1}{n_m c} \right] \times \frac{P}{P^0}$$

$n$  = la cantidad de gas adsorbido a la presión de trabajo  $P$

$P^0$  = presión de saturación o presión de vapor del gas licuado a la temperatura de adsorción

$n_m$  = cantidad adsorbida para formar la monocapa

$c$  = constante relacionada exponencialmente con la energía de adsorción de la capa adsorbida

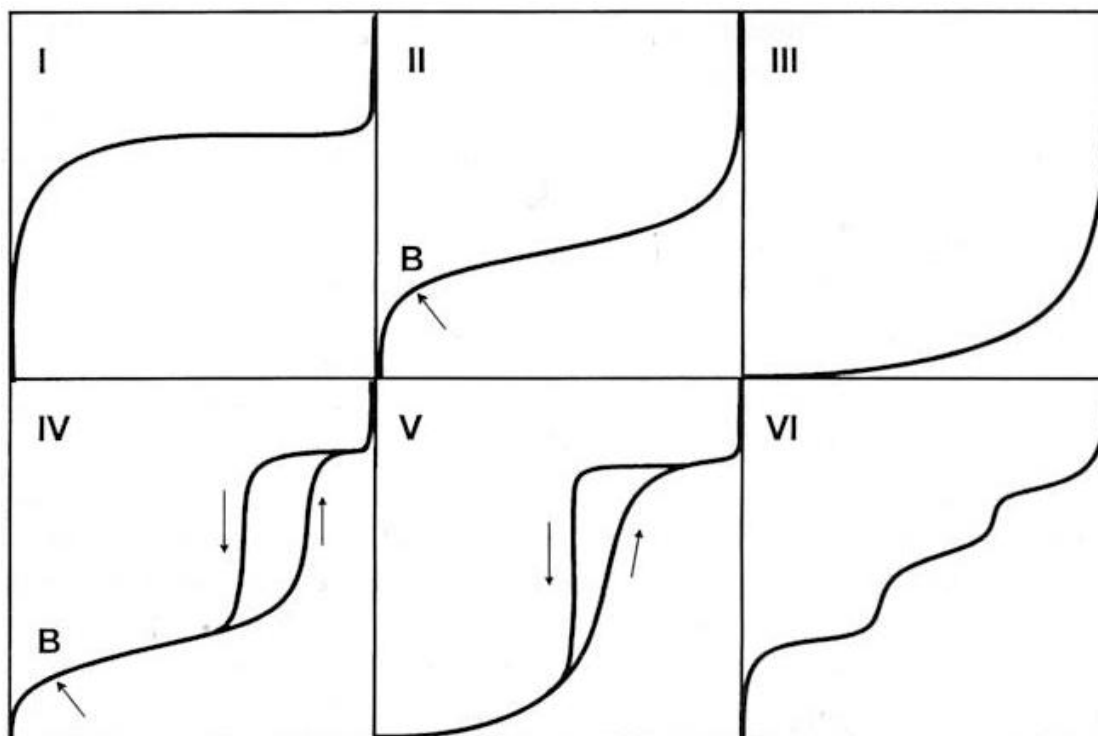
Normalmente, para determinar el área específica se trabaja en el intervalo en que se cumple la linealidad de esta ecuación en función de la relación  $P/P^0$ , que suele corresponder al intervalo  $P/P^0$  que se encuentra entre 0,05 y 0,30. Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa ( $V_m$ ), se puede determinar el área específica ( $S$ ) de la muestra (área BET), a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m A N}{M}$$

donde  $A$  es el número de Avogadro,  $M$  es el volumen molar del gas y  $N$  el área ocupada por cada molécula de  $N_2$  adsorbida ( $0,162 \text{ nm}^2$ ).

A partir del estudio de numerosos resultados experimentales, se han clasificado las isotermas de adsorción en seis tipos característicos según la clasificación de la IUPAC (Figura 17). Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuestos originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se le conoce como isoterma escalonada [86].

Las isotermas tipo I son cóncavas respecto al eje de la presión relativa ( $P/P^0$ ), aumentan rápidamente a baja presión ( $P/P^0 < 1 \times 10^{-3}$ ) y posteriormente alcanzan un *plateau* de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción en los microporos induce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado *plateau*.



**Figura 17.** Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC [88].

Las isothermas de tipo II son cóncavas a bajas presiones respecto al eje de la presión relativa ( $P/P^0$ ), luego aumentan linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la inflexión de la isoterma es pronunciada, se considera que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la monocapa y comienza la formación de las multicapas. La ordenada del punto B proporciona una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular (capacidad de monocapa). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

La isoterma de tipo III es convexa respecto al eje de la presión relativa ( $P/P^0$ ) en todo el intervalo de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el



adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

Las isothermas de tipo IV se comportan a bajas presiones como las de tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

La isoterma tipo V, del mismo modo que las de Tipo III, se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.

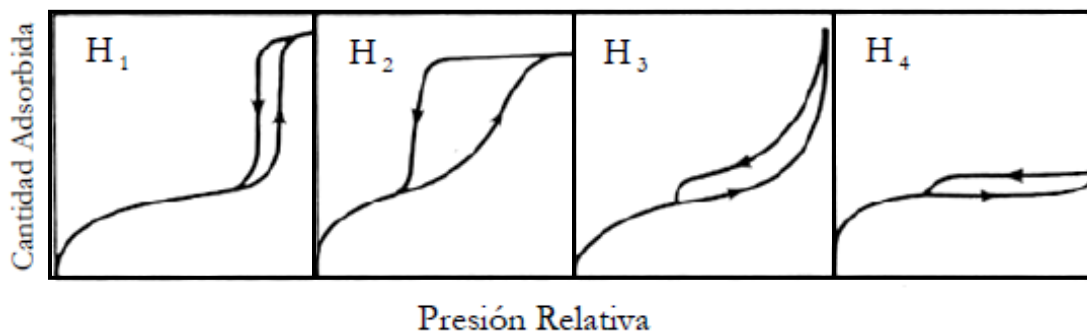
Finalmente, la isoterma tipo VI (isoterma escalonada) es la menos común. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

Por otro lado, la clasificación de los poros según su medida es:

- Microporo: inferiores a 20 Å
- Mesoporo: de 20 a 500 Å
- Macroporo: mayores de 500 Å

Según la geometría del poro puede ocurrir que la condensación capilar se produzca a una presión diferente a la que se produce la evaporación del poro, ocasionándose un ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción-desorción [88]. La mayoría de las isothermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC (Figura 18). Las isothermas tipo H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> y H<sub>3</sub> fueron propuestas por primera vez por de Boer como isothermas tipo A, E y B respectivamente. La H<sub>1</sub> presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H<sub>2</sub> se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un *plateau* pronunciado. Las tipo H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub> no presentan un *plateau* a presiones altas, por lo que a veces se dificulta determinar la rama de desorción. Cada una de estas isothermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo la isoterma H<sub>1</sub> se obtiene de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy

angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílica gel) producen la tipo H<sub>2</sub>, que por cierto, es la más común. Los lazos tipo H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub> se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (slit-shaped), como lo son las arcillas pilareadas. La tipo H<sub>4</sub> también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el intervalo de los microporos.



**Figura 18.** Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC [88].

### 1.5.2 Composición

Para realizar un análisis elemental que indique la proporción en la que se encuentren las especies constituyentes del sólido, pero sin tener en cuenta el estado de oxidación del elemento en cuestión, suelen utilizarse la Espectroscopia de Absorción Atómica con Llama o la Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma, dependiendo de las especies químicas a analizar.

Para determinar el estado de oxidación de elementos presentes en la superficie de los materiales, se emplea la técnica de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés) [86]. Esta técnica consiste básicamente en la excitación, mediante un haz de rayos-X, de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que proporcionan información sobre la energía de cada nivel



atómico y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor, indicando: estado de oxidación, naturaleza del enlace químico y composición elemental. Puesto que la energía del haz es  $h\nu$ , si el fotoelectrón es expulsado con una energía cinética  $E_K$ , la diferencia entre ambas indica la energía de enlace (EB) del electrón al átomo en particular, la cuál es característica para cada elemento. Es decir, que todo se resume en medir la velocidad de los electrones emitidos mediante el espectrómetro, según la siguiente ecuación:

$$E_B = h\nu - E_k$$

Para ello, es necesario trabajar en condiciones de ultra-alto vacío (UHV por sus siglas en inglés). Esto se consigue mediante el uso de bombas turbo-moleculares y bombas iónicas apoyadas por bombas mecánicas. Esta técnica permite obtener la composición química de diversas superficies de materiales, entre 1-2 nm de profundidad. Se pueden detectar todos los elementos, exceptuando el hidrógeno, pero la sensibilidad dependerá de cada elemento en particular.

Por otro lado, el paramagnetismo electrónico, o simplemente paramagnetismo, es la propiedad de ciertas sustancias de magnetizarse en la dirección y sentido de un campo magnético exterior, en magnitud proporcional a éste [89]. En general, ésta magnetización es función de la temperatura. El paramagnetismo de una sustancia se debe a que contiene electrones cuyos momentos paramagnéticos no están cancelados. Puesto que la cancelación implica la existencia de pares de electrones de espín opuesto, los átomos, iones o moléculas que contengan un número impar de electrones presentan paramagnetismo. Sin embargo, esta propiedad no sólo depende de la existencia de este tipo de agrupamiento electrónico, debido a que algunas especies químicas con un número par de electrones también pueden exhibir paramagnetismo, para lo cual es condición necesaria que haya pares de electrones de espines paralelos. Tal es el caso de iones de transición como el  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3d^8$ ,  $^3F$ ) y moléculas en estado triplete.

En un sistema de átomos o moléculas de espín  $S = \frac{1}{2}$  la aplicación de un campo magnético cuantifica a los electrones desapareados en los estados de diferente energía correspondientes a  $m_s = +\frac{1}{2}$  y  $m_s = -\frac{1}{2}$ . Puesto que la población del nivel superior es menor que la del inferior a temperatura finita, es de esperar que parte del exceso de



electrones del nivel inferior pueda ser desplazado al superior por absorción de fotones de energía igual a la diferencia entre los mismos, es decir:

$$h\nu = g \cdot \mu_B \cdot B$$

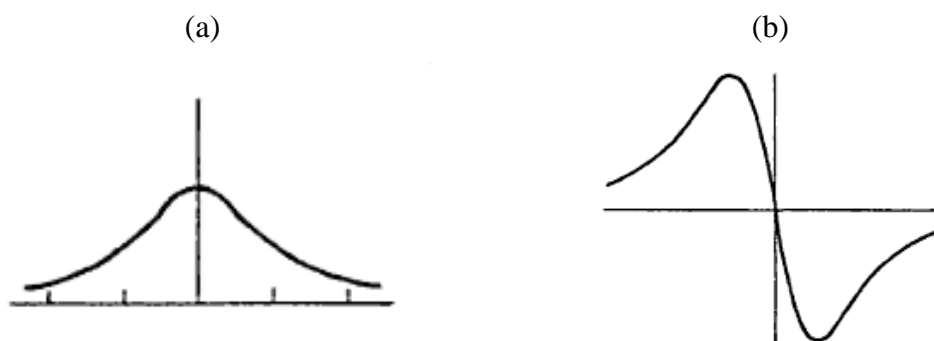
donde  $h$  se refiere a la constante de Planck, igual a  $6,6256 \times 10^{-27}$  erg.s,  $\nu$  a la frecuencia del fotón,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr, igual a  $9,274 \times 10^{-21}$  ergio/gausio y  $g$  es un factor de proporcionalidad, de Landé, igual a 2,0023 para el electrón libre. El proceso de absorción selectiva de fotones de la energía dada por ésta ecuación, se denomina Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), y fue descubierto por Zavoisky [90] (tomado de [89]) en la Unión Soviética, en 1945, e independientemente confirmado por Cumerow y Halliday en los Estados Unidos pocos meses después [91] (tomado de [89])

La intensidad de las líneas de la resonancia del espín electrónico depende de varios factores, algunos de los cuáles se indican en la siguiente ecuación [92], en la cual se muestra la relación directa entre la población de los estados de espín:

$$\frac{n(-1/2)}{n(+1/2)} = \exp\left(\frac{g\mu_0 H_0}{kT}\right)$$

Puede apreciarse como la intensidad de la línea de resonancia aumenta con  $H_0$  (frecuencia) y con el factor  $g$  y es inversamente proporcional a la temperatura absoluta. Adicionalmente, la intensidad de la línea de resonancia también es función de la concentración de las especies paramagnéticas activas.

Por motivos experimentales, las líneas de resonancia de espín electrónico se registran como las derivadas del espectro directo, es decir como la primera derivada de la ecuación que describe la forma de la línea de absorción (Figura 19). La energía total absorbida comparada con la energía total aplicada es muy pequeña y en consecuencia, difícil de determinar con precisión, para amplificar la señal debida a la absorción se modula el campo magnético añadiendo un pequeño campo magnético oscilante al campo principal,  $H_0$ .



**Figura 19.** (a) Curva de absorción (b) Primera derivada de la curva de adsorción [92].

La RPE, suministra dos conjuntos básicos de datos: la posición de la absorción y las constantes de acoplamiento de los electrones desapareados o no enlazados, con otros núcleos que posean un valor de  $l \neq 0$  [92]. La posición de la resonancia viene indicada con el factor  $g$ , el cual es función de la relación entre la frecuencia y  $H_0$ , en las condiciones de resonancia. Las desviaciones del valor del factor  $g$  para el electrón libre, son debidas a las interacciones magnéticas las cuales engloban el momento angular orbital del electrón desapareado y en consecuencia son una función del ambiente químico. Para los líquidos, en los cuales las colisiones moleculares conducen a una compensación de las interacciones con otros núcleos, las especies específicamente paramagnéticas poseerán un valor único de  $g$  (isotrópicas). No obstante, en los sólidos las especies paramagnéticas pueden presentar diferentes valores de  $g$  a lo largo de los ejes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , dependiendo de la simetría de la molécula (anisotrópicas).

Ahora bien, como los electrones desapareados pueden existir en solo dos estados de espín,  $-1/2$  y  $+1/2$ , se esperaría una única línea de resonancia. Sin embargo estos dos estados de espín pueden interactuar con los momentos magnéticos del núcleo con el cuál el electrón desapareado está unido o parcialmente asociado. Esta interacción causa una subdivisión de la línea de resonancia en varias líneas, estas interacciones se denominan interacciones hiperfinas y son las distancias entre los picos asociados de un conjunto, medido en gauss y que viene denominada como  $ax$ , donde  $x$  se refiere al átomo causante de la interacción hiperfina [92]. El número de líneas y las intensidades relativas entre ellas vienen dadas por las siguientes ecuaciones:





$$\begin{aligned} \text{Número de picos} &= (2ln + 1) \\ \text{Intensidades relativas} &= (r + 1)^n \end{aligned}$$

donde  $n$  es el número de núcleos químicamente idénticos que están interaccionando con el electrón desapareado y  $l$  es el número cuántico de espín del átomo  $n$ -ésimo. Son dos los tipos de interacciones que conducen al desdoblamiento por interacciones hiperfinas, el primero está relacionado con las interacciones dipolo-dipolo, y el segundo con las interacciones de contacto Fermi [92]. Las interacciones hiperfinas dipolo-dipolo se producen sólo en los sólidos y son causadas por la presencia de un núcleo ( $l \neq 0$ ) cerca del electrón desapareado, pero no ligado al electrón (interacciones intermoleculares) y son altamente anisotrópicas. En los líquidos y gases, estas interacciones son nulas debido al acercamiento simultáneo de los campos originados por otros núcleos de la muestra.

La interacción por contacto de Fermi, tienen su origen en una estrecha interacción directa (interacción intramolecular) del electrón desapareado con el núcleo, y resulta ser independiente de la orientación (isotrópica). El valor de la constante de interacción hiperfina debida a la interacción por contacto de Fermi es proporcional a la densidad de espín electrónico libre asociada con el que interacciona. En algunos casos aparece una contribución suplementaria debida a la densidad de espín electrónico de los átomos vecinos.

### **1.5.3 Estructura**

Para la determinación de la estructura cristalina, se recomienda el uso de la Microscopía Electrónica de Transmisión debido a que permite caracterizar las fases presentes, obteniéndose la descripción cristalográfica y el tipo de estructura que presenta la partícula de acuerdo al patrón de difracción que muestre, ya sea poli- o mono-cristalina[87]. Adicionalmente, existen otras técnicas para determinar la estructura de una partícula, entre las cuáles se incluyen: Difracción de Rayos-X (DRX) y Análisis de la Estructura Fina Extendida de la Absorción de Rayos-X (EXAFS) [55]. Una fuente convencional de rayos-X consiste en un blanco metálico que es bombardeado con electrones de alta energía. Los rayos-X emitidos pueden originarse



de dos procesos. Los electrones bombardeados pueden expulsar los electrones de las capas internas de los átomos del blanco metálico. Estas vacantes se llenan rápidamente por los electrones que descienden de los niveles superiores, emitiendo rayos X con frecuencias muy definidas asociada a la diferencia entre los niveles de energía atómica de los átomos del blanco. Este proceso es llamado fluorescencia de rayos-X.

La difracción de rayos-X se basa en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. El haz se divide en varias direcciones dando lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la Ley de Bragg [55]:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta$$

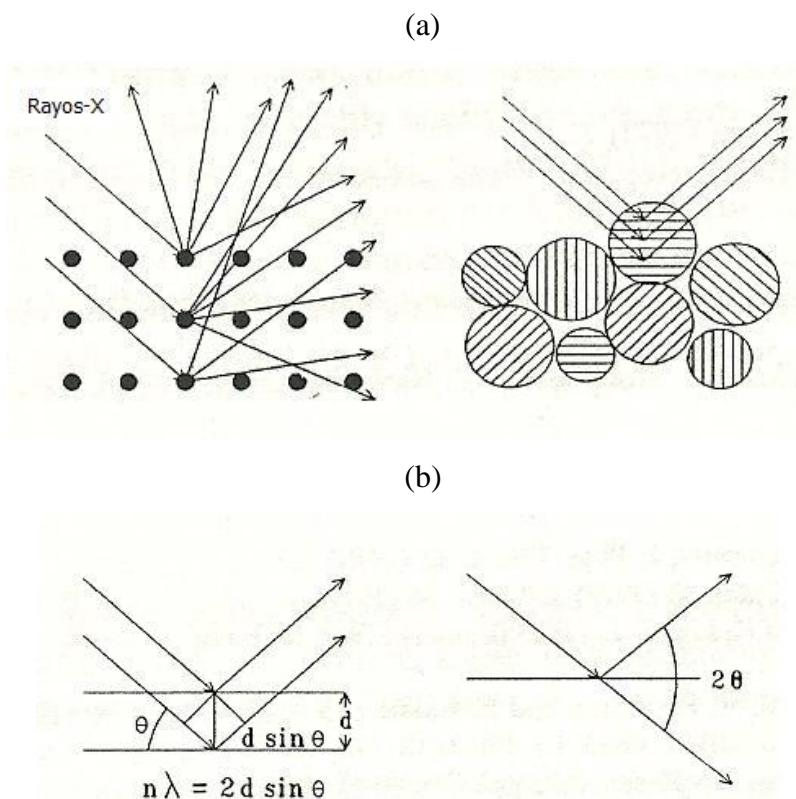
*n = número entero. Orden de refracción*

*$\lambda$  = longitud de onda*

*d = distancia entre los planos de la red cristalina*

*$\theta$  = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión*

Cuando los rayos-X alcanzan un átomo, interaccionan con sus electrones externos, estos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con pequeños cambios en su frecuencia, este fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh. Los rayos-X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente, siendo éste el fenómeno conocido como difracción. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\theta$  (Figura 20).



**Figura 20.** (a) Diagrama que sigue la esquem atización de Rayos-X que inciden sobre un cristal (b) Representación esquemática de la Ley de Bragg [86].

#### 1.5.4 Temperatura programada

Los métodos que implican reacciones a temperatura programada, involucran un cierto grupo de técnicas, en las cuáles se sigue una reacción mientras la temperatura aumenta linealmente en el tiempo [86]. La instrumentación de estos sistemas, es relativamente simple. Para la reducción y oxidación a temperatura programada, TPR y TPO (por sus siglas en inglés) respectivamente, se tiene que el reactor cargado con la especie a analizar es controlado a través de un proceso que calienta el reactor a una velocidad que por lo general oscila entre 0,1 a 20 °C/min. Un detector de conductividad térmica mide la cantidad de hidrógeno u oxígeno contenida en la mezcla gaseosa antes y después de reacción. Para la TPR se utiliza generalmente una mezcla al 5% H<sub>2</sub> en Ar, para TPO 5% O<sub>2</sub> en He para optimizar la diferencia de conductividad térmica entre el reactante y el gas de arrastre. Con este tipo de sistema, un termograma de TPR o TPO



viene dado por el consumo de hidrógeno en función de la temperatura. En la sulfuración a temperatura programada (TPS) usualmente se generan varios productos gaseosos, por lo que se requiere de un espectrómetro de masas para la detección de todos los productos de reacción. En el análisis termogravimétrico (TGA), se registra el peso de la muestra en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento, mediante el empleo de una termobalanza. Empleando programas de calentamiento dinámico o de temperatura fija (proceso isotérmico), se detecta la temperatura a la cual se desprenden las sustancias volátiles retenidas y/o a la que se generan los cambios de fases, por efecto del calentamiento, de las estructuras cristalinas presentes en la muestra.



---

# CAPITULO II

---

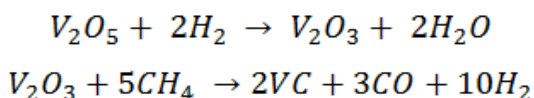
## REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

---



El método convencional para la preparación de carburos catalíticos, emplea la reacción a temperatura programada (TPR), en el cual son utilizados corrientes de hidrocarburos como fuentes de carbono sobre diferentes precursores con velocidades lentas de calentamiento (0,5-5 K/min). El precursor generalmente lo constituyen metales, óxidos metálicos o nitruros metálicos [12]. Como complemento a la fuente de carbono en estado gaseoso, fuentes en estado sólido y líquido también han sido desarrolladas para el método de TPR y otras rutas como reducción carbotérmica y reducción con álcali.

En este sentido, Oyama y colaboradores [19] prepararon polvos de carburo de vanadio con una moderada área específica de 60 m<sup>2</sup>/g con un tamaño de partícula de 17 nm, por reacción del pentóxido de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y una mezcla de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> al 20%. Determinaron que la síntesis se llevó a cabo a través de dos pasos. En el primero de ellos, el hidrógeno que compone la corriente de carburación redujo el pentóxido, para formar el intermediario suboxidado V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y agua a ~700 K. En el segundo paso, el metano redujo y carburó el V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a VC, con formación de CO a mayores temperaturas (1180 K):



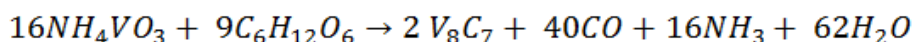
Durante el proceso, el área específica de la especie se triplicó, generándose el mayor aumento en la etapa final de la transformación. Esta transformación fue acompañada por la retención externa de la forma y el tamaño del precursor, siendo pseudomórfico, pero no conservó la orientación de los planos cristalográficos, por lo que no fue un cambio topotáctico.

En la última década, algunas rutas efectivas que incluyen metátesis en estado sólido, polímeros como precursores, métodos solvotérmicos, carbotérmicos, sonoquímicos y electroquímicos han sido empleadas exitosamente para sintetizar algunos carburos metálicos nanoparticulados. Sin embargo, el alto consumo de energía, las conversiones incompletas y los largos tiempos de reacción son factores adversos en estos métodos de síntesis. En este sentido, Li y colaboradores [20], han propuesto un nuevo agente orgánico de carburación, la cianoamida (CN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), como agente precursor en la síntesis de diferentes carburos metálicos nanoparticulados, mediante una sencilla ruta de reacción en estado sólido. Determinaron que la cianoamida exhibe una alta capacidad de carburación, transformando completamente los óxidos metálicos en los correspondientes carburos a menores temperaturas de reacción en comparación a la síntesis a partir de los elementos. De esta manera sintetizaron: WC (1150



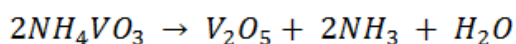
°C), VC (1200 °C), NbC (1150 °C) y TaC (1150 °C). Los autores proponen que durante la formación del carburo metálico, la reacción se lleva a cabo en varias etapas: la condensación de la  $CN_2H_2$ , reducción de los óxidos correspondientes y la subsecuente carburación de los átomos metálicos.

Por su parte, Zhao y colaboradores [23], sintetizaron polvos de carburo de vanadio ( $V_8C_7$ ) mediante procesos térmicos, utilizando como precursor vanadato de amonio ( $NH_4VO_3$ ), glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) como fuente de carbono y urea ( $CO(NH_2)_2$ ) como material aglutinante, de acuerdo a la reacción:



Estas especies fueron mezclados homogéneamente con agua desionizada, generando una pasta que posteriormente fue secada a 150 °C por 2 horas, formando así el material de partida. Posteriormente, se procedió a calentar por 1 hora a 900°C, 950°C, 1000°C y 1050°C para seguir el curso de la reacción, y estudiar las diferentes fases formadas en cada una de las temperaturas estudiadas. La reacción se llevó a cabo en vacío o en atmósfera de argón. Sus resultados mostraron que la fase simple  $V_8C_7$  pudo ser obtenida a 1000°C en 1h. Los difractogramas obtenidos indicaron que los polvos sintetizados mostraban una morfología cuadrada o esferoidal y consistían principalmente de múltiples partículas de ~200 nm. Un procedimiento semejante fue realizado empleando negro de humo nanométrico para realizar la síntesis [21], obteniendo la fase  $V_8C_7$  alrededor de los 1100 °C y con un promedio de tamaño de partícula de 32,6 nm. Por microscopía electrónica de barrido (SEM) se observó que el material mostraba una buena dispersión y que estaba constituido, en su mayoría, por partículas esféricas de ~100 nm de diámetro.

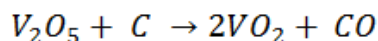
Los mismos autores realizaron una investigación más exhaustiva sobre los cambios de fase ocurridos durante la síntesis del carburo de vanadio al utilizar métodos térmicos, se sintetizó el carburo de vanadio ( $V_8C_7$ ), utilizando vanadato de amonio ( $NH_4VO_3$ ) y negro de humo nanométrico como precursores [22]. Los cambios de fase se siguieron durante la síntesis del compuesto utilizando DRX. Los difractogramas obtenidos mostraron que cuando se calentó a 150°C, el material estaba constituido principalmente por  $NH_4VO_3$  (JCPDS 25-0047) y una pequeña cantidad de  $V_2O_5$  (JCPDS 41-1426), indicando que a esa temperatura comenzó a descomponerse el vanadato de amonio, según la reacción:





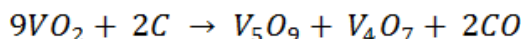
Ambas especies mostraron una estructura monoclinica con los siguientes parámetros de red: para el  $NH_4VO_3$ :  $a = 0,5827$  nm;  $b = 1,1782$  nm;  $c = 0,4905$  nm y en el caso del  $V_2O_5$ :  $a = 1,1516$  nm;  $b = 0,3566$  nm;  $c = 0,4373$  nm.

Por otro lado, cabe destacar que el sólido sintetizado a  $300$  °C mostró un menor grado de cristalinidad. Las señales fueron relacionadas por los autores con la presencia del  $VO_2$ , el cual se formaría según la reacción:

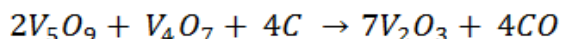


indicando que se había completado la descomposición del vanadato de amonio. El  $VO_2$  se correspondió con un sistema monoclinico (JCPDS 31-1438) con los parámetros de red:  $a = 1,2030$  nm;  $b = 0,3693$  nm;  $c = 0,6420$  nm.

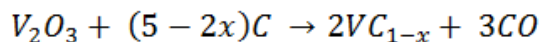
El difractograma obtenido para la muestra calentada a  $450$ °C, mostró una marcada disminución en la cristalinidad de las especies formadas, correspondiendo estas al  $V_5O_9$  y al  $V_4O_7$ :



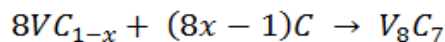
En los difractogramas obtenidos de los sólidos calentados desde  $600$  hasta  $900$  °C, solo se observaron las señales correspondientes al  $V_2O_3$ , con una estructura hexagonal compacta y con los parámetros de red:  $a = 0,4954$  nm y  $c = 1,4008$  nm. Sugiriendo que la reacción de óxido-reducción se llevó a cabo según la siguiente ecuación:



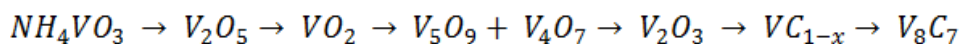
A  $1000$  °C comenzarían a reemplazarse los átomos de oxígeno por los de carbono, formándose la fase  $VC_{1-x}$  ( $1-x = 0,66-0,88$ ), según la ecuación:



Cuando la temperatura alcanzó los  $1100$ °C, se generaron señales correspondieron con la fase estequiométrica  $V_8C_7$ :



En resumen, según lo reportado por los autores, se asume que la evolución de las fases seguiría la siguiente secuencia:



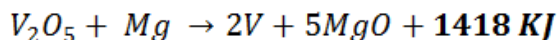
Ahora bien, desde mediados de los 70 cuando J. S. Benjamín desarrolló el método de mezcla mecánica (MA), este se ha utilizado ampliamente para sintetizar diversos materiales a



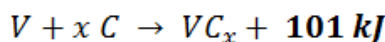


temperatura ambiente, tales como aleaciones, materiales nanocristalinos, compuestos con partículas reforzadas y compuestos intermetálicos, entre otros [18]. Aunque el equipo y los procedimientos utilizados son muy simples, los detalles de la evolución de las especies durante la MA son tan complicados, que se dificulta postular un mecanismo de reacción.

Empleando éste método, Zhan y Li [18] utilizaron un molino de bolas y una mezcla de  $V_2O_5$ , Mg y grafito (polvos), en una relación 1:5:2. Esto se realizó a temperatura ambiente. Los resultados experimentales mostraron la formación del carburo de vanadio a través de una reacción autosostenida, donde la reacción de desplazamiento entre el óxido metálico y el Mg ocurriría primero generando una gran cantidad de calor:

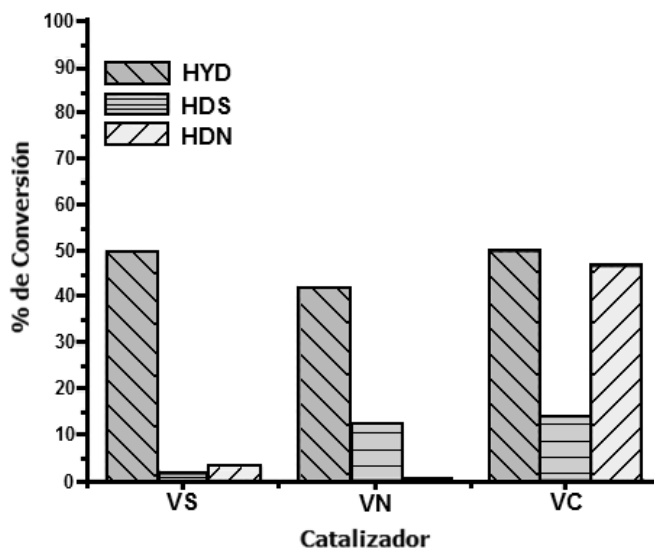


posteriormente, se formaría rápidamente la especie  $VC_x$ , con un valor de x igual a 0,8:



Posteriormente se realizó un calentamiento hasta alcanzar los  $750^\circ C$ , produciéndose la transformación a la fase  $V_8C_7$ . Ambas fases mostraron una estructura cristalina tipo NaCl. En la fase  $VC_x$  los átomos de carbono se encuentran distribuidos aleatoriamente en las vacancias de la red cristalina, pero al calentar se genera un ordenamiento de los átomos de C, dando así lugar a la transformación de la fase. Este método también fue utilizado para sintetizar el WC, encontrándose que la reacción ocurría de manera gradual. Los autores sugieren, que esto se debe a que el calor de formación del  $VC_x$  (1620 kJ) es mucho mayor que el del WC (981 kJ), siendo el parámetro que impulsa la reacción auto-sostenida.

Rodríguez et al. [16] realizaron un estudio comparativo de las propiedades catalíticas de los carburos, nitruros y sulfuros de vanadio. Tanto el nitruro como el carburo se sintetizaron por reacción a temperatura programada, utilizando vanadato de amonio ( $NH_4VO_3$ ) con  $NH_3$  al 20% y una mezcla de  $CH_4/H_2$  para sintetizar las respectivas especies. En cuanto a la actividad catalítica, obtuvieron que ambos catalizadores mostraron un comportamiento similar en la reacción de hidrogenación, comparable con la del sulfuro. El VC por su parte, mostró ser el mejor catalizador para la reacción de HDN, bajo las condiciones de reacción estudiadas. En la siguiente figura se muestra un gráfico con los resultados obtenidos:



**Figura 21.** Comparación del VS, VN y VC en la hidrogenación de tolueno, hidrodesulfuración de tiofeno e hidrogenación de piridina [16].

Es importante señalar que todos los catalizadores fueron estables bajo las condiciones de reacción típicas de hidrotratamiento. En un estudio posterior [93], se sintetizaron nanopartículas de carburo de vanadio sobre carbón, por reducción del  $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}$  con  $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$  a temperatura ambiente. Se estudió el comportamiento catalítico del sistema a través de la HDS de tiofeno, mostrando una mayor actividad que el catalizador de referencia usado tradicionalmente de  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En el caso de los carburos de molibdeno ( $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ ), se ha utilizado también el método de reacción a temperatura programada como principal ruta de síntesis, llegando a la temperatura final de unos 973 K con la mezcla de carburación  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ; teniendo el agente de carburación un gran efecto en el carburo final, las condiciones de síntesis, el proceso de formación, el área específica, el tamaño de partícula y la morfología. Tradicionalmente, las mezclas  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$  son los más utilizados en la síntesis de los carburos de molibdeno con el método TPR, carburación directa que genera la fase  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ . La mezcla  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$  requiere temperaturas más bajas de síntesis y genera partículas más pequeñas en comparación con la mezcla  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . Adicionalmente, las mezclas menos comunes de  $\text{C}_4\text{H}_8/\text{H}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$  han sido establecidas como potenciales fuentes en la síntesis de carburo de molibdeno a menores temperaturas [12]. Su principal ventaja debería ser, el alto contenido de carbono y la “temprana” producción de carbono atómico. En este sentido, una propiedad análoga y superior



del propano podría ser esperada. Sin embargo, la carburación con propano ha recibido una atención limitada.

Se ha determinado que los detalles del método TPR, en las condiciones de síntesis, son críticos para obtener productos de alta área específica que podrían ser usados como potenciales catalizadores. Diversos estudios han sido realizados para determinar la relación entre la velocidad de calentamiento y las propiedades microestructurales del carburo generado. Sin embargo, casi todas las investigaciones alteran la velocidad de calentamiento en un intervalo pequeño. Choi et al. [94] reportaron que al aumentar la velocidad de calentamiento de 1 a 2 K/min se podría incrementar el área de los carburos de molibdeno. Sin embargo, al realizar la misma variación con el carburo de vanadio, el área disminuyó significativamente. Adicionalmente, Kwon et al. [95] variaron este parámetro de 1 a 3 K/min y no obtuvieron diferencias significativas en las propiedades de los carburos de vanadio, difiriendo en lo reportado por el trabajo anterior.

Wang y colaboradores [12] sintetizaron  $\eta$ - $\text{MoC}_{1-x}$  (fcc) y  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  (hcp) máxicos y soportados sobre  $\text{SiO}_2$ , empleando una mezcla de carburación de  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$  en una serie de experimentos en los que se varió la rampa de calentamiento de dos maneras diferentes. Para el método de TPR, la velocidad de calentamiento fue de 10 K/min desde temperatura ambiente hasta 623 K y 1 K/min desde 623 K hasta la temperatura final de 923 K; para el método de calentamiento rápido (RH), la velocidad fue de 10 K/min desde temperatura ambiente hasta la temperatura final (923 K). Al realizar la carburación directa del  $\text{MoO}_3$ , se produjo  $\eta$ - $\text{MoC}_{1-x}$  o  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  con un exceso de carbono, al realizar un post-tratamiento con hidrógeno se generó una transformación de fase hacia el  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  (hcp). Los investigadores explican que en el proceso de síntesis, la fuente de carbón ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) se descompuso y el carbono activo pudo insertarse en la red cristalina del trióxido de molibdeno. Cuando se produjo el carbono atómico en las primeras etapas de síntesis a menores temperaturas, la carburación tuvo lugar. Al mismo tiempo, una pequeña cantidad de moléculas de hidrocarburo pudieron haberse depositado en la superficie de las muestras, formando carbón polimérico con una disminución en el contenido de hidrógeno. Adicionalmente, según los resultados obtenidos, presumen que la función del hidrógeno en el proceso de transformación de fases fue la siguiente; a la temperatura final de 923 K, el carbón polimérico depositado puede ser convertido en



hidrocarburo gaseoso por hidrogenación, lo cual haría posible para los átomos de oxígeno remanentes, salir de la red cristalina como moléculas de H<sub>2</sub>O.

En el desarrollo de nuevos métodos de preparación de los carburos metálicos, Monteverdi y colaboradores [15], investigaron las propiedades del MoCl<sub>5</sub> como precursor de los carburos de molibdeno, debido a que esta especie puede ser reducida a temperaturas notablemente más bajas (723 K) que el trióxido de molibdeno (923 K), el cuál es el precursor usado comúnmente para la síntesis del Mo<sub>2</sub>C. Además, el MoCl<sub>5</sub> no contiene átomos de oxígeno, los cuáles son frecuentemente encontrados formando especies residuales oxídicas en el material final, cuando se utiliza el trióxido como precursor. La carburación del MoCl<sub>5</sub> se llevó a cabo a través de tres rutas diferentes de síntesis: i. Carburación-reducción del MoCl<sub>5</sub> empleando una corriente de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>; ii. Reducción del precursor con hidrógeno para la generación de la especie metálica Mo<sup>0</sup> y posterior carburación con una corriente de CH<sub>4</sub>/Ar; iii. Carburación del MoCl<sub>5</sub> soportado en lignita mediante calentamiento en una corriente de hidrógeno. Todos los catalizadores mostraron una alta actividad inicial en la reacción de hidrogenación de propeno, pero su estabilidad es fuertemente afectada por la naturaleza y condiciones preparación. Se atribuyó la desactivación de los catalizadores a la formación de especies carbonáceas sobre los carburos inestables presentes en la superficie que tendieron a la sinterización. Por otro lado, el catalizador más estable fue el que se sintetizó a la mayor temperatura (923 K). Los autores explican que esto pudo deberse a una alta dispersión sobre el soporte y un alto grado de carburación del molibdeno. Una vez desactivados, los catalizadores fueron sometidos a una corriente de H<sub>2</sub> a 723 y 873 K y reutilizados. Los resultados mostraron que no solo recuperaron su actividad inicial, sino que además se produjo un incremento en la actividad catalítica por un período de tiempo mayor que el de los catalizadores frescos.

Un estudio de las propiedades catalíticas de los carburos y nitruros tanto máxicos como soportados, de los metales de transición Ni, Co y Mo para la hidrosulfuración de tiofeno y dibenzotiofeno (DBT) fue realizado por Santillán-Vallejo y colaboradores [25]. Las fases del carburo de (Ni,Co)-Mo y el correspondiente nitruro, mostraron una actividad catalítica mayor que el sulfuro de NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tradicional. La síntesis de los carburos soportados de NiMo y CoMo, se llevaron a cabo por amonólisis y subsecuente carburación de las fases metálicas. El análisis realizado a los carburos de Ni-Mo y Co-Mo por DRX, mostró una separación de fases, identificándose al  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C y NiC, siendo esta separación consecuencia de las distintas



temperaturas de formación de las fases carburadas. Quedando constituido el catalizador por las fases mixtas carburadas de CoMo y NiMo y las fases sencillas de carburo de Ni, Mo y Co. Sin embargo, debe acotarse que es complicado diferenciar, empleando DRX, entre el carburo de Ni y el elemento metálico. Las propiedades catalíticas de estos sistemas, fueron mejores para la serie del carburo de NiMo con una relación atómica igual a 0,5, en comparación al catalizador de NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mostrando una importante actividad para las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, siendo más selectivo hacia la formación de *n*-butano y olefinas en la HDS de tiofeno. También fue observada la selectividad hacia la formación de bifenilo a partir de la desulfuración directa del DBT, aunque se formaron pequeñas cantidades de productos como el ciclo-hexilbenceno y el biciclohexil.

Como se ha mencionado, el carburo de molibdeno es un potencial candidato para llevar a cabo tratamientos de HDS más profundos [2]. Los primeros estudios de HDS con estos materiales, mostraron que podían exhibir actividades similares e incluso más altas que los sulfuros de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Co(Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, la mayoría de estos trabajos fueron realizados con moléculas modelo de bajo peso molecular, como el tiofeno y en presencia de altos contenidos de azufre, dominando la mayor parte del tiempo la sulfuración de la fase carburada. Estos dos parámetros tuvieron que ser reevaluados, utilizando compuestos más pesados como el dibenzotiofeno (DBT) o el 4,6-dimetildibenzotiofeno que se asemejan más a las moléculas refractarias contenidas en las fracciones tratadas.

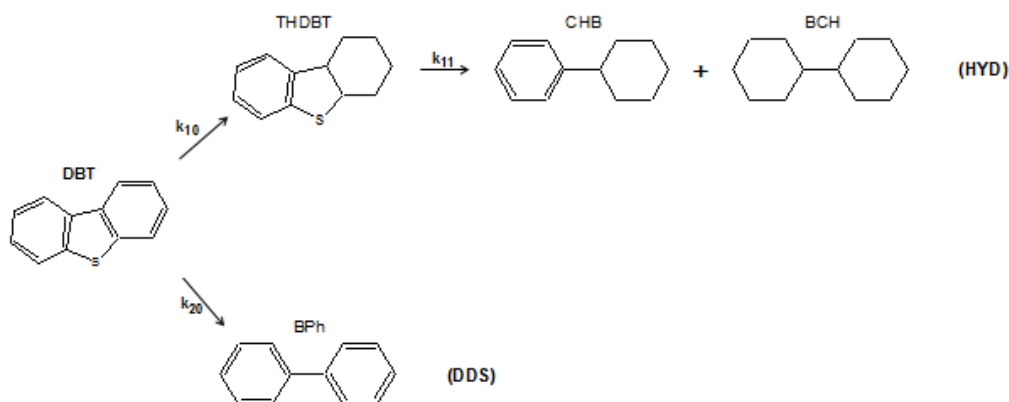
El carburo de molibdeno también ha sido considerado como una interesante fase activa en otras reacciones de hidrot ratamiento. En el año 2001, Da Costa et al. [96], estudiaron la hidrogenación de tetralina empleando carburos de molibdeno sobre alúmina. La actividad catalítica fue similar en presencia y ausencia de 200 ppm de azufre. No fueron observadas estructuras laminares de sulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>) en el soporte catalítico, al utilizar la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM). Esto sugiere, que el carburo de molibdeno se mantuvo estable y tolerante al azufre durante la hidrogenación de tetralina en presencia de bajos niveles de H<sub>2</sub>S. Posteriormente, Szymanska et al. [6], estudiaron la HDN de carbazol utilizando Mo<sub>2</sub>C másico en presencia de 50 ppm de azufre. Tampoco encontraron láminas de MoS<sub>2</sub> en el catalizador, luego de realizar el ensayo.

Por otro lado, la alúmina ha sido el soporte comercial utilizado frecuentemente en hidrot ratamiento catalítico. Sin embargo, la sulfuración completa del precursor oxidado es



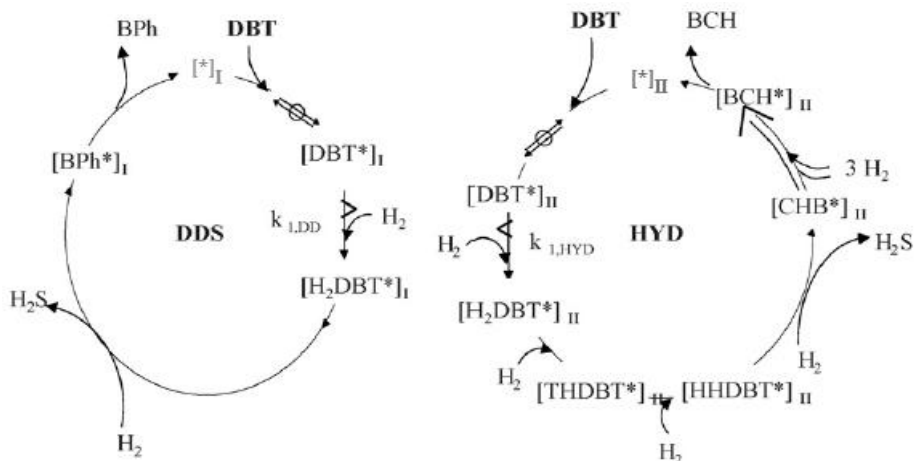
difícil de completar, debido a la interacción alúmina-óxido-precursor [97,98]. Al sustituir la alúmina por carbón, que es un material más inerte durante los pasos de impregnación, podrían esperarse resultados más prometedores. En este sentido, se ha mostrado que la actividad del sulfuro de molibdeno para la HDS de tiofeno incrementa al variar el soporte, en el siguiente orden: sulfuro-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < sulfuro-Mo/SiO<sub>2</sub> < sulfuro-Mo/C [99,100]. Esta tendencia también ha sido observada con el sulfuro de renio [100], tungsteno [99] y Ni(Co)Mo [101-103]. Adicionalmente, el uso de carbón como soporte podría simplificar drásticamente la síntesis de los carburos de metales de transición, debido a que la carburación podría ser llevada a cabo con hidrógeno puro, formándose el agente carburizante por la reacción entre el soporte (carbón) y la corriente gaseosa. Tal protocolo evita la formación del carbón polimérico en la superficie del Mo<sub>2</sub>C. Contrariamente, el método clásico de síntesis de carburos que se basa en una reacción a temperatura programada (TPR) entre un óxido precursor y una mezcla de hidrógeno y carbono contenido en una fuente gaseosa como el CH<sub>4</sub> o el C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, genera una contaminación de carbón polimérico en la superficie del carburo del metal de transición formado.

Basados en estas ideas, Hynaux y colaboradores [2] sintetizaron carburo de molibdeno soportado sobre negro de humo mesoporoso (CBC), el cuál fue sintetizado según la patente de Schmitt et al. [104]. La optimización de la dispersión del carburo de molibdeno en el soporte, fue llevada a cabo siguiendo diferentes vías: funcionalizando el CBC con ácido nítrico o disminuyendo el pH de la solución impregnada. En el primer caso se tiene que estos tratamientos de oxidación generan sitios de “anclaje” en la superficie del carbón en forma de grupos oxigenados superficiales. En el segundo caso, el soporte es cargado positivamente en su superficie, debido a la disminución del pH (<PZC) y la interacción con el anión metálico precursor se ve siempre favorecida. Adicionalmente, se realizaron estudios de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT), los cuáles mostraron que la actividad se incrementó cuando la dispersión mejoró por el pretratamiento de oxidación con HNO<sub>3</sub>. También reportaron que el mecanismo de HDS de DBT, se llevó a cabo en todos los catalizadores siguiendo las rutas paralelas de hidrogenación (HYD) y desulfurización directa (DDS), la cual estuvo favorecida en todos los sistemas estudiados. Los pasos globales del mecanismo de reacción pueden apreciarse en la Figura 22.



**Figura 22.** Pasos globales de reacción en la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno (DBT). DBT: dibenzotiofeno, THDBT: tetrahidrodibenzotiofeno, BPh: bifenil, CHB: ciclohexilbenceno, BCH: biciclohexil.  $k_{10}$ ,  $k_{11}$  y  $k_{20}$ : constantes globales de velocidad [2].

Adicionalmente, realizaron un estudio cinético de todos los catalizadores sintetizados, considerando dos sitios activos diferentes  $[L]_1$  y  $[L]_2$ , para las rutas de desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HYD) (Figura 23), encontrando en todos los casos un comportamiento de primer orden con respecto a la desaparición de DBT.



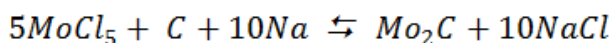
**Figura 23.** Ciclos catalíticos correspondiente a las rutas de DDS y HYD propuestas durante de HDS de dibenzotiofeno con los catalizadores estudiados. DBT: dibenzotiofeno, THDBT: tetrahidrodibenzotiofeno, BPh: bifenil, CHB: ciclohexilbenceno, BCH: biciclohexil. El símbolo (\*) indica que las especies están adsorbidas en los sitios I y II. Las flechas  $\rightleftharpoons$  indican cuasi-equilibrio [2].

En cuanto a la formación de nanoestructuras de  $Mo_2C$ , se tiene que estas han sido sintetizadas por diferentes métodos. La descomposición del precursor  $Mo(CO)_6$  bajo una

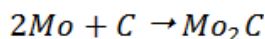
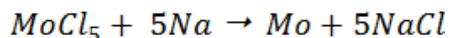




corriente de argón ha generado el Mo<sub>2</sub>C nanoestructurado [105]. Liang *et al.* [106], también sintetizaron esta especie por reducción carbotérmica con hidrógeno a 700-800°C. Bokhonove *et al.* [107], prepararon nanopartículas de Mo<sub>2</sub>C encapsuladas por mezclas mecánicamente activadas de carbón amorfo con molibdeno a una temperatura de 860 °C. Qian *et al.* [108] sintetizaron cristales de Mo<sub>2</sub>C vía correducción de sodio con MoCl<sub>5</sub> y CBr<sub>4</sub> a 350 °C, utilizando benceno como solvente. Basados en estas ideas, Yang y colaboradores [109] han propuesto una sencilla ruta para la síntesis de nanocristales de Mo<sub>2</sub>C a 500 °C, por reducción del pentacloruro de molibdeno con carbono, sea este grafitico o como nanotubo, en un medio con sodio metálico. La reacción se llevó a cabo en un autoclave y fue descrita de la siguiente manera:



Los autores consideran que el carburo podría formarse por la reacción directa del Mo con el C, debido a que durante la reacción se redujo el MoCl<sub>5</sub> por efecto del sodio para producir Mo. Esto fue confirmado por los análisis de DRX realizados a la muestra. Suponen que las nuevas partículas de Mo formadas, fueron tan activas que reaccionaron directamente con el carbono, para formar el Mo<sub>2</sub>C a la temperatura de reacción empleada. El posible proceso de formación, fue expresado a través de las siguientes ecuaciones:



Explican estos investigadores que de acuerdo con los cálculos de energía libre, esta ruta de síntesis es termodinámicamente espontánea y altamente exotérmica. Durante el proceso de reacción una gran cantidad de calor fue generado, resultando en una alta temperatura local que favoreció la cristalización del Mo<sub>2</sub>C.

Ahora bien, se ha encontrado en la literatura, que ciertos carburos se generan durante la producción de nanotubos metálicos, por ello Díaz y colaboradores [29], decidieron estudiar la posibilidad de formar nanoestructuras (nanotubos, nanofibras y nanopartículas) desde una fase sólida a partir de carburo de molibdeno, generado por mecanosíntesis, y cortos períodos de calentamiento (800 °C por 15 min, en atmósfera de Ar), obteniendo como resultado una pequeña fracción de nanotubos y nanofibras, pero sin utilizar el método de deposición de vapor, nucleación y crecimiento de las nanoestructuras.





Bönnemann y colaboradores [110] han empleado tetraalquilamonio hidrot riorganoboratos como agente reductor para crear coloides de metales de transición en fase orgánica, bajo condiciones suaves de reacción. Algunos de estos coloides metálicos se utilizaron posteriormente como fuente para sintetizar catalizadores heterogéneos, mostrando una alta dispersión sobre la superficie del soporte. Estos investigadores prepararon polvos de alta pureza, por tratamiento de las sales metálicas de los elementos pertenecientes a los grupos 6-12 y 14 de la tabla periódica, con hidrot riorganoboratos en solventes orgánicos, a temperaturas de reacción que pueden variar desde los  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta la temperatura de ebullición del solvente. Adicionalmente, modificaron el método de síntesis empleando THF como solvente y estabilizante, generando varios coloides que fueron utilizados como líquidos activos en reacciones de hidrogenación catalítica.

Siguiendo sus investigaciones, Bönnemann y colaboradores [76] modificaron el método de síntesis propuesto originalmente, para generara coloides de metales de transición estabilizados por solventes (THF y tioéteres) y surfactantes. Estos fueron preparados por reducción de los haluros metálicos correspondiente con  $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ . Organosoles mono- y bi-metálicos de los grupos 6-11 fueron estabilizados con haluros de tetraalquilamonio. Se ha reportado que la reducción de sales de metales de transición y óxidos utilizando hidrot riorganoboratos alquílicos, en un medio orgánico y en ausencia de estabilizantes genera nanopolvos amorfos. Sin embargo, por reducción de los aductos de éteres y tioéteres de los haluros de los metales de transición con  $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ , pueden obtenerse organosoles aislados de Ti, Zr, V, Nb y Mn cerivalentes. La reducción química de las sales de los metales de transición en presencia de surfactantes hidrófilos demostró ser un método sencillo para producir hidrosoles nanoestructurados mono- y bi-metálicos. Esta síntesis puede ser llevada a cabo en agua. Adicionalmente, nanopartículas mono- y bi-metálicas estabilizadas por surfactantes lipofílicos o hidrofílicos, fueron empleadas como precursores metálicos en la preparación de catalizadores heterogéneos efectivos para la hidrogenación y oxidación de sustratos orgánicos.



---

# CAPITULO III

---

## OBJETIVOS

---



## **Objetivo General**

Estudiar la síntesis, caracterización y reactividad en reacciones de hidrotratamiento catalítico de sistemas nanoestructurados de vanadio, vanadio-níquel y vanadio-molibdeno soportados.

## **Objetivos Específicos**

Preparar sólidos catalíticos nanoestructuradas de carburo de vanadio, vanadio-níquel y vanadio-molibdeno soportados, a partir de rutas no convencionales de síntesis en condiciones de baja severidad.

Caracterizar los sistemas mono- y bi-metálicos sintetizados, empleando Microscopía Electrónica de Transmisión, Difracción de Rayos-X, Área Específica, Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma Inductivamente Acoplado y Resonancia paramagnética Electrónica, entre otros.

Evaluar la reactividad de los sistemas sintetizados en reacciones de hidrosulfuración, hidrogenación e hidrosnitrogenación, tomando como referencia catalizadores empleados a nivel comercial.



---

# CAPITULO IV

---

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

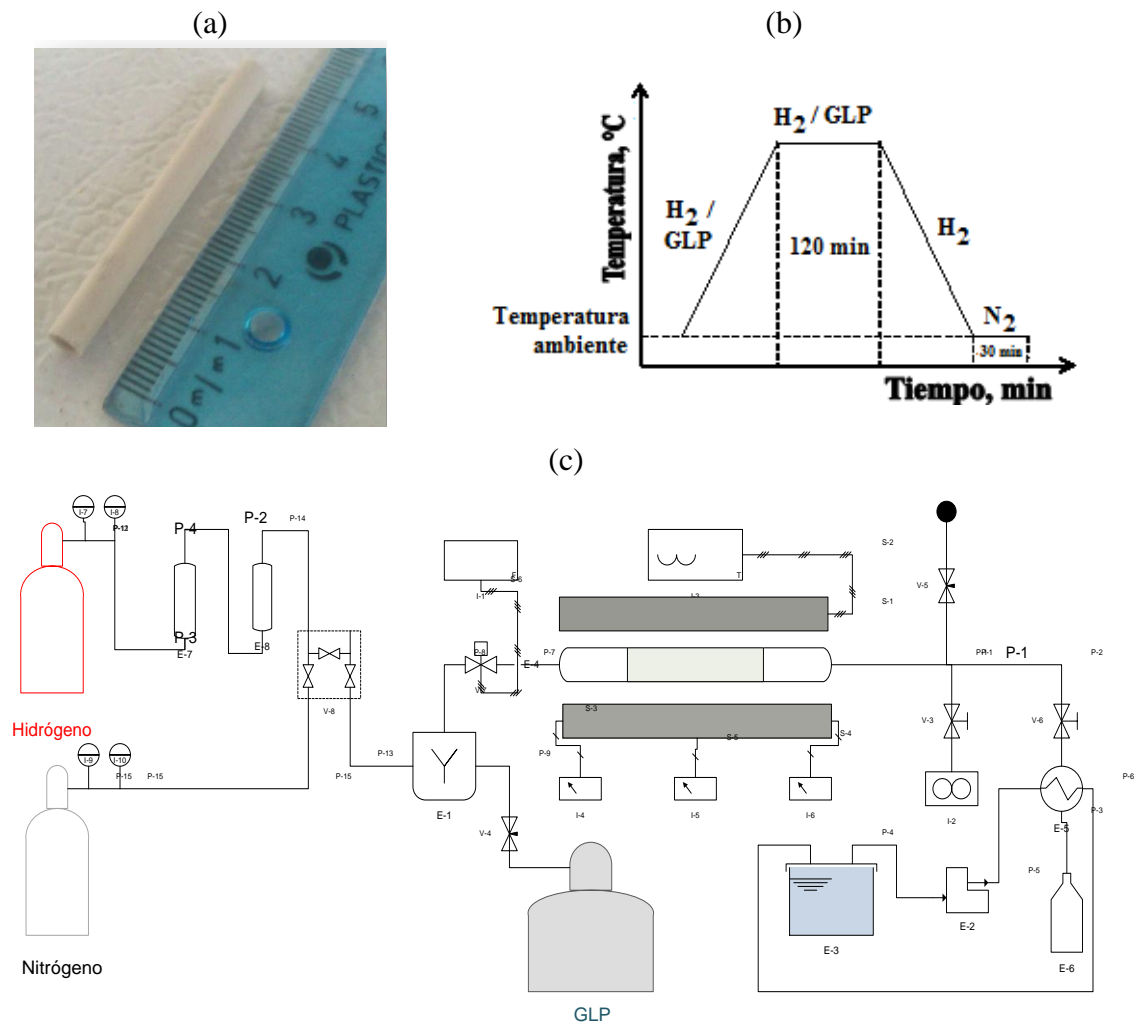


## **4.1 Síntesis de los sistemas másicos**

Se prepararon una serie de catalizadores másicos mono y bimetálicos, a fin de comparar las fases carburadas generadas empleando métodos tradicionales, con los nanoestructurados.

### **4.1.1 Catalizadores monometálicos**

Se sintetizaron carburos másicos de vanadio, níquel y molibdeno a partir del aducto cloruro de vanadio (III) tetrahidrofurano, ( $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ , Strem Chemicals), acetilacetonato de níquel (II) ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , Aldrich 95%) y cloruro de molibdeno (V), ( $\text{MoCl}_5$ , Aldrich 99,9%), respectivamente. Los precursores fueron utilizados sin purificación previa. Se tomaron dos gramos de cada una de las sales metálicas, se colocaron en un mortero y se agregaron unas gotas de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) hasta formar una mezcla sólida entre los precursores. Posteriormente, se rellenaron cilindros cerámicos de 5,0cm x 0,3mm (DI) (Figura 24-a) y se colocaron en un reactor tubular de “Mullite” (Porcelainite). Dicho reactor fue cargado adicionalmente con perlas de cerámica, las cuáles previnieron la formación de caminos preferenciales en el recorrido de los gases a través del reactor. Se utilizó una mezcla de hidrógeno y Gas Licuado de Petróleo (GLP), en una proporción de 9:1 y con un flujo de 60 ml/min, como fuente reductora y carburante, la cual se mantuvo durante toda la fase de calentamiento (Figura 24-b). La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min. Al alcanzar la temperatura deseada se dejó por 2 h, para luego comenzar a disminuir hasta alcanzar la temperatura ambiente pero solo con la circulación de hidrógeno en el sistema de reacción. Finalmente, se pasivó la muestra con una corriente de nitrógeno (>99% pureza, flujo 60 ml/min) por 30 minutos (Figura 24-b). En la Figura 24-c se muestra el diagrama del equipo de síntesis. Se realizó un barrido de temperaturas con el fin de evaluar la evolución de las fases cristalinas durante el proceso de síntesis, obteniendo la temperatura a la cual se sintetizaron los carburos bimetálicos. Para los compuestos de níquel, se estudiaron los sistemas generados a 250 °C, 400 °C y 600 °C. Tanto los sólidos de vanadio como los de molibdeno se sintetizaron a 400 °C, 600 °C y 800 °C.



**Figura 24.** (a) Cilindros cerámicos en los que colocó la mezcla sólida con los precursores metálicos (b) Pasos a seguir en la síntesis de carburos metálicos y (c) Diagrama del equipo de síntesis.

#### 4.1.2 Catalizadores bimetalícos.

Se emplearon tanto los precursores como las condiciones y el equipo de reacción descrito en la síntesis de los carburos monometálicos para sintetizar los sistemas correspondientes a níquel-vanadio (NiV) y vanadio-molibdeno (VMo). Se varió la relación de las especies metálicas de la siguiente manera:

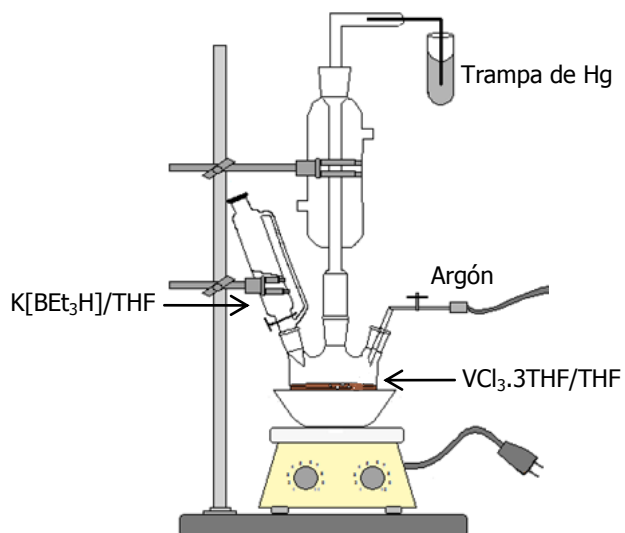
**Tabla 5.** Síntesis de los sistemas másicos bimetálicos NiV y VMo.

NiV		VMo	
Ni %p/p	V %p/p	V %p/p	Mo %p/p
0	100	0	100
25	75	25	75
50	50	50	50
75	25	75	25
100	0	100	0

## 4.2 Síntesis de los sistemas soportados

### 4.2.1 Nanopartículas de vanadio soportadas sobre carbón

El sólido catalítico fue sintetizado por reducción del aducto de vanadio  $VCl_3 \cdot 3THF$  empleando como agente reductor trietilborohidruro de potasio ( $K[BEt_3H]$ , Sigma-Aldrich, 1,0 M en THF) y tetrahidrofurano (THF) como solvente y estabilizante a fin de formar las nanopartículas [76,93], utilizando el siguiente montaje:

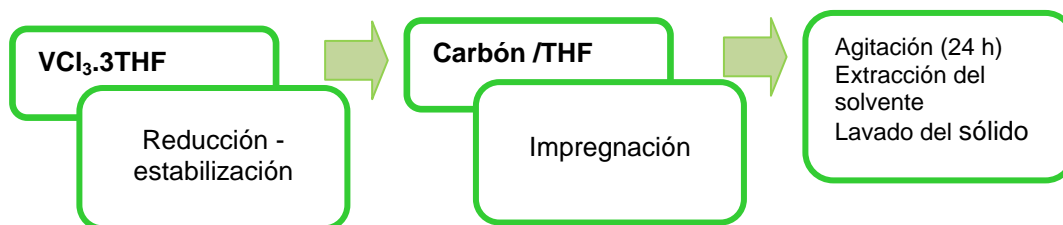


**Figura 25.** Montaje de reacción para la síntesis de los catalizadores soportados.

Tanto el aducto de vanadio como el agente reductor fueron utilizados sin purificación previa. Sin embargo el THF se secó destilándolo en una columna fraccionada para eliminar, en un primer paso, el aditivo inhibidor de peróxido. Posteriormente, se reflujo por unas 12 h en pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) para finalmente ser reflujo sobre alambres de sodio, utilizando benzofenona como indicador.

Una vez formadas las nanopartículas metálicas, estas fueron estabilizadas sobre diferentes carbones activados. El carbón activado de la casa Riedel de Haën (pureza 99,8%, lote 6024), se activó calentando a 300 °C por 72h en vacío. Por su parte, el carbón Norit se empleó con y sin activación. La activación del carbón Norit se realizó pasándose una corriente de ozono ( $12 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) por 30 minutos en agitación continua y a  $\text{pH}=7$ . Posteriormente, se filtró y secó a 50°C por 12 h. Se emplearán los siguientes acrónimos: V/C, V/Cnorit y V/Cnorit- $O_3$ , para designar a los sistemas, vanadio soportado sobre carbón Riedel de Haën, vanadio soportado sobre carbón Norit y vanadio soportado sobre carbón Norit tratado con ozono, respectivamente.

Finalmente, se procedió a filtrar la solución, lavar el sólido obtenido y secarlo. Todos los sistemas fueron sintetizados bajo atmósfera de argón, empleando las técnicas Schlenk [111]. En la siguiente figura se esquematiza la ruta de síntesis empleada:



**Figura 26.** Esquema de síntesis de los sistemas monometálicos V/C, V/Cnorit y V/Cnorit- $O_3$ .





#### **4.2.2 Nanopartículas de vanadio soportadas sobre $\gamma$ -alúmina, titanía y sílice**

Se utilizaron los soportes,  $\gamma$ -alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CK-300, Rhone-Poulenc), titanía (TiO<sub>2</sub>, Merck >99% de anatasa) y sílice (SiO<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich, 99,99%). La  $\gamma$ -alúmina, fue sometida a molienda en un mortero, para luego ser tamizada entre 30 y 60 mesh, finalmente fue calcinada a 500 °C por 5 h. En el caso de la titanía y la sílice, estos se calentaron a 350 °C por 5 h antes de realizar la impregnación. Posteriormente, los soportes fueron impregnados con polivinilalcohol (PVA, 98-99%) en una relación de 2% en masa. Para ello, el polivinilalcohol se disolvió en la menor cantidad de agua manteniendo un pH neutro y realizando la impregnación en un rotavaporador hasta sequedad. En último lugar, el sólido obtenido se secó por 6 h a 150 °C. Una vez obtenidos los sistemas soporte-PVA, se realizó la impregnación del sólido con la solución de vanadio, anteriormente descrita. Finalmente, se procedió a calcinar los sólidos obtenidos por 5 h a 350 °C bajo una atmósfera enriquecida con nitrógeno. Es importante señalar que se empleara la codificación: V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA, V/TiO<sub>2</sub>-PVA y V/SiO<sub>2</sub>-PVA para designar los sistemas sintetizados.

#### **4.2.3 Nanopartículas de níquel-vanadio soportadas sobre carbón**

Se utilizaron las sales Ni(acac)<sub>2</sub> y VCl<sub>3</sub>.3THF como precursores. Se incorporaron los promotores metálicos de tres maneras diferentes: i. Ambas sales se incorporaron de manera simultánea, ii. Se agregó la sal de vanadio y luego la de níquel, disueltas en THF y iii. La sal de níquel se añadió en un primer paso y luego se incorporó la de vanadio, ambas sales disueltas en THF. Esto se realizó según el procedimiento previamente descrito en la formación de los sistemas monometálicos nanoestructurados sobre carbón. La proporción de vanadio se mantuvo fija al sintetizar todos los sistemas, pero se varió el porcentaje de níquel desde 0,25 hasta 1,00 % en peso. En la Tabla 6 se encuentran especificadas las concentraciones de cada una de las especies involucradas en la reacción:



**Tabla 6.** Síntesis de los sistemas bimetálicos NiV/C.

Sistema	Incorporación de los metales	V %p/p	Ni % p/p	Masa del soporte (g)
1			0,25	
2	Simultánea	1,00	0,50	5,00
3			0,75	
4			1,00	
5			0,25	
6	V-Ni	1,00	0,50	5,00
7			0,75	
8			1,00	
9			0,25	
10	Ni-V	1,00	0,50	5,00
11			0,75	
12			1,00	

#### 4.2.4 Nanopartículas de vanadio-molibdeno soportadas sobre carbón

La preparación de los sólidos bimetálicos fue realizada por reducciones simultáneas y sucesivas de las sales de los metales de transición. Se empleó como fuente de molibdeno el  $\text{MoCl}_5$ . De igual manera, se realizaron variaciones en las relaciones metálicas de los precursores, pero en este caso el % p/p del molibdeno se mantuvo constante e igual a 1,00, mientras que el % p/p de vanadio fue el que se varió desde 0,25 hasta 1,00. En la Tabla 7 se muestran las diferentes relaciones metálicas de los sistemas sintetizados.



**Tabla 7.** Síntesis de los sistemas bimetálicos VMo/C.

Sistema	Incorporación de los metales	Mo %p/p	V % p/p	Masa del soporte (g)
13			0,25	
14	Simultánea	1,00	0,50	5,00
15			0,75	
16			1,00	
17			0,25	
18	Mo-V	1,00	0,50	5,00
19			0,75	
20			1,00	
21			0,25	
22	V-Mo	1,00	0,50	5,00
23			0,75	
24			1,00	

### 4.3 Caracterización de los sólidos catalíticos

Según la metodología propuesta, se sintetizaron los sólidos catalíticos conformados por los sistemas mono y bimetálicos, tanto máscicos como soportados. Estos sistemas fueron caracterizados por las siguientes técnicas:

- **Análisis elemental**

El análisis elemental de las especies monometálicas se realizó por Espectroscopía de Absorción Atómica con Llama (FAAS, por sus siglas en inglés), en un equipo GBC modelo AVANTA, mientras que el contenido metálico de los sistemas bimetálicos se cuantificó utilizando Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma (ICP-OES), empleando un equipo Perkin Elmer Optima 3000 con las siguientes condiciones de operación:



Medida:	Altura de pico (intensidad)
Flujo de plasma:	15 l/min
Flujo de gas auxiliar (Ar):	0,5 l/min
Flujo del nebulizador:	0,8 l/min
Potencia de radiofrecuencia:	1400 Watts
Altura de visualización:	5 mm
Velocidad de la bomba:	1,5 ml/min
Líneas:	V = 310,230 nm
	Ni = 231,604 nm
	Mo = 202,031 nm

- **Difracción de Rayos-X (DR-X)**

La identificación de fases y análisis del tamaño de cristal de los sistemas sintetizados se realizaron por Difracción de Rayos-X, empleando un difractómetro Bruker D-8, con una fuente de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Las fases cristalinas fueron identificadas por comparación de los difractogramas obtenidos para cada sistema, con respecto a la base de datos para compuestos estándar (JCPDF).

- **Microscopia Electrónica de Transmisión**

Se realizaron análisis empleando Microscopia Electrónica de Transmisión, en un equipo Phillips CM30, a fin de obtener imágenes de campo claro, campo oscuro y patrones de difracción de electrones. Las muestras fueron tratadas por la técnica de suspensión húmeda, empleando una solución etanol-agua al 40% para formar la suspensión.

- **Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés)**

Los catalizadores másicos monometálicos fueron estudiados en un equipo Phillips (XL 30) con detectores acoplados de electrones secundarios, electrones retrodispersados y



espectroscopía por difracción de electrones retrodispersados. Adicionalmente, se seleccionó un grupo de catalizadores bimetalicos soportados que fueron analizados en un FEI Quanta 200 acoplado con un analizador de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDX). Las muestras fueron tratadas tanto por suspensión húmeda como seca.

- **Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés)**

Se utilizó esta técnica para determinar la composición y el estado electrónico de la superficie de las muestras. Para ello se utilizó un equipo VG Escalab 220i, el cual consta de una fuente de  $MgK\alpha$  (1253,6eV), empleando una potencia de 400 vatios. Se tomó como referencia la señal del C1s.

- **Resonancia Paramagnética de Electrones (RPE)**

Los análisis se realizaron en un Espectrómetro BRUKER EMX. La potencia de microonda y modulación del campo, fueron ajustadas para evitar los efectos de saturación en el espectro, para ello se trabajó bajo las siguientes condiciones: temperatura ambiente, frecuencia de modulación de 100 kHz, amplitud de modulación 1,00 Gauss y potencia de microondas de 0,503 mW.

- **Análisis termogravimétrico**

A los sistemas V/ $Al_2O_3$ -PVA, V/ $TiO_2$ -PVA y V/ $SiO_2$ -PVA se les realizó un estudio termogravimétrico con un equipo Marca TA Instruments, modelo STG2960, empleando las siguientes condiciones de operación:

Flujo de aire:	60 ml/min
Intervalo de temperatura:	0-1000 °C
Velocidad de calentamiento:	10 °C/min



- **Área específica**

El área específica se determinó por adsorción de nitrógeno utilizando el método BET y fue llevado a cabo en un equipo Micromeritics ASAP 2010C.

#### 4.4 Actividad catalítica

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor en flujo continuo, las muestras (0,3 g de catalizador) fueron presulfuradas in situ por 2 horas, a 350 °C y presión atmosférica (Figura 27). Los ensayos catalíticos se realizaron de manera consecutiva, sometiendo al catalizador a procesos continuos de reacción y sulfuración. Como referencia, se utilizó el catalizador comercial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TK-545 de la casa Haldor-Topsoe. Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases HP6890, con una columna Supelco, SPB<sup>TM</sup>-5, fused sílica column, 24032 (15 m x 0,25 mm x 0,25 μm) y un detector FID. Las condiciones de operación para cada reacción, se muestran en la tabla 8.

**Tabla 8.** Condiciones de reacción en las pruebas catalíticas.

	<b>Sulfuración</b>	<b>HDS</b>	<b>HYD</b>	<b>HDN</b>
<b>Alimentación</b>	CS <sub>2</sub>	Tiofeno	Tolueno	Piridina
<b>Concentración (%p/p)</b>	15	10	30	10
<b>Temperatura (°C)</b>	350	210	200	230
<b>Presión (atm)</b>	1	13	30	13
<b>F<sub>Alimentación</sub> (ml/min)</b>	0,04	0,75	0,75	0,75
<b>F<sub>H2</sub> (ml/min)</b>	60	45	45	45

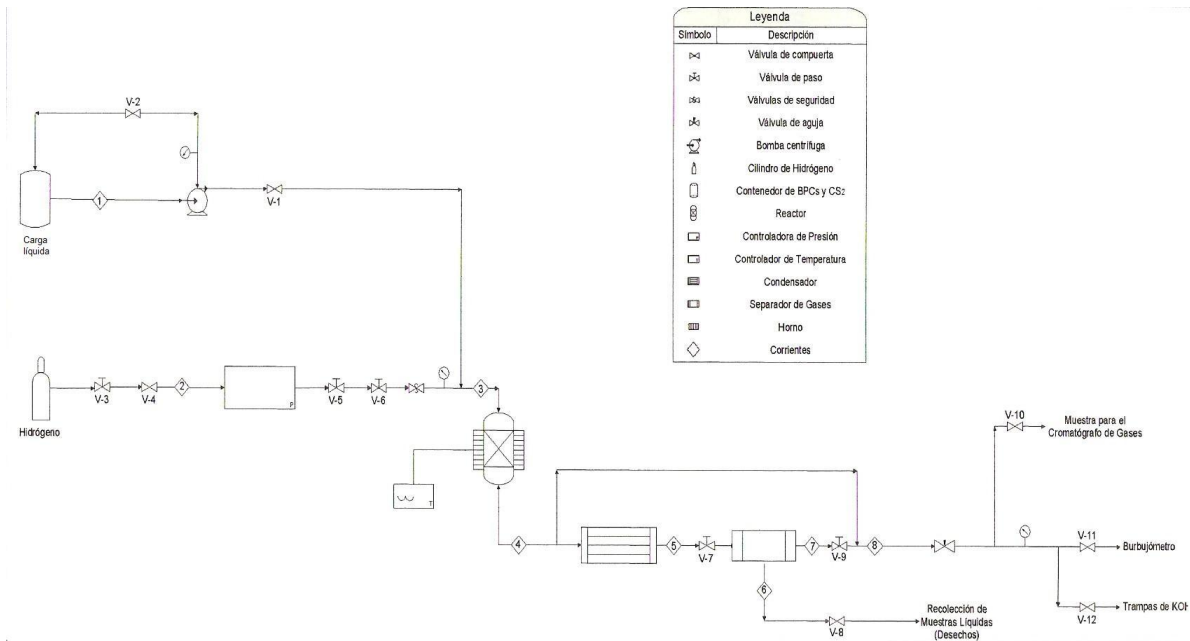


Figura 27. Diagrama del equipo de reacción catalítica empleado.



---

# CAPITULO V

---

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---





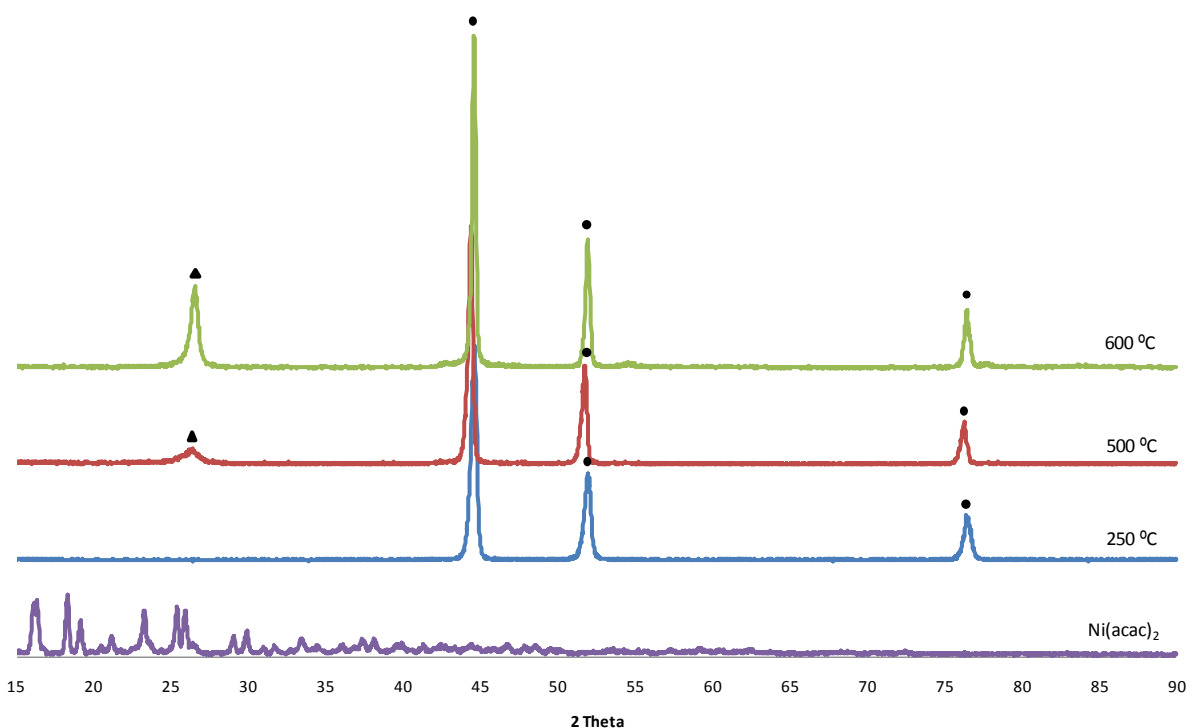
---

# Catalizadores músicos

---

## 5.1 Síntesis y caracterización

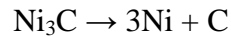
Con el objeto de determinar la composición de las fases y la estructura cristalina de los sólidos sintetizados, se llevaron a cabo estudios de difracción de rayos-X. Los patrones obtenidos por DRX de los sólidos sintetizados entre 250-600°C, utilizando Ni(acac)<sub>2</sub> como precursor, se muestran en la Figura 28:



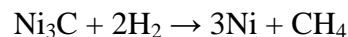
**Figura 28.** Patrones de difracción en la carburación de Ni(acac)<sub>2</sub> a diferentes temperaturas. ▲ Carbón gráfico ● Níquel metálico

En todos los sistemas, puede observarse que el precursor ha reaccionado completamente. A 250 °C no se observa la formación de carbón y se muestra un ligero corrimiento a mayores valores de  $2\theta$  de las señales obtenidas, al compararlo con los difractogramas generados a mayores temperaturas. Lo que sugiere la formación del carburo del níquel NiC (JCPDS 140020) a bajas temperaturas pero de níquel metálico (JCPDS 040850) a partir, por lo menos, de 500 °C. Investigaciones realizadas por Galway [112] han demostrado, que al reducir níquel metálico entre 170 y 250 °C, en presencia de especies carbonadas, como el monóxido de carbono o metano, los átomos de carbón difunden en el

interior de la red cristalina del metal y se genera el carburo,  $\text{Ni}_3\text{C}$ . Al calentar el carburo de níquel por encima de los  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , ocurriría la descomposición de acuerdo a la reacción [113]:

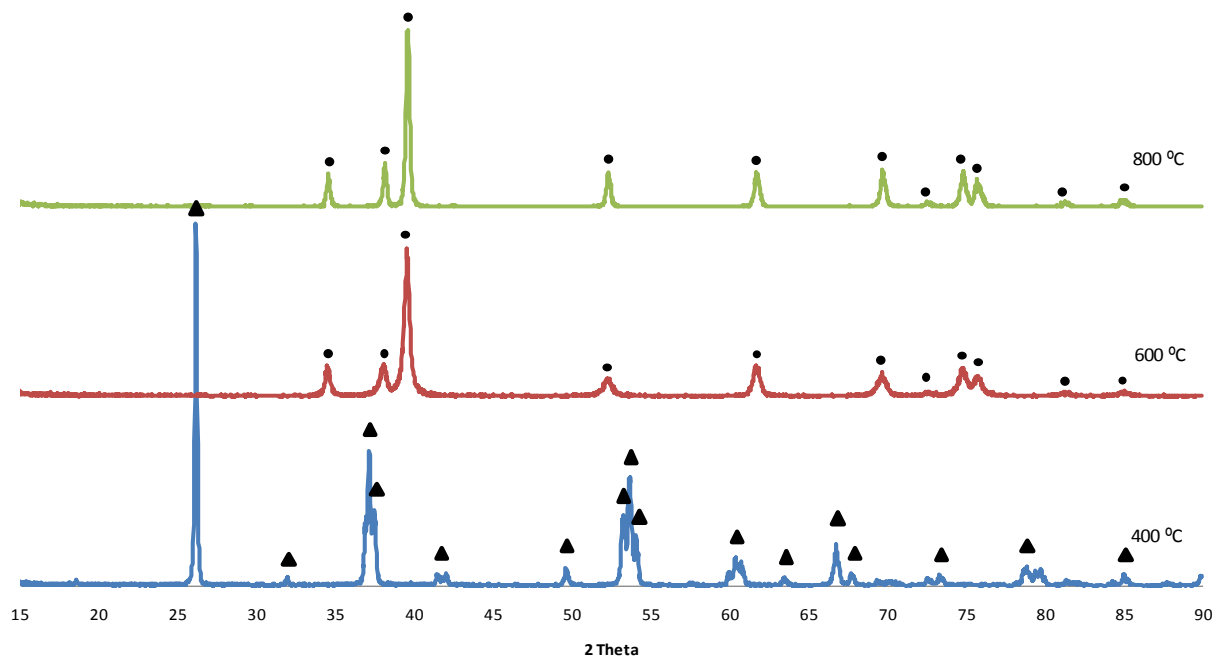


Según los autores, esto ocurre por la generación de una reacción autocatalítica, después de un período de inducción durante el cual se forman los centros de reacción. Nagakura [114] (tomado de [112]) ha confirmado que la descomposición ocurre a altas temperaturas y también ha mostrado que la reacción de hidrogenación:



reportada por Bahr y Bahr [115] (tomado de [112]) es lenta comparada con la reacción de deposición de carbón, por encima de los  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Por otro lado, al ser calentado el pentacloruro de molibdeno en la corriente carburante a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , puede observarse como se promueve la formación del óxido de molibdeno (IV),  $\text{MoO}_2$  (JCPDS 050452), pero cuando se calienta por encima de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , solo se obtiene la fase hexagonal empacada de  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  (Figura 29).

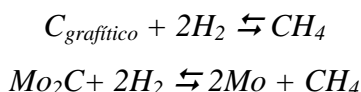


**Figura 29.** Patrones de difracción en la carburación de  $\text{MoCl}_5$  a diferentes temperaturas.

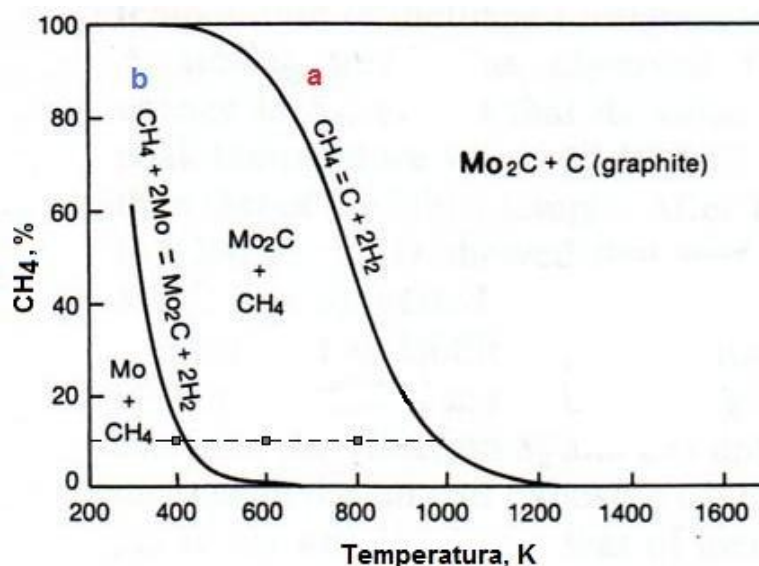
▲  $\text{MoO}_2$  ●  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ .

Es importante mencionar que el precursor es muy sensible a la humedad y forma una solución coloreada al ser expuesto al aire y a la presencia de compuestos oxigenados [116]. Al tener pequeñas cantidades de oxígeno se promoverá la formación de los oxi e hidroxí cloruros penta y hexavalentes. La formación de las fases metálicas obtenidas concuerda con lo reportado por Oyama y colaboradores [9], pero al partir del cloruro como precursor, se obtuvo una disminución de unos 100 °C en la obtención de la fase carburada de molibdeno.

En los difractogramas correspondientes a las fases carburadas, no se muestra la formación de carbón al incrementar la temperatura de síntesis. Lo que concuerda con las curvas de equilibrio mostradas en la Figura 30 que indican la relación de equilibrio entre las reacciones [8]:

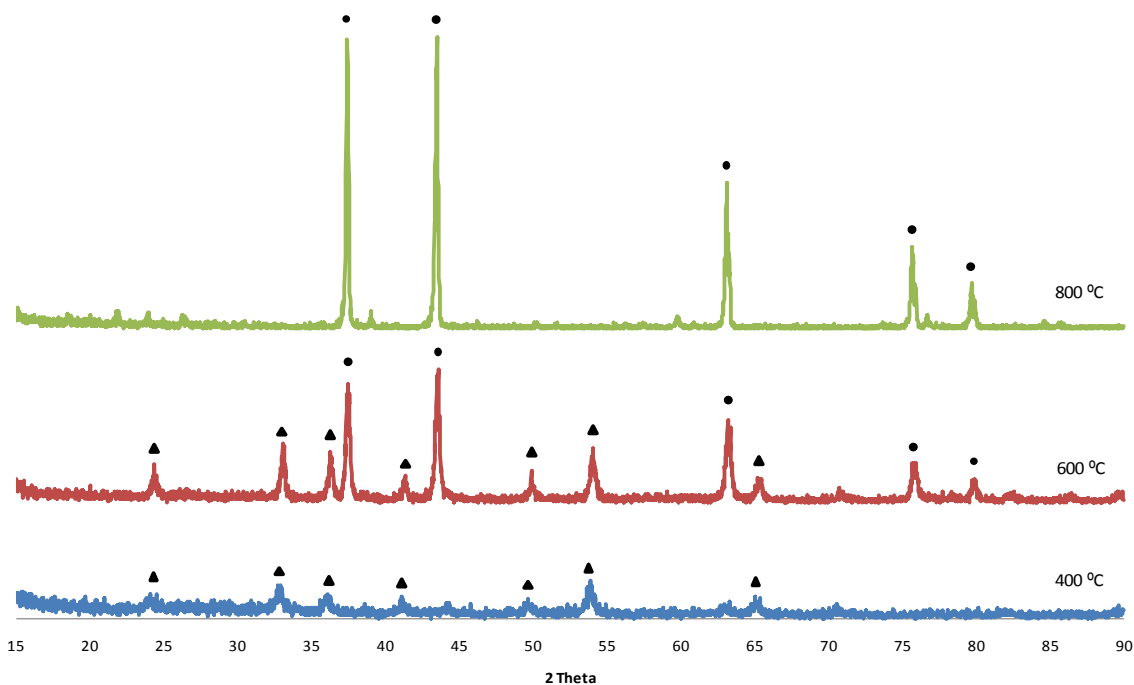


Al mantenerse en la región comprendida entre las curvas (a) y (b) es posible preparar el carburo sin promover la formación del carbón gráfico. Es interesante resaltar el hecho de que aunque las síntesis se llevaron a cabo utilizando Gas Licuado de Petróleo, el cual se encuentra constituido principalmente por butano y propano, los resultados obtenidos coinciden con los esperados al utilizar metano como agente carburante.



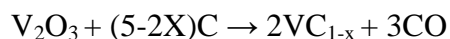
**Figura 30.** Relación de equilibrio a presión atmosférica entre las reacciones (a)  $C_{grafitico} + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$  y (b)  $Mo_2C + 2H_2 \rightleftharpoons 2Mo + CH_4$  [117].

Ahora bien, al observar los difractogramas obtenidos para los compuestos de vanadio, se obtiene que a menores temperaturas, se genera la especie oxidada de vanadio (III)  $V_2O_3$  (JCPDS 761043). Al aumentar la temperatura a 600 °C, se obtiene una serie de picos correspondientes tanto a las fases oxidadas como carburadas, indicando que algunos átomos de carbono comienzan a reemplazar a los átomos de oxígeno en el  $V_2O_3$ . La transformación completa a la fase carburada  $V_8C_7$  se logra al alcanzar los 800 °C (Figura 31), mostrando una disminución en la temperatura de formación del carburo de unos 300 °C en comparación con lo reportado en la bibliografía [21-23].



**Figura 31.** Patrones de difracción en la carburación de  $VC_{13.3}THF$  a diferentes temperaturas.  $\blacktriangle V_2O_3$   $\bullet V_8C_7$

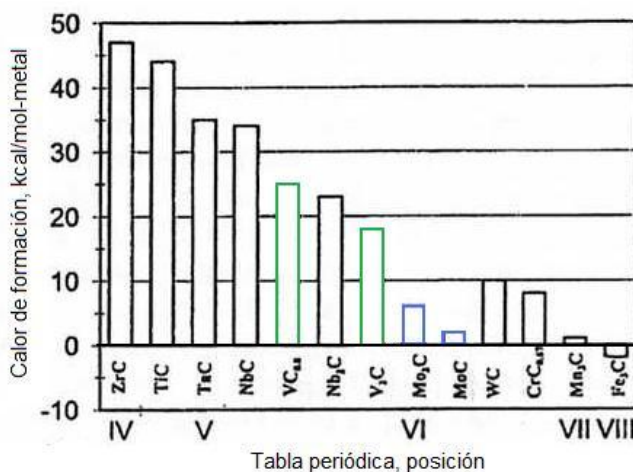
Zhao y colaboradores [21,23] proponen que la reacción de oxidación-reducción entre el  $V_2O_3$  y el carbón ocurre formando los intermediarios  $VC_{1-x}$  y  $CO$ , el primero de los cuáles no se observa en el difractograma mostrado en la Figura 31, según la siguiente ecuación:



Proponen además, que al aumentar la temperatura se obtiene un ordenamiento de los átomos de carbón generando la fase de  $V_8C_7$ , como lo muestra la ecuación:



Una vez analizados los resultados obtenidos al realizar el barrido de temperaturas de los diferentes precursores, puede observarse como el carburo de vanadio es el que se obtiene a una mayor temperatura, 800 °C, es por ello que se tomó este valor para sintetizar los sistemas bimetalicos. Este resultado concuerda con lo reportado por Furimsky [118], quien indica que el calor de formación de los carburos de los metales de transición, disminuye al avanzar del grupo 4 al grupo 8 en la tabla periódica (Figura 32).



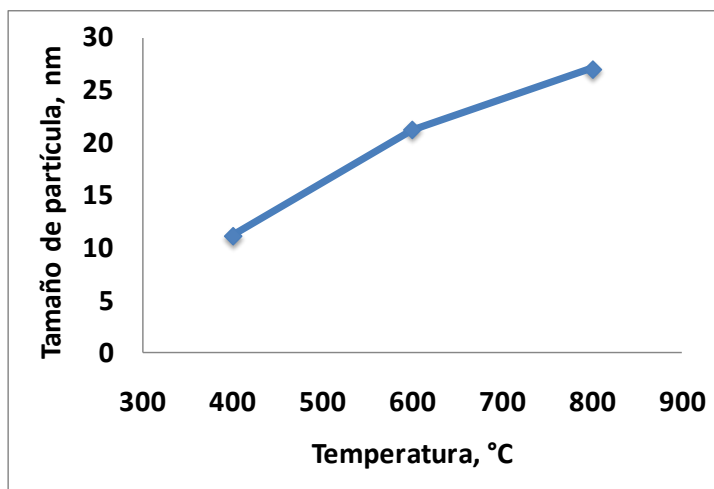
**Figura 32.** Calor de formación vs. posición en la tabla periódica de los carburos de metales de transición [118].

En la Tabla 9 se presentan los valores obtenidos por la ecuación de Scherrer, al determinar el tamaño de partícula de las fases cristalinas sintetizadas. Tanto las especies de níquel como las de molibdeno, presentan un tamaño similar, independientemente de la fase formada y de la temperatura a la cual se llevó a cabo la reacción, encontrándose este valor alrededor de los 13nm. Monteverdi et al. [15] realizaron también la síntesis del  $\beta$ - $Mo_2C$  a partir del pentacloruro de molibdeno, obteniendo tamaños de partícula menores (8 nm). Los compuestos de vanadio obtenidos, si mostraron un cambio importante en la medida en que se fue generando el cambio de fase, siendo el  $V_8C_7$  casi el doble del tamaño que el óxido formado a baja temperatura (Figura 33). Esto concuerda con un estudio realizado por Zhao et

al. [21] en el que reportan que el tamaño de las fases cristalinas al pasar del  $V_2O_3$  al  $V_8C_7$  aumenta con la temperatura de reacción, siendo el tamaño de los cristales sintetizados a 1100 °C de 32,6 nm,

**Tabla 9.** Tamaños de las fases cristalinas obtenidas aplicando la ecuación de Scherrer al aumentar la temperatura de síntesis.

Temperatura (°C)	Ni (nm)	MoO <sub>2</sub> (nm)	Mo <sub>2</sub> C (nm)	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nm)	V <sub>8</sub> C <sub>7</sub> (nm)
250	13,40	--	--	--	--
400	--	12,73	--	11,22	--
500	13,39	--	--	--	--
600	13,40	--	13,17	13,91	21,29
800	12,82	--	13,17	--	27,09



**Figura 33.** Tamaño cristalino de las especies de vanadio obtenidas a diferentes temperaturas.

Los valores obtenidos al determinar el área específica por el método BET, el volumen y el tamaño de poro (método BJH), así como las fases cristalinas formadas, se presentan en la Tabla 10. En el caso del Ni, se observa un aumento en todos los parámetros al incrementar la temperatura, siendo de mayor relevancia a los 500 °C, que es la temperatura a la cuál comienza a formarse carbón en el sistema. Así se generan sólidos micro-mesoporosos, donde



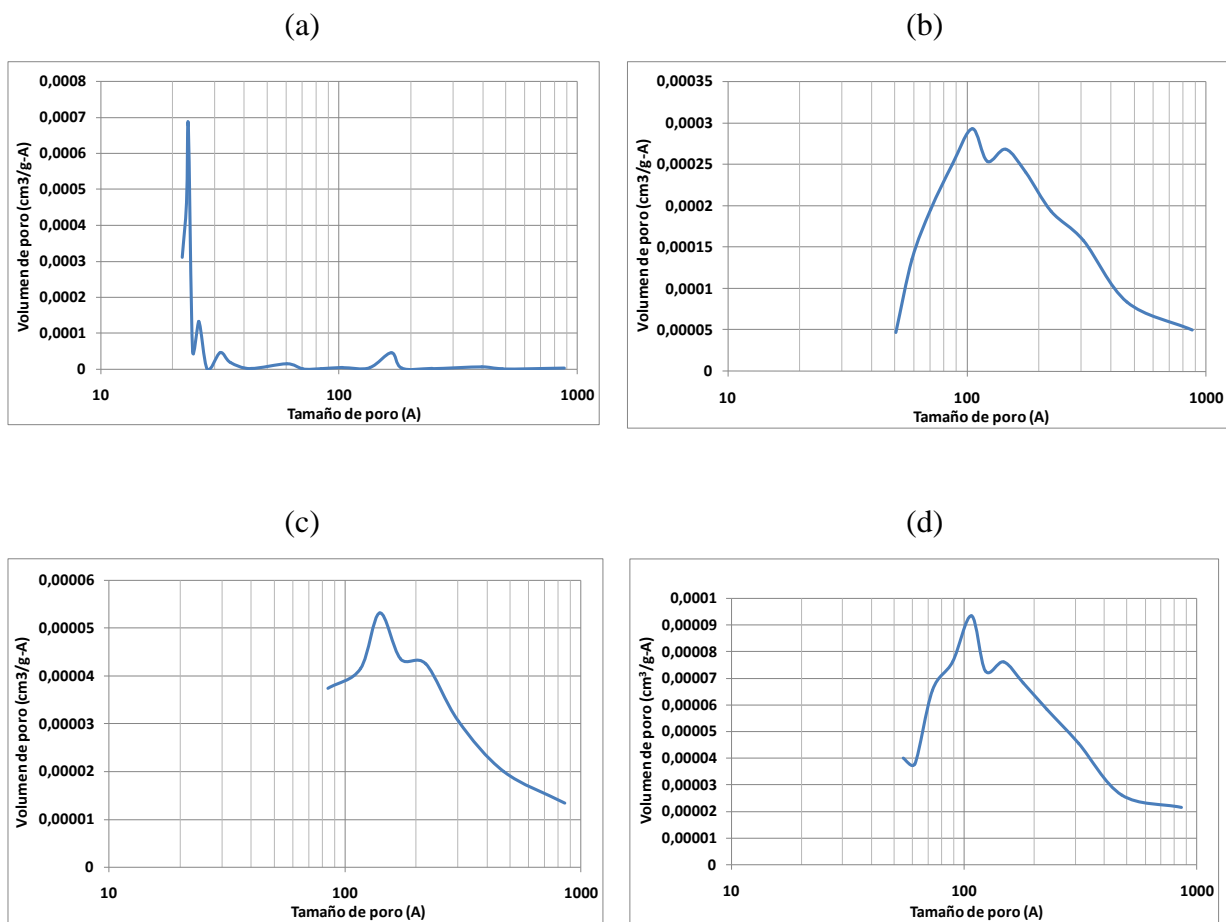
la microporosidad se encuentra asociada a la fase metálica y la mesoporosidad a una fase carbonácea que evoluciona con el transcurso de la síntesis. Adicionalmente, puede apreciarse un elevado valor en el volumen de poro en función del volumen y del área específica, esto podría deberse a que no son estrictamente los poros del material lo que se está apreciando sino el espacio interparticular.

**Tabla 10.** Cambios en las propiedades estructurales y texturales al aumentar la temperatura de síntesis.

Sistema	Fases cristalinas	Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Tamaño de poro ( $\text{Å}$ )
Ni(250°C)	Ni	4	0,016	40
Ni(500°C)	Ni + C	54	0,170	87
Ni(600°C)	Ni + C	10	0,048	85
Ni(800°C)	Ni + C	12	0,069	115
Mo(400°C)	MoO <sub>2</sub>	6	0,029	38
Mo(600°C)	Mo <sub>2</sub> C	7	0,045	86
Mo(800°C)	Mo <sub>2</sub> C	5	0,012	71
V(400°C)	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	0,030	46
V(600°C)	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + V <sub>8</sub> C <sub>7</sub>	7	0,070	192
V(800°C)	V <sub>8</sub> C <sub>7</sub>	8	0,070	182

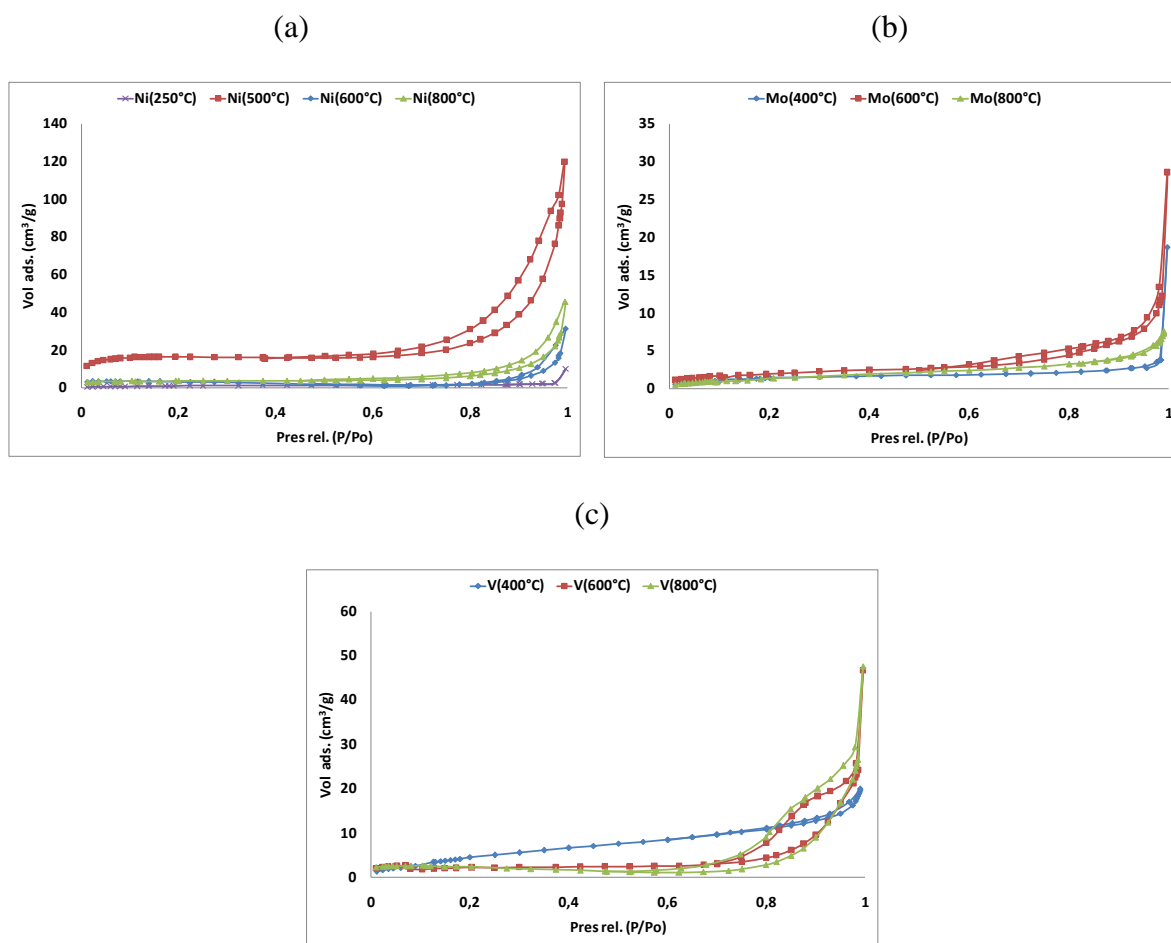
En la Figura 34 puede observarse la distribución de tamaño de poro mostrada por los sistemas a las diferentes temperaturas, corroborando lo anteriormente expuesto. En la Figura 34-a se muestra una mayor distribución de tamaño de poros por debajo de los 20 Å, mientras que en el resto de los sistemas la distribución se encuentra centrada entre los 100-150 Å, pasando de un sistema de micro a mesoporosidad. Una tendencia semejante se muestra en las isothermas de adsorción generadas por la adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (Figura 35-a), donde se pasa de una isoterma tipo II, característica de materiales no porosos de alta energía de adsorción, a una tipo IV, representativa de adsorbentes mesoporosos [119].





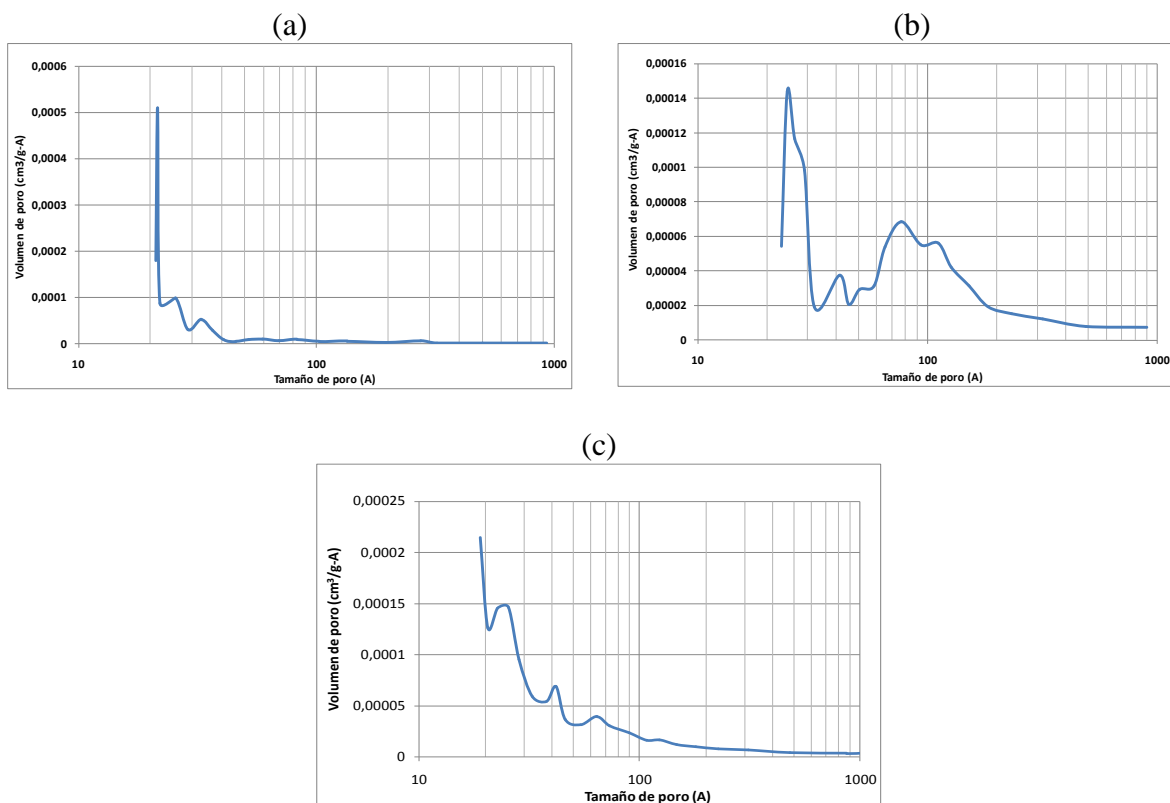
**Figura 34.** Distribución de tamaño de poro para las especies de níquel sintetizadas a: (a) 250°C, (b) 500°C, (c) 600°C y (d) 800°C.

Ahora bien, las fases de molibdeno sintetizadas muestran valores de área específica que son similares entre ellas, aunque se tiene un incremento importante en el tamaño de poro al obtener la fase carburada (Tabla 10). Al graficar el volumen con respecto al tamaño de poro se generan las gráficas mostradas en la Figura 36, en la que puede observarse una amplia disminución en la distribución del tamaño de poro, al acercarse a los 100 Å, excepto para el sistema sintetizado a 600 °C, donde se concentra una cantidad importante de poros alrededor de este valor.



**Figura 35.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los sistemas sintetizados al incrementar la temperatura de las especies metálicas: (a) Níquel, (b) Molibdeno y (c) Vanadio.

De la misma manera, las isothermas que se muestran en la Figura 35-b se corresponden con una de tipo II, independientemente de la fase cristalina que se encuentre presente, las cuales son indicativas, como se mencionó anteriormente, de sistemas no porosos con altas energías de adsorción. Lo que indica que aunque se generó un cambio de fase desde el cloruro, pasando por el óxido hasta obtener el carburo al aumentar la temperatura, no se generó ningún cambio significativo en el tamaño ni la estructura de los cristales sintetizados.

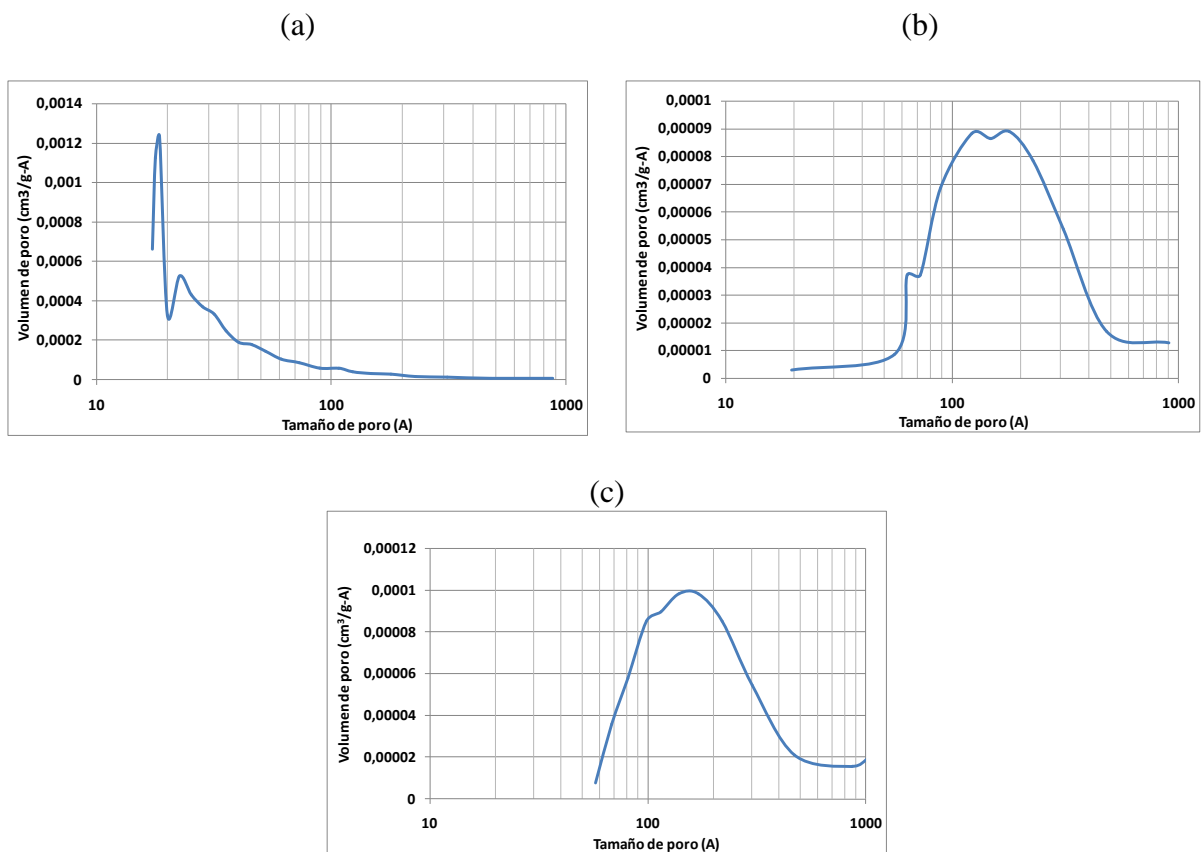


**Figura 36.** Distribución de tamaño de poro para las especies de molibdeno sintetizadas a: (a) 400 °C, (b) 600 °C y (c) 800°C.

Por otro lado, aunque el área específica de las fases de vanadio sintetizadas disminuyó por debajo de la mitad al generar el carburo, se tiene que tanto el volumen como el tamaño de poro aumentaron significativamente (Tabla 10). Chen *et al* [71] reportan resultados similares en la disminución del área al sintetizar carburo de vanadio y propusieron un modelo que combina dos procesos térmicamente inducidos. El primero de ellos se ubicaría en un intervalo de temperatura entre 327- 527 °C, formando en la superficie clusters de capas de carburo que producirían largas islas. Este proceso generaría una superficie con regiones mixtas de carburo y otras fases de vanadio. El segundo proceso podría ser promovido por la difusión de los átomos de carbono en la matriz de vanadio al aumentar la temperatura, propiciando aun más la aglomeración de la fase carburada. Las distribuciones del tamaño de poro obtenidas para los sistemas de vanadio sintetizados (Figura 37), coinciden con lo sugerido por los autores, encontrándose una mayor cantidad de cavidades dispuestas por debajo de los 20 Å al obtener la fase oxídica, pero aumentando alrededor de los 150 Å al producirse el carburo. Esto podría

deberse a que se está midiendo el espacio interparticular, el cual estaría aumentando en la medida en que promueve la aglomeración de la fase carburada.

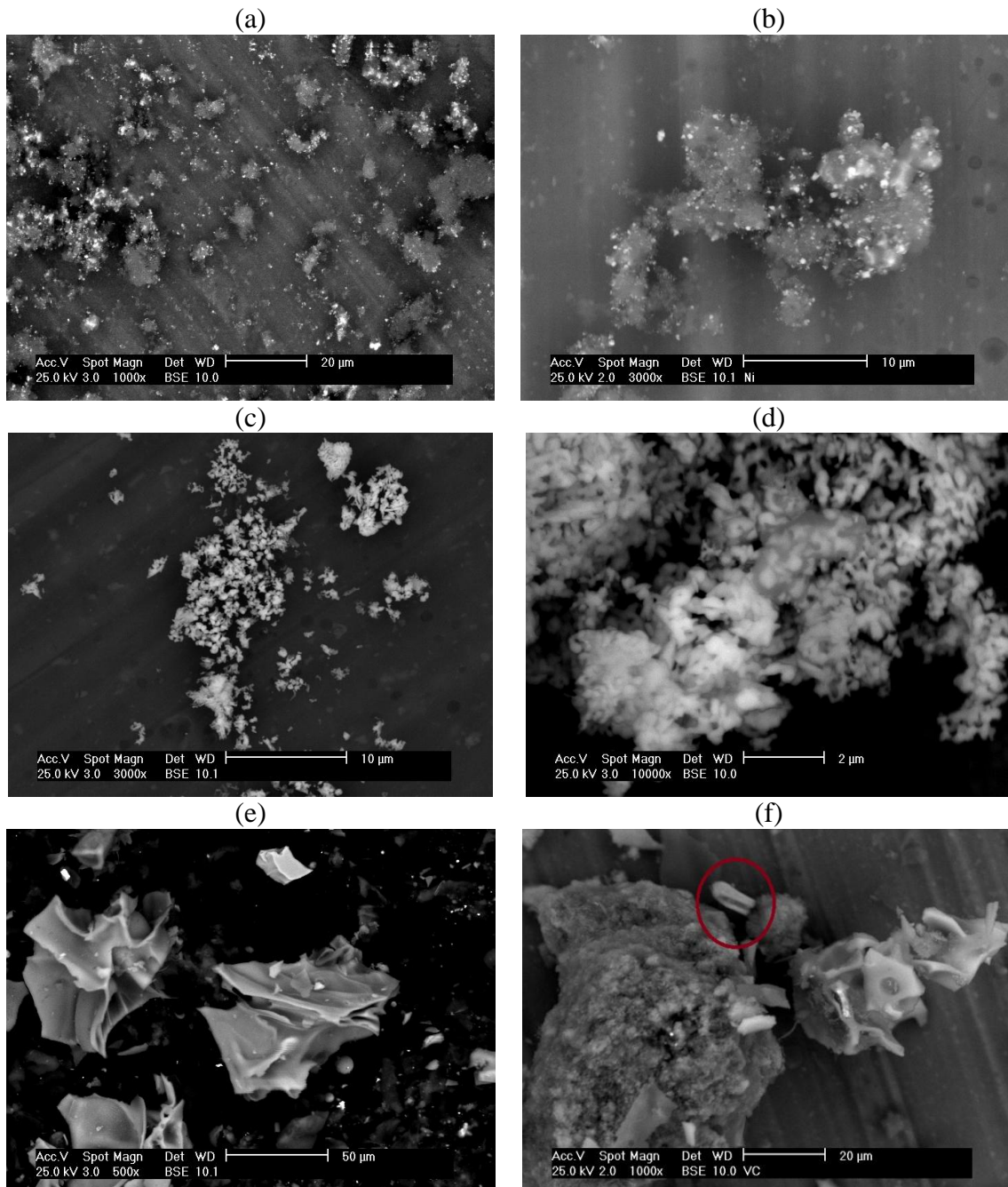
Las curvas de adsorción-desorción de  $N_2$  (Figura 35-c), corroboran la observación anterior, progresando el sistema de una isoterma tipo II a una tipo IV, característica de sistemas mesoporosos. Además muestra un lazo de histéresis de tipo H4 según la clasificación IUPAC, la cuál es característica de poros con estrechas y anchas secciones con posibilidad de tener canales de interconexión [119].



**Figura 37.** Distribución de tamaño de poro para las especies de vanadio sintetizadas a: (a) 400 °C, (b) 600 °C y (c) 800°C.

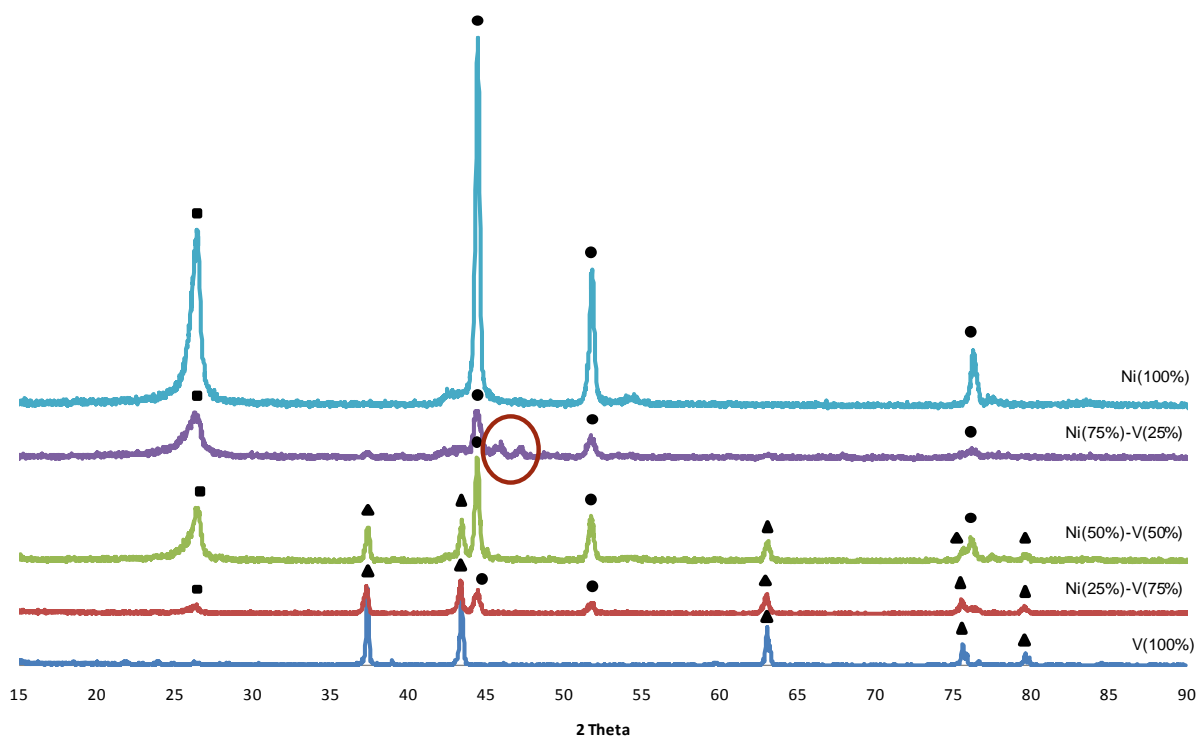
En la Figura 38, se muestran las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de las fases generadas a 800 °C. Según la norma ISO 3252, que hace una clasificación de las partículas según su forma [120], se tiene que los polvos de níquel presentan una forma de agregados esponjosos, lo cual es más evidente al realizar un acercamiento de la imagen (Figuras 38 -a y -b). Los carburos de molibdeno muestran la forma típica obtenida para este

tipo de compuesto [12,68], mostrando la presencia de pequeñas partículas irregulares aisladas ( $< 1 \mu\text{m}$ ) y agregados de partículas (Figuras 38 -c y -d). Ahora bien, llama la atención la morfología del carburo de vanadio, el cual se presenta formando láminas curvadas y polígonos (Figuras 38 -e y -f).



**Figura 38.** Imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido de las fases: (a) Ni (Micromarca: 20μm), (b) Ni (Micromarca: 10μm), (c) Mo<sub>2</sub>C (Micromarca: 10μm), (d) Mo<sub>2</sub>C (Micromarca: 2μm), (e) V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> (Micromarca: 50μm) y (f) V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> (Micromarca: 20μm).

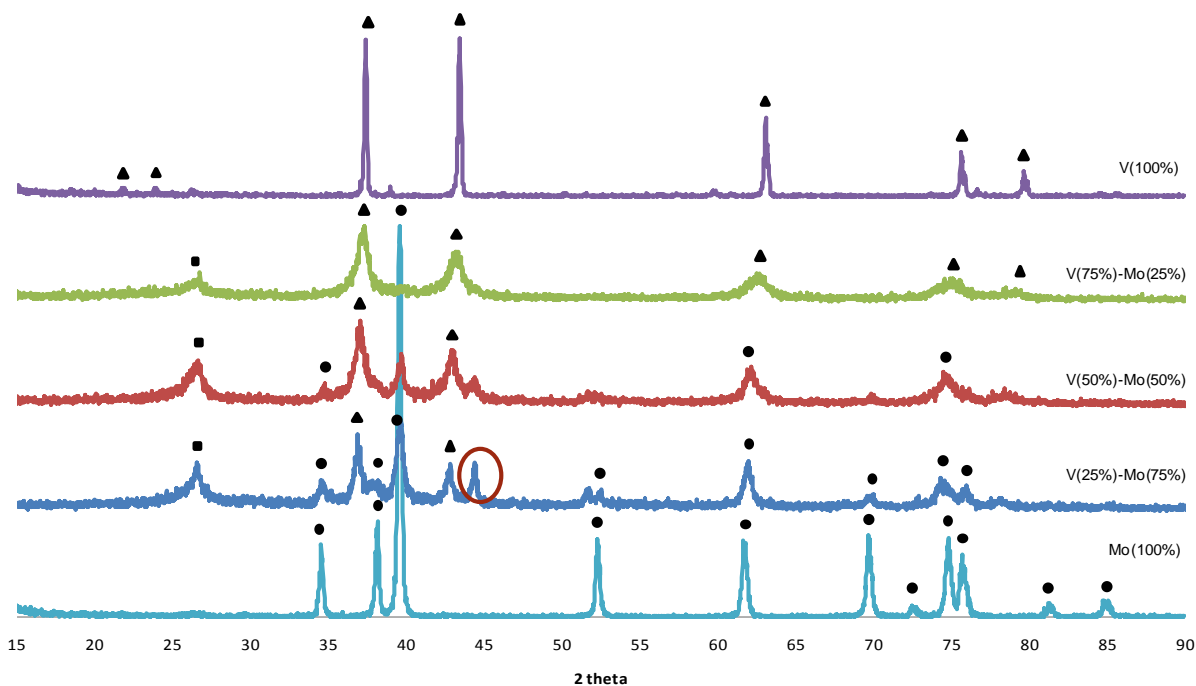
En la Figura 39 se muestran los cambios de fase generados al variar la relación másica entre el níquel y el vanadio. Pudiendo apreciarse como al ir aumentando el contenido de níquel en el sistema, se van generando las fases segregadas de  $V_8C_7$ , Ni metálico y carbón. Sin embargo, en el sistema Ni(75%)V(25%) no se observan señales correspondientes a la fase carburada de vanadio, pero si unos picos adicionales a  $2\theta = 45,400$  y  $2\theta = 47,220$  pudiendo deberse a la formación de una especie de vanadio-níquel no identificada.



**Figura 39.** Patrones de difracción en la carburación de los sistemas bimetalicos Ni-V con diferentes relaciones atómicas. ▲  $V_8C_7$  ● Ni ■ Carbón gráfico

Por otro lado, los difractogramas de los sistemas bimetalicos generados a partir de los precursores de vanadio y molibdeno se muestran en la Figura 40, pudiendo observarse un comportamiento semejante al de los sólidos de Ni-V, pero en este caso se encuentra un engrosamiento de los picos, lo que podría deberse a una disminución en el tamaño de las partículas sintetizadas. Adicionalmente, al llegar a la relación V(75%)Mo(25%) solo se observan los picos correspondientes a la fase  $V_8C_7$ . Esto podría deberse al hecho, de que relaciones atómicas por debajo de 3:1 permiten la incorporación de los átomos de molibdeno a

la red cristalina del carburo de vanadio o que se formaron pequeñas partículas del  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ , quedando estas muy bien distribuidas sobre la matriz de vanadio.



**Figura 40.** Patrones de difracción en la carburación de los sistemas bimetalicos V-Mo con diferentes relaciones atómicas.  $\blacktriangle$   $\text{V}_8\text{C}_7$   $\bullet$   $\text{Mo}_2\text{C}$   $\blacksquare$  Carbón grafitico

El tamaño promedio de las fases cristalinas estimado por la ecuación de Scherrer para los sistemas sintetizados, se encuentra reportado en la Tabla 11. Puede observarse una disminución en el tamaño de la fase  $\text{V}_8\text{C}_7$  al estar en contacto tanto con el níquel como con el  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Esto podría deberse a un efecto dispersante de las fases metálicas sobre el carburo de molibdeno, favoreciendo la nucleación sobre el crecimiento del cristal. Las fases cristalinas correspondientes a las especies de níquel y molibdeno permanecieron prácticamente invariables, lo que podría indicar que es el control termodinámico el que está determinando el tamaño del cristal.

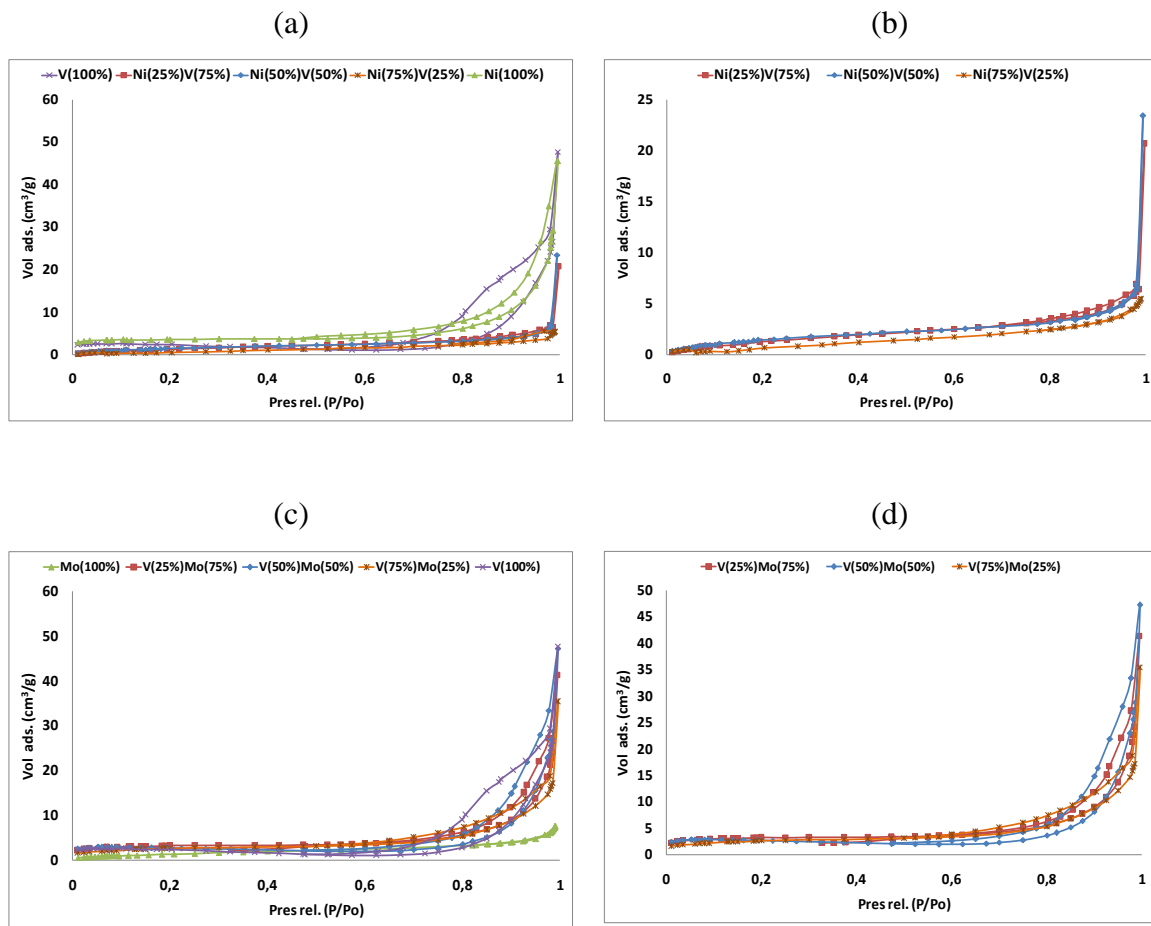


**Tabla 11.** Tamaños de las fases cristalinas obtenidas por la ecuación de Scherrer para los sistemas sintetizados.

<b>Sistema</b>	<b>Ni (nm)</b>	<b>V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> (nm)</b>	<b>Sistema</b>	<b>V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> (nm)</b>	<b>Mo<sub>2</sub>C (nm)</b>
<b>V(100%)</b>	--	27,09	<b>Mo(100%)</b>	--	13,17
<b>Ni(25%)V(75%)</b>	12,82	14,65	<b>V(25%)Mo(75%)</b>	11,08	12,61
<b>Ni(50%)V(50%)</b>	14,71	14,66	<b>V(50%)Mo(50%)</b>	11,08	12,61
<b>Ni(75%)V(25%)</b>	12,82	--	<b>V(75%)Mo(25%)</b>	9,96	--
<b>Ni(100%)</b>	12,82	--	<b>V(100%)</b>	27,09	--

Cuando se lleva a cabo la adsorción de nitrógeno a  $-195,80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (77,34 K), la adsorción del nitrógeno en la superficie y la condensación capilar en los poros tienen lugar. El espesor de la capa adsorbida en la superficie y el tamaño de poro donde se genera la condensación, depende de la presión parcial del nitrógeno [121]. Así se generan las isothermas mostradas en la Figura 41, en las que puede apreciarse como al considerar solo los sistemas bimetálicos (Figuras 41 –b y –d), se generan isothermas de tipo II excepto para el sistema V(50%)Mo(50%) en el que se presenta una isoterma tipo IV, indicando la formación de mesoporos. El lazo de histéresis es de tipo H4, característica de poros con estrechas y anchas secciones con posibles canales de interconexiones [119].





**Figura 41.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para los sistemas sintetizados de las fases metálicas: (a) Sistemas mono y bimetalicos de níquel y vanadio, (b) Sistemas bimetalicos Ni-V, (c) Sistemas mono y bimetalicos de vanadio y molibdeno y (d) Sistemas bimetalicos V-Mo.

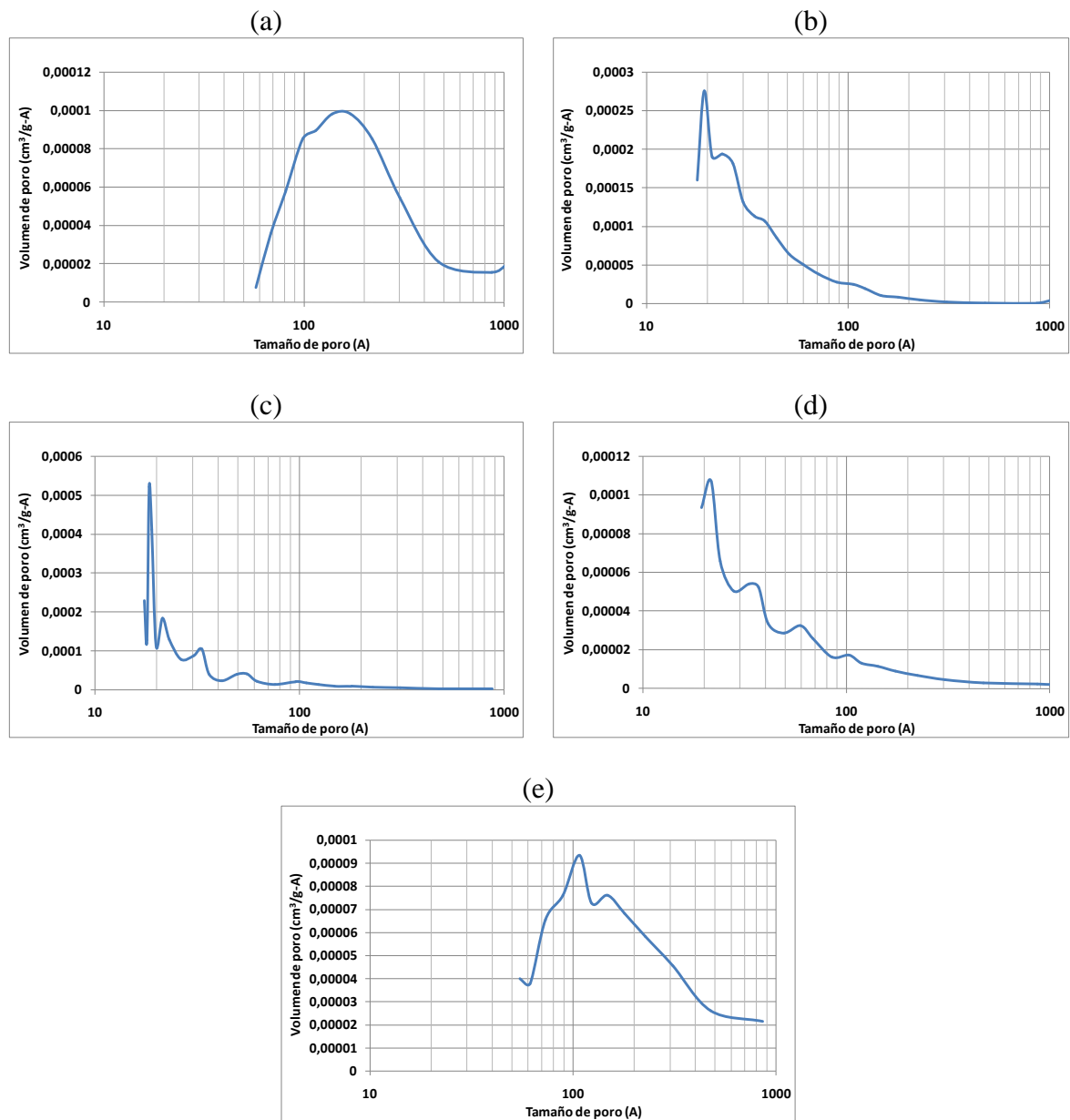
En la Tabla 12, se muestran los valores obtenidos al estudiar las propiedades texturales de los sistemas sintetizados, teniendo la menor área específica la fase del  $Mo_2C$  pura ( $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y generándose un importante incremento al incorporar el vanadio al sistema. En cuanto al volumen y tamaño de poro, se tiene también un aumento al sintetizar los sistemas bimetalicos pero es mayor para el sistema  $V(50\%)Mo(50\%)$ . Ahora bien, una primera adición de níquel en la muestra de vanadio carburada, produjo una importante disminución en el área específica de estos sistemas, siendo mayor en la medida en que aumentó su proporción en el sistema. Los valores de volumen y tamaño de poro no muestran una tendencia clara al variar las relaciones metálicas en el catalizador.



**Tabla 12.** Propiedades estructurales y texturales de los sistemas mono y bimetálicos sintetizados.

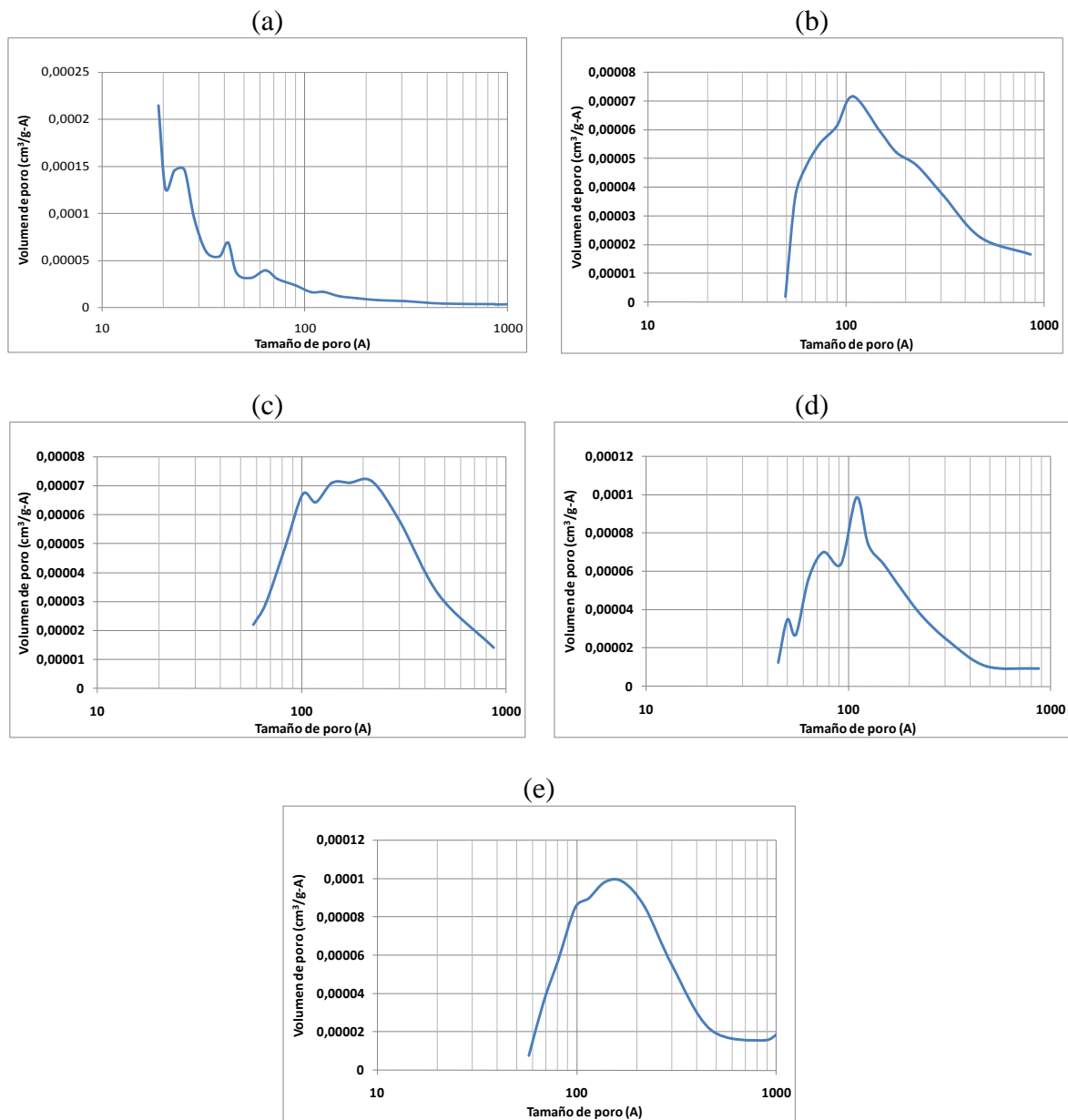
Sistema	Fases cristalinas	Área (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (Å)
<b>Mo(100%)</b>	<b>Mo<sub>2</sub>C</b>	<b>5</b>	<b>0,012</b>	<b>71</b>
V(25%)Mo(75%)	V <sub>8</sub> C <sub>7</sub> + Mo <sub>2</sub> C + C	11	0,062	104
V(50%)Mo(50%)	V <sub>8</sub> C <sub>7</sub> + Mo <sub>2</sub> C + C	9	0,072	164
V(75%)Mo(25%)	V <sub>8</sub> C <sub>7</sub> + Mo <sub>2</sub> C + C	10	0,054	94
<b>V(100%)</b>	<b>V<sub>8</sub>C<sub>7</sub></b>	<b>8</b>	<b>0,070</b>	<b>182</b>
Ni(25%)V(75%)	Ni + V <sub>8</sub> C <sub>7</sub>	5	0,032	65
Ni(50%)V(50%)	Ni + V <sub>8</sub> C <sub>7</sub> + C	6	0,036	59
Ni(75%)V(25%)	Ni + V <sub>8</sub> C <sub>7</sub> + C	3	0,008	84
<b>Ni(100%)</b>	<b>Ni + C</b>	<b>12</b>	<b>0,069</b>	<b>115</b>

Las distribuciones de tamaño de poro presentadas en la Figura 42 muestran un cambio importante al generar los sistemas bimetálicos Ni-V, cambiando de un sistema mesoporoso, con un máximo de distribución alrededor de los 150 Å para el sistema V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> puro, a uno mayormente microporoso. Al ser valores tan bajos, podrían relacionarse con el espacio interparticular más que con la porosidad de estos sólidos.



**Figura 42.** Distribución de tamaño de poro de los sistemas: (a) V(100%), (b) Ni(25%)V(75%), (c) Ni(50%)V(50%), (d) Ni(75%)V(25%) y (e) Ni(100%).

La incorporación de vanadio para formar los sistemas bimetálicos V-Mo, genera una mayor distribución del tamaño de poro encontrándose éste por encima de los 100 Å, formando sistemas con un mayor tamaño y volumen de poro. Además, puede observarse como los sistemas bimetálicos muestran una estructura semejante a la de la fase  $V_8C_7$  pura.



**Figura 43.** Distribución de tamaño de poro de los sistemas: (a) Mo(100%), (b) V(25%)Mo(75%), (c) V(50%)Mo(50%), (d) V(75%)Mo(25%) y (e) V(100%).

## 5.2 Actividad catalítica

El comportamiento catalítico de los sistemas de vanadio, níquel y Ni-V, así como de todos los sistemas sintetizados, fue comparado con el mostrado por el catalizador comercial en

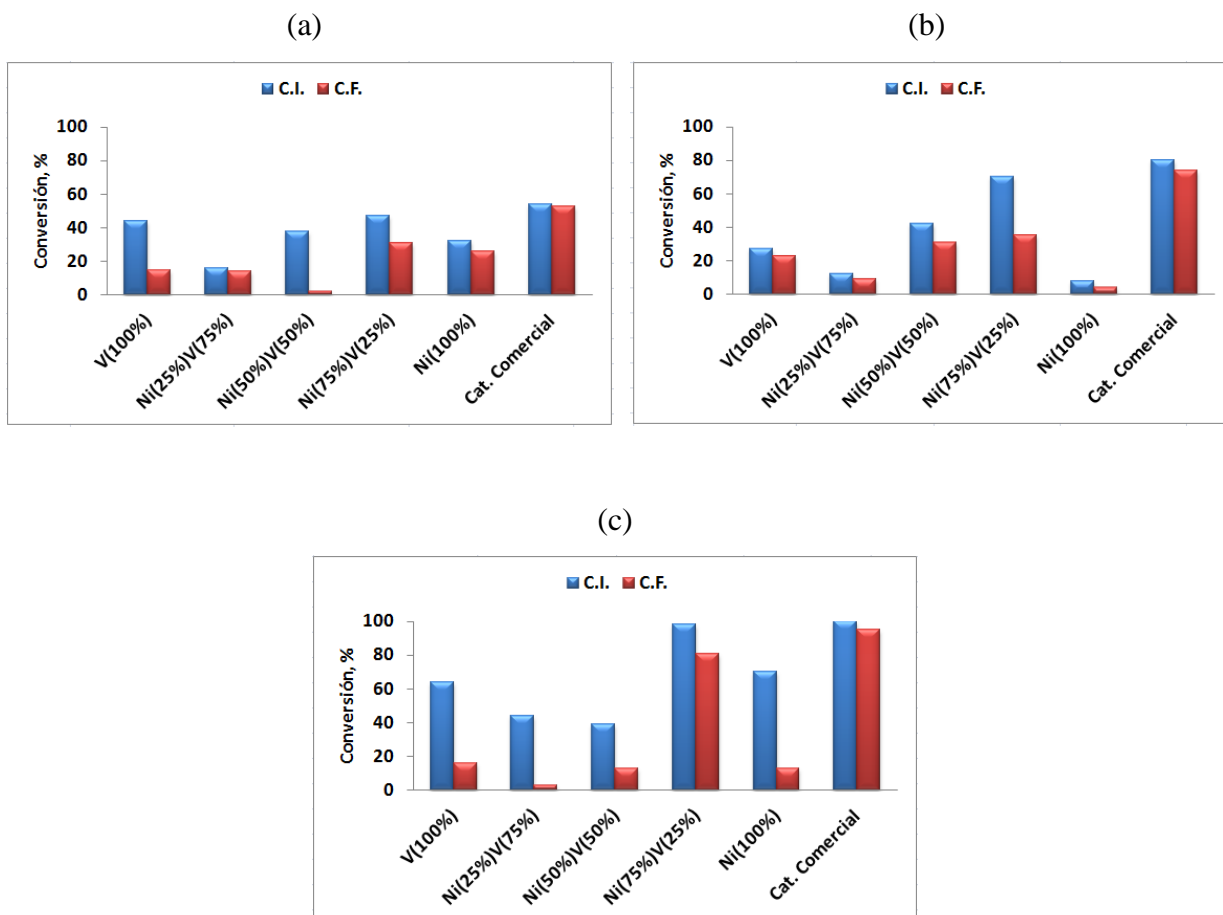


las condiciones de presión y temperatura establecidas para las reacciones de HDS, HYD y HDN que fueron estudiadas. Los valores de conversión se reportan como: i. Conversión inicial (C.I.) al alcanzar los 120 minutos de reacción y ii. Conversión final (C.F.) que fue evaluado al transcurrir 240 minutos de reacción. En la Tabla 13 se muestran los valores obtenidos al calcular la conversión inicial (C.I.), la conversión final (C.F.) y la actividad para estos sistemas.

**Tabla 13.** Medidas de la conversión inicial, conversión final y actividad para los catalizadores másicos de níquel-vanadio y el Catalizador Comercial en reacciones de HDS, HYD y HDN.

	V(100%)	Ni(25%)V(75%)	Ni(50%)V(50%)	Ni(75%)V(25%)	Ni(100%)	Catalizador Comercial
<b>HDS</b>						
C.I. (%)	44	16	38	47	32	54
C.F. (%)	15	14	2	31	26	53
Actividad (mol/g.s)	0,041	0,038	0,005	0,093	0,075	0,187
<b>HYD</b>						
C.I. (%)	27	12	42	70	8	80
C.F. (%)	23	9	31	35	4	74
Actividad (mol/g.s)	0,196	0,071	0,277	0,323	0,031	1,003
<b>HDN</b>						
C.I. (%)	64	44	39	98	70	100
C.F. (%)	16	3	13	81	13	95
Actividad (mol/g.s)	0,044	0,008	0,035	0,415	0,035	0,744

El comportamiento catalítico en las reacciones de HDS, HYD y HDN de los sólidos es mostrado en la Figura 44. Puede observarse como en general, se produce un efecto desfavorable en la estabilidad del sistema al incorporar un segundo metal, lo que puede apreciarse al evaluar la conversión inicial y final reportada. Sin embargo al aumentar el contenido de níquel hasta alcanzar una relación 3:1, se encuentra un efecto sinérgico entre éste y el vanadio.



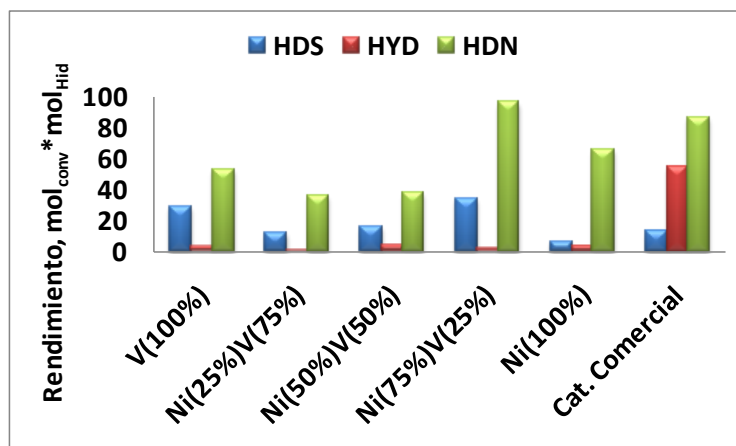
**Figura 44.** Medidas de conversión inicial y final para los sistemas V(100%), Ni(25%)V(75%), Ni(50%)V(50%), Ni(75%)V(25%), Ni(100%) y el Catalizador Comercial en reacciones de: (a) HDS de tiofeno, (b) HYD de tolueno y (c) HDN de piridina.

En la Figura 45 se presenta la distribución de productos de hidrogenación empleando como parámetro el rendimiento de la reacción, el cual viene dado en función del producto de la conversión inicial por la selectividad. Los productos de reacción fueron divididos en dos grupos (Tabla 14), los obtenidos a través de rutas que llevan a la hidrogenólisis de la molécula y aquellas que favorecieron la formación de especies hidrogenadas.

**Tabla 14.** Productos obtenidos en las reacciones de HDS, HYD y HDN por efecto de la hidrogenólisis o hidrogenación de la molécula.

Reacción catalítica	Productos por hidrogenólisis	Productos por hidrogenación
HDS	Butano, butenos	Tetrahidrotiofeno (THT)
HYD	Benceno	Metilciclohexano, ciclohexano
HDN	Pentano	Piperidina

Es importante resaltar que tanto en las reacciones de HDS como de HDN, los catalizadores carburados presentan un aumento en los productos hidrogenados al incrementar el contenido de Ni en los sistemas bimetalicos, encontrándose un máximo para la relación 3:1 (Ni-V), formando tetrahidrotiofeno y piperidina como productos principales. Sin embargo, en las reacciones de hidrogenación (HYD), la tendencia de estos sistemas es a romper el enlace C-C de la molécula obteniendo benceno como producto principal.



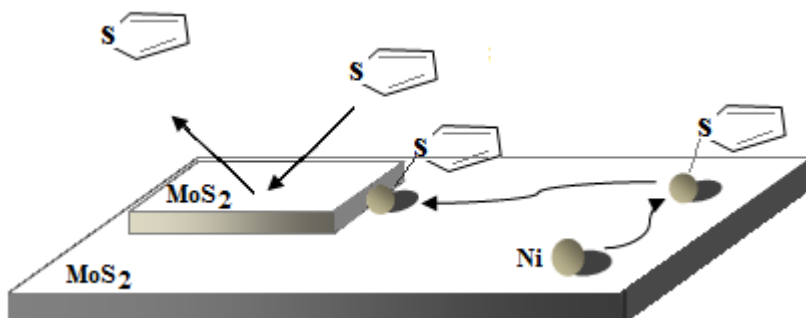
**Figura 45.** Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HDS de tiofeno, HYD de tolueno y HDN de piridina para los catalizadores másicos de Ni-V y el Catalizador Comercial.

Ahora bien, se ha establecido que al incorporar sustancias en un catalizador con carácter metálico [122], puede ocurrir una influencia en la actividad del catalizador y en la selectividad de la reacción. Estos cambios son concebidos cuando la especie es adsorbida, pudiendo bloquear físicamente los sitios activos en la superficie del catalizador o induciendo



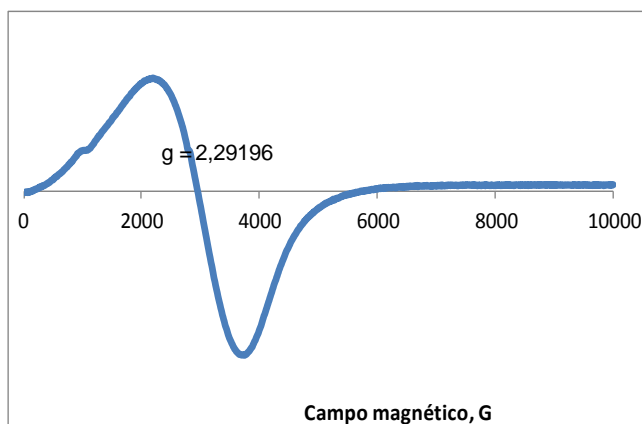
un cambio en el carácter electrónico o en la geometría de la estructura catalíticamente activa. De esta manera, puede presentarse un efecto inhibitorio o incluso puede llegar a ser un veneno para el sistema catalítico cuando la quimisorción es muy fuerte en todos los sitios activos bloqueándolos o cambiándolos de tal manera que no puede ocurrir una futura reacción en el mismo sitio activo. Sin embargo, al mejorar una mejora en la actividad y/o selectividad del sistema, entonces la especie actúa como un promotor. Tradicionalmente, se han establecido diversas teorías que tratan de explicar la función de los promotores en catalizadores de hidrot ratamiento [123], estas pueden agruparse en dos postulados generales: 1) el promotor incrementa el número de sitios, dispersando la fase activa o 2) el promotor aumenta la actividad de los sitios. Recientemente, en un trabajo realizado por Hushmerick, et al. [124] se proponen dos roles adicionales que podrían cumplir los promotores. Primero, los promotores móviles podrían propiciar el proceso de adsorción tanto de los reactantes como de los intermediarios, sobre la superficie del plano basal. Esto podría establecerse a partir de la formación de un complejo inorgánico entre el átomo promotor y la molécula. Segundo, este complejo podría ser móvil permitiendo trasladar a la molécula a los posibles sitios de reacción. Esta unión y subsecuente movilidad podría aumentar la reactividad del catalizador. Así, al mostrar sus resultados obtenidos por Microscopía de Efecto Túnel (STM, por sus siglas en inglés) de átomos y clusters de níquel adsorbidos en la superficie del MoS<sub>2</sub>, reportaron que los átomos de níquel son extremadamente móviles, generándose una rápida difusión a 77 K y cierta difusión inducida por la punta del equipo cerca de los 4K. Los clusters de níquel también fueron vistos por STM en la superficie del sulfuro, encontrándose un aumento de los estados electrónicos vacíos y una disminución de los estados electrónicos llenos respecto al soporte circundante. Los autores sugieren que esta estructura electrónica podría favorecer la formación de enlaces de las especies nucleófilas, tales como el tiofeno. En la Figura 46, se presenta un esquema que representa el mecanismo propuesto por Kushmerick y colaboradores [124], puede apreciarse como las moléculas de tiofeno que se acercan al plano basal del MoS<sub>2</sub> menos reactivo, no se unen a la superficie. Sin embargo, los átomos de níquel que se ubican en el plano basal se encuentran disponibles para formar los complejos inorgánicos con el tiofeno. Estos complejos de Ni-tiofeno pueden entonces difundirse a través de la superficie hasta llegar al sitio activo donde ocurriría la hidrodeshidrosulfuración.





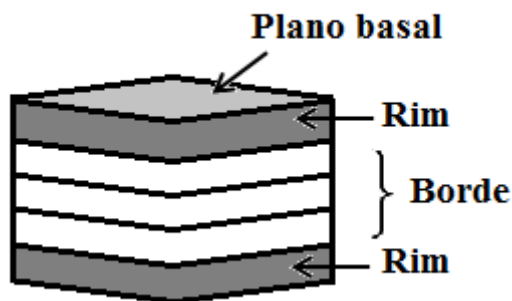
**Figura 46.** Representación esquemática del mecanismo propuesto para la mejora en el enlace y movilidad de los reactivos (Modificado de [124]).

Siguiendo éste orden de ideas, se plantea que los resultados obtenidos en los sistemas másicos carburados, muestran que dependiendo de la cantidad de níquel que se ha incorporado al sistema, éste actuaría como inhibidor o promotor en las reacciones de hidrotratamiento, por lo que se propone que al aumentar la concentración de Ni, se favorecería la formación de clusters, los cuales pueden ser considerados como sitios electrónicamente viables para la adsorción de las especies sulfuradas y su posterior transporte hacia los sitios de reacción, incrementando significativamente la reactividad del catalizador. Este planteamiento podría extrapolarse a las reacciones llevadas a cabo con piridina. En la Figura 47 se muestra un estudio realizado por RPE a la muestra de Ni(100%), donde se observa una señal a un valor de  $g = 2,29196$ , correspondiéndose con lo reportado en la literatura [125] para clusters de  $Ni^0$  ferromagnético.



**Figura 47.** Espectro por RPE del sólido Ni(100%), sintetizado a 800 °C.

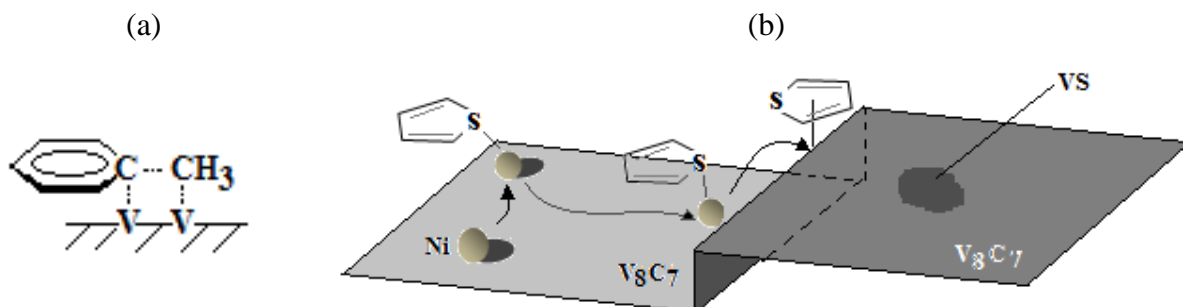
Adicionalmente, Daage and Chianelli [126] propusieron el modelo de “rim-edge” en el que se relaciona la morfología de las especies de  $\text{MoS}_2$  con su relativa selectividad hacia reacciones de hidrogenación y desulfuración directa, localizadas en diferentes sitios activos, los cuales se distinguen por su ubicación en los bordes de las partículas. Uno de ellos se encontraría en el borde exterior de las capas, adyacente al plano basal y expuesto al ambiente de reacción, estos serían los sitios “rim” en el cual se generarían tanto los productos de hidrogenación como los de desulfuración. El segundo sitio se formaría en el interior de la capa que no se encuentra expuesto al plano basal de la superficie, en los que solo se formarían productos de desulfuración. Según este modelo, los catalizadores que presenten una mayor cantidad de capas simples tendrán una mayor selectividad hacia la formación de productos de hidrogenación que aquellos en los que se genera un mayor apilamiento (Figura 48). Según los resultados obtenidos por DRX, puede apreciarse como el tamaño de cristal del  $\text{V}_8\text{C}_7$  disminuye significativamente al aumentar el contenido de níquel en el sistema, por lo que se propone que se genera una disminución en los sitios de reacción directa, favoreciéndose de esta manera la formación de productos de hidrogenación.



**Figura 48.** Modelo de “rim-edge” propuesto por Daage and Chianelli (Modificado de [127])

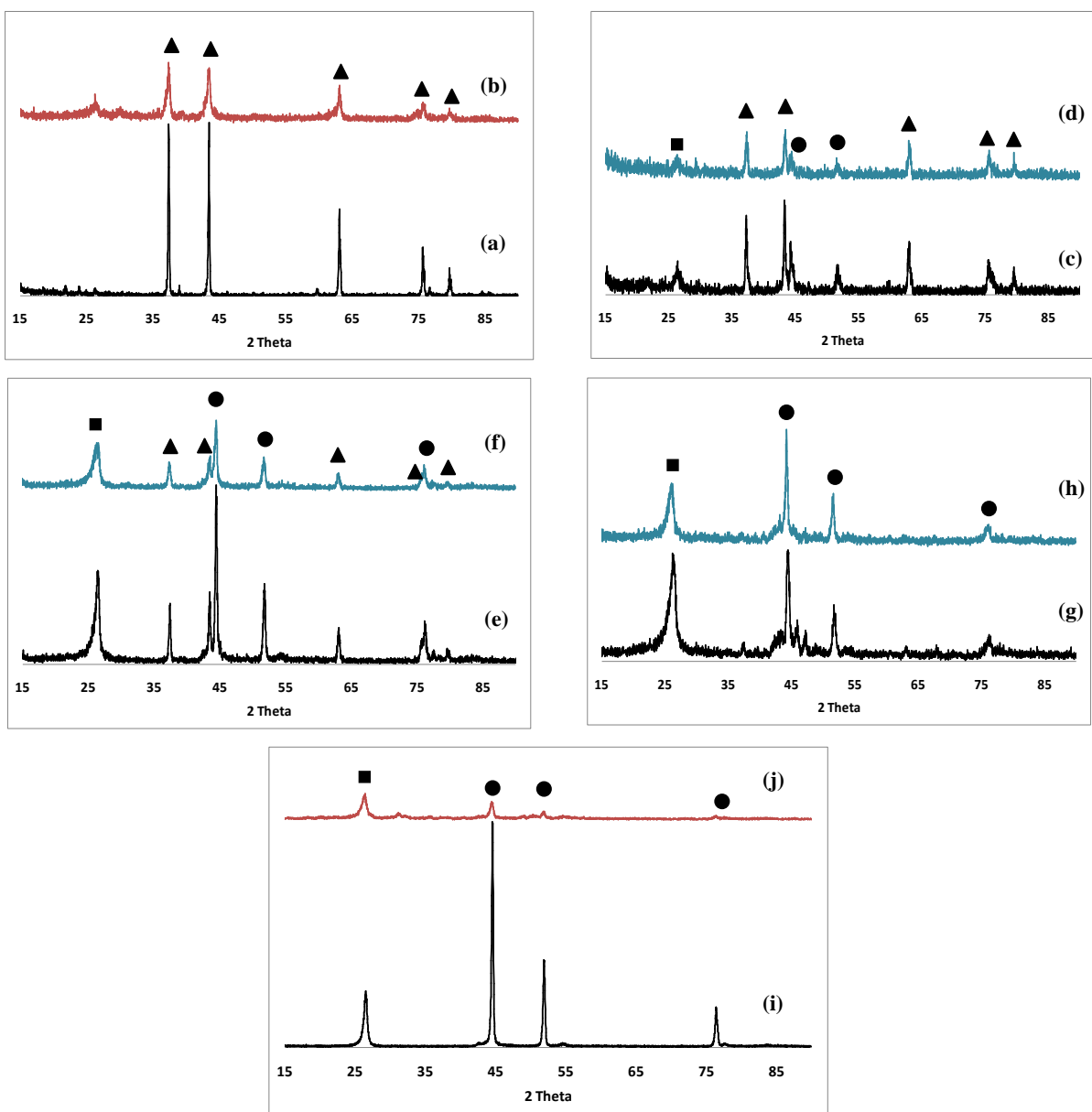
En función de los resultados obtenidos, se plantea la presencia de dos sitios activos en la superficie del catalizador, en uno de ellos se llevarían a cabo las reacciones de hidrogenación y se relacionaría con los planos adyacentes al plano basal y el segundo estaría relacionado con los productos de hidrogenólisis, ubicados en los bordes más internos del cristal. Así, la proporción de estos sitios variaría dependiendo del tamaño del cristal de  $\text{V}_8\text{C}_7$ , debido a que en cristales más pequeños se tendría una menor cantidad de sitios internos de

borde, lo que conllevaría a una mayor formación de productos de hidrogenación. Adicionalmente, se sugiere un mecanismo de reacción donde el níquel podría cumplir diversos roles, entre los cuales se encontraría el dispersar la fase carburada, activar el hidrógeno y actuar como una fase móvil que permita transportar las moléculas a tratar hasta el sitio de reacción en la fase carburada, favoreciéndose la adsorción de la molécula a través del anillo aromático. En cuanto a la molécula de tolueno, se tiene que para que se genere la ruptura del enlace C-C (Figura 49-a), estos deben estar adsorbidos directamente sobre los sitios metálicos los cuales deben estar adyacentes, esta situación solo es posible en los defectos del cristal. De allí, que sea prácticamente invariable la cantidad de benceno formado en todos los sistemas de níquel y/o vanadio. Es importante señalar, que no se descarta la posibilidad de tener especies sulfuradas en la superficie del catalizador, debido a que estos sistemas fueron pasivados luego de reacción, generando una delgada capa de óxido en torno al sólido sintetizado. Sin embargo, se cree que estos serían centros menos activos y que podrían estar ubicados en el plano basal. En la Figura 49-b, se muestra un esquema en el que se ilustra el mecanismo propuesto.



**Figura 49.** (a) Representación esquemática que ilustra ruptura la del enlace C-C en la molécula de tolueno y (b) Representación esquemática del mecanismo propuesto.

En la Figura 50 se muestran los patrones de difracción generados antes y después de llevarse a cabo las reacciones de hidrotratamiento catalítico. Puede observarse como en todos los sistemas se mantienen las fases cristalinas sintetizadas inicialmente, lo que indica que se obtuvieron sistemas estables a las condiciones de reacción. El mecanismo de desactivación en los catalizadores podría ser atribuido a la deposición de carbón durante el curso de la reacción [128].



**Figura 50.** DRX antes y después de reacción (DR) para los sistemas: (a) V(100%), (b) V(100%)-DR, (c) Ni(25%)V(75%), (d) Ni(25%)V(75%)-DR, (e) Ni(50%)V(50%), (f) Ni(50%)V(50%)-DR, (g) Ni(75%)V(25%), (h) Ni(75%)V(25%)-DR, (i) Ni(100%), (j) Ni(100%)-DR. ▲  $V_8C_7$  ● Ni ■ Carbón gráfico

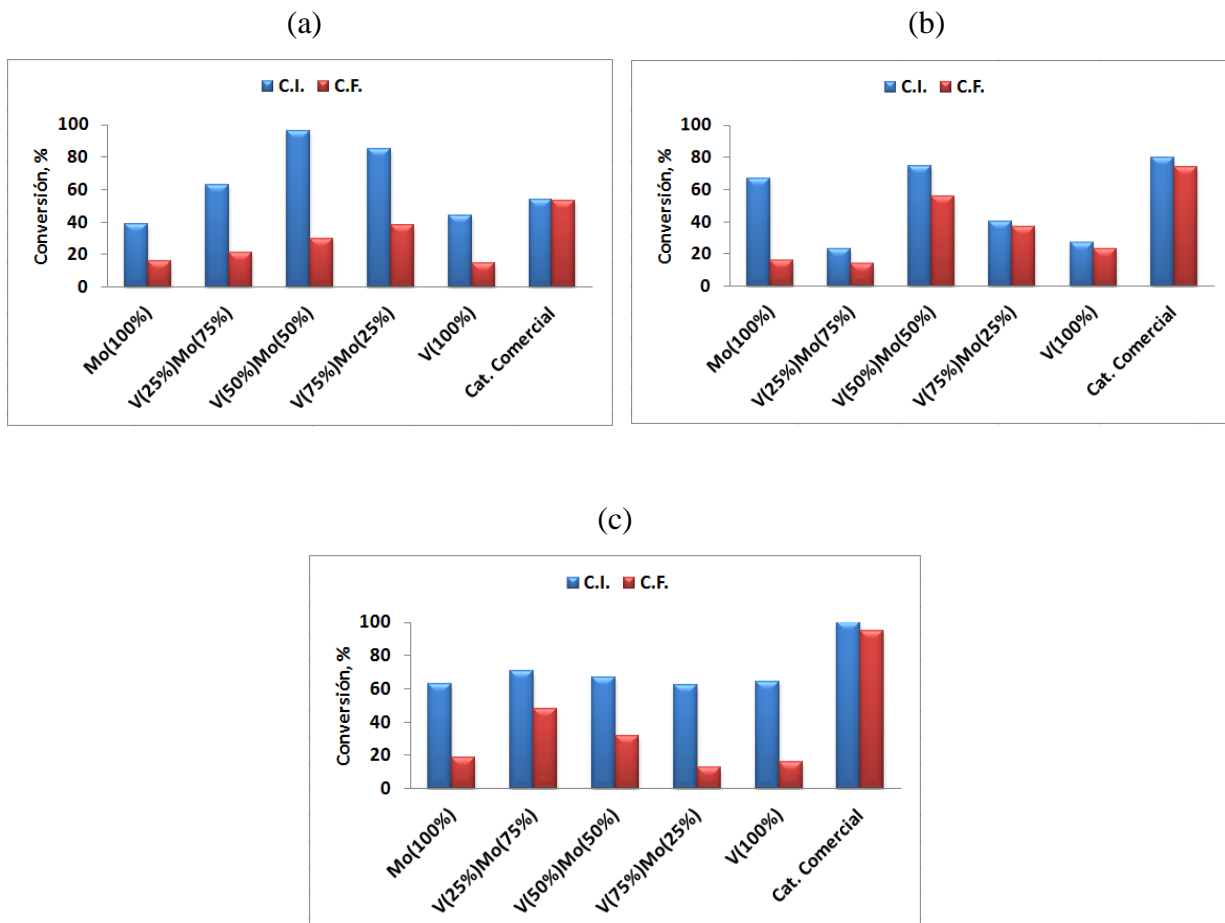
Los resultados obtenidos en las reacciones de HDT, para los sistemas constituidos por carburos de vanadio y/o molibdeno así como del catalizador comercial, se muestran en la Tabla 15.



**Tabla 15.** Medidas de conversión inicial, conversión final y actividad para los catalizadores másicos de vanadio-molibdeno y el Catalizador Comercial en reacciones de HDS, HYD y HDN.

	Mo(100%)	V(25%)Mo(75%)	V(50%)Mo(50%)	V(75%)Mo(25%)	V(100%)	Catalizador Comercial
<b>HDS</b>						
C.I. (%)	39	63	96	85	44	54
C.F. (%)	16	21	30	38	15	53
Actividad (mol/g.s)	0,043	0,059	0,089	0,119	0,041	0,187
<b>HYD</b>						
C.I. (%)	67	23	75	40	27	80
C.F. (%)	16	14	56	37	23	74
Actividad (mol/g.s)	0,130	0,113	0,615	0,345	0,196	1,003
<b>HDN</b>						
C.I. (%)	63	71	67	62	64	100
C.F. (%)	19	48	32	13	16	95
Actividad (mol/g.s)	0,052	0,163	0,096	0,035	0,044	0,744

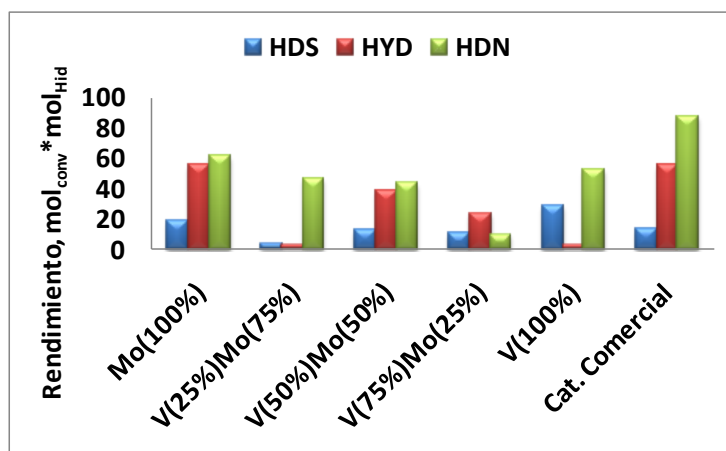
Al graficar las conversiones finales e iniciales se observan las tendencias mostrados en la Figura 51. Para la reacción de HDS se muestra un marcado efecto sinérgico al incorporar vanadio al sistema, pasando por un máximo al tener una cantidad equivalente de las especies metálicas (Figura 51-a), mostrando una conversión inicial mayor a la del catalizador comercial. Puede observarse también un sutil pero progresivo aumento en la estabilidad al incorporar una mayor cantidad de carburo de vanadio al catalizador. En las reacciones de hidrogenación se encuentra inicialmente un efecto negativo al incorporar vanadio al sistema, sin embargo tanto la conversión como la estabilidad del catalizador mejoran significativamente al aumentar el contenido de V, siendo equivalentes a la del catalizador comercial, al tener un 50% de cada fase metálica (Figura 51-b). Finalmente, en las reacciones de HDN se encuentra una conversión semejante en todos los casos y menor a la del catalizador TK-545 (Figura 51-c). Sin embargo se observa una mejora en la estabilidad del sistema al tener una relación 1:3 entre las fases metálicas.



**Figura 51.** Medidas de conversión inicial y final para los sistemas Mo(100%), V(25%)Mo(75%), V(50%)Mo(50%), V(75%)Mo(25%), V(100%) y el Catalizador Comercial en reacciones de: (a) HDS de tiofeno, (b) HYD de tolueno y (c) HDN de piridina.

En la Figura 52 se presentan los gráficos que muestran el rendimiento de las reacciones al realizar los ensayos catalíticos. En las reacciones de HDS, no se muestra una variación significativa en cuanto a los productos obtenidos, favoreciéndose en todos los sistemas la formación de  $C_4$ , siendo semejante a la del catalizador comercial. En las reacciones de HYD, se observa una disminución importante en la formación de productos de hidrogenación al incorporar carburo de vanadio al sistema, sin embargo, la fase pura de carburo de molibdeno, muestra una tendencia semejante a la del catalizador comercial. En cuanto a la reacción de HDN, puede apreciarse como es el sistema constituido por el carburo de molibdeno el que

muestra una mayor tendencia hacia la formación de los productos de hidrogenación. Al incorporar las fases de vanadio se desfavorece la generación de estas especies hidrogenadas, generando pentano en una mayor proporción (ruptura del enlace C-N).



**Figura 52.** Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HDS de tiofeno, HYD de tolueno y HDN de piridina para los catalizadores másicos de V-Mo y el Catalizador Comercial.

Según los resultados obtenidos por DRX, pudo observarse la formación de las fases carburadas de vanadio y molibdeno segregadas al sintetizar los catalizadores bimetalicos. Adicionalmente, estos sólidos fueron expuestos a un proceso de pasivación para formar una pequeña capa de óxidos sobre la superficie, los cuales podrían producir especies sulfuradas en las capas de átomos más externas del catalizador, bajo las condiciones de reacción establecidas. De esta manera puede tenerse la creación de sistemas complejos en los que se encontraría la interacción tanto de las fases carburadas como de las sulfuradas de las especies metálicas, pudiendo crearse en estos la promoción de sitios de reacción y de disociación de hidrógeno. La Tabla 16 muestra las posibles reacciones que pueden ocurrir utilizando  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CH}_4$  durante las reacciones de hidrotratamiento [118]. Se cree que el efecto de otros hidrocarburos exhibiría tendencias similares a las del  $\text{CH}_4$ . Puede apreciarse como el carburo es resistente a la reducción (Reacción 1) con hidrógeno. Sin embargo, la sulfuración se encuentra favorecida (Reacción 2).

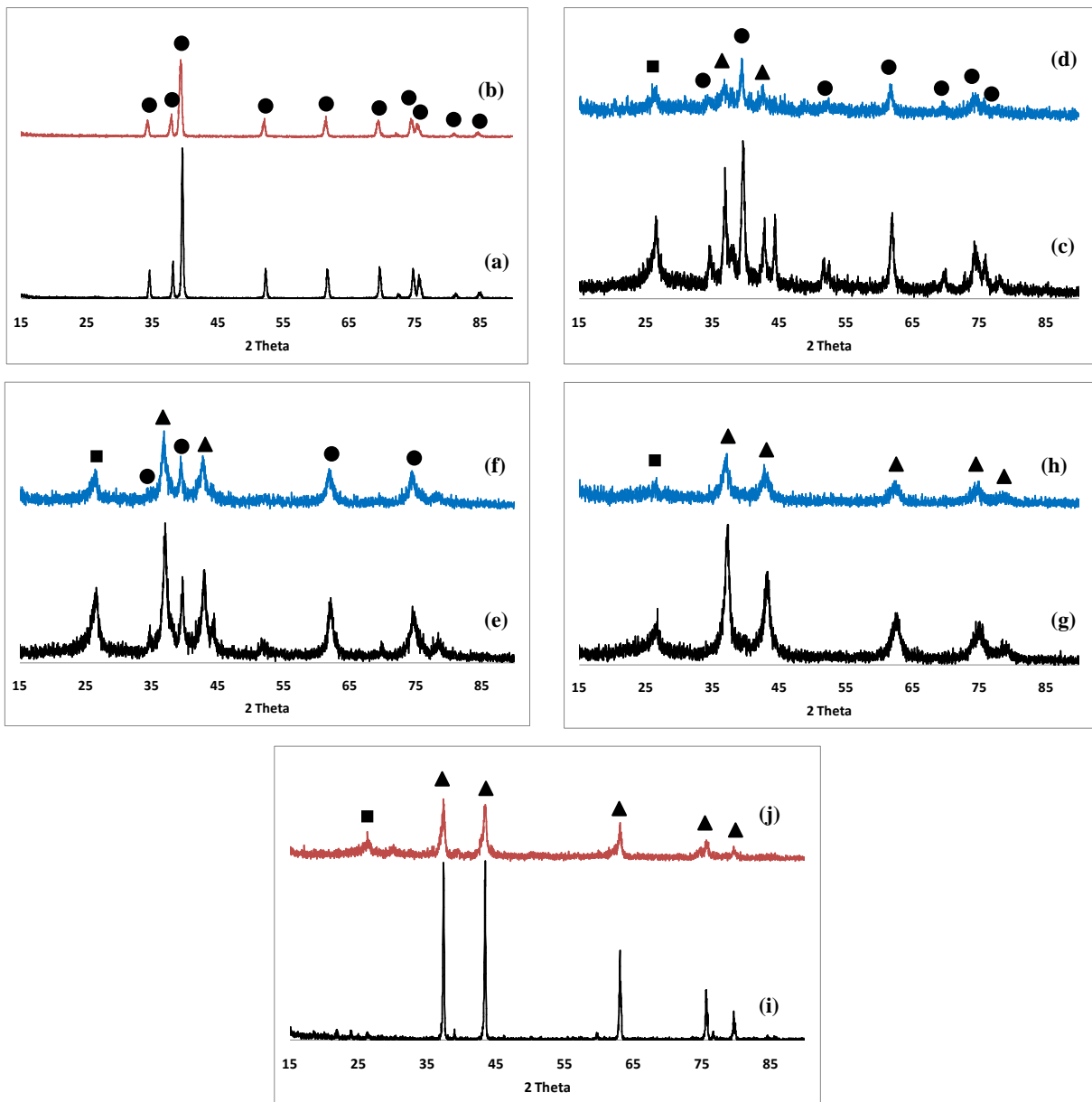


**Tabla 16.** Reacciones que podrían ocurrir en presencia de H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S y sus energías libres de formación en kcal/mol (Modificada de [118]).

Reacción	^G (K)		
	400	600	800
(1) Mo <sub>2</sub> C + 2H <sub>2</sub> → 2Mo + CH <sub>4</sub>	1,3	5,9	11,4
(2) Mo <sub>2</sub> C + 4H <sub>2</sub> S → 2MoS <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub>	-59,5	-65,9	-53,6

Al evaluar los resultados obtenidos por DRX antes y después de reacción (Figura 53), puede observarse como las fases carburadas se mantienen estables luego de haber sido sometidas a períodos sucesivos de reacción y activación, mostrando una resistencia a la sulfuración de las especies metálicas. Los difractogramas obtenidos después de reacción de los sistemas másicos, pueden encontrarse con mayor detalle en el apéndice B. Este resultado concuerda con lo reportado por Dhandapani y colaboradores [4], donde al caracterizar el catalizador después de reacción en reacciones de HDT, no observaron un cambio en las señales correspondientes a los difractogramas del Mo<sub>2</sub>C, sin embargo los resultados obtenidos por XPS mostraron la presencia de fases sulfuradas (carbosulfuros o sulfuro metálico). En un estudio realizado por Sajkowski et al. [129] se confirmó que bajo las condiciones típicas de hidrot ratamiento durante más de 10 días, los catalizadores másicos y soportados de Mo<sub>2</sub>C, mantuvieron su estructura cristalográfica a pesar de que fue notado un consumo de azufre durante el transcurso de la reacción. Los autores proponen que la sulfuración ocurriría en las “regiones” más externas de las partículas, resultando en la formación de sitios activos adicionales, por ejemplo pares Mo-S. Presumiblemente esta forma activa de la superficie se alcanzaría durante el inicio de la reacción y se mantendría estable durante toda la corrida.





**Figura 53.** DRX antes y después de reacción para los sistemas: (a) Mo(100%), (b) Mo(100%)-DR, (c) Mo(75%)V(25%), (d) Mo(75%)V(25%)-DR, (e) Mo(50%)V(50%), (f) Mo(50%)V(50%)-DR, (g) Mo(25%)V(75%), (h) Mo(25%)V(75%)-DR, (i) V(100%), (j) V(100%)-DR. ▲  $V_8C_7$  ●  $Mo_2C$  ■ Carbón grafítico



# Catalizadores soportados

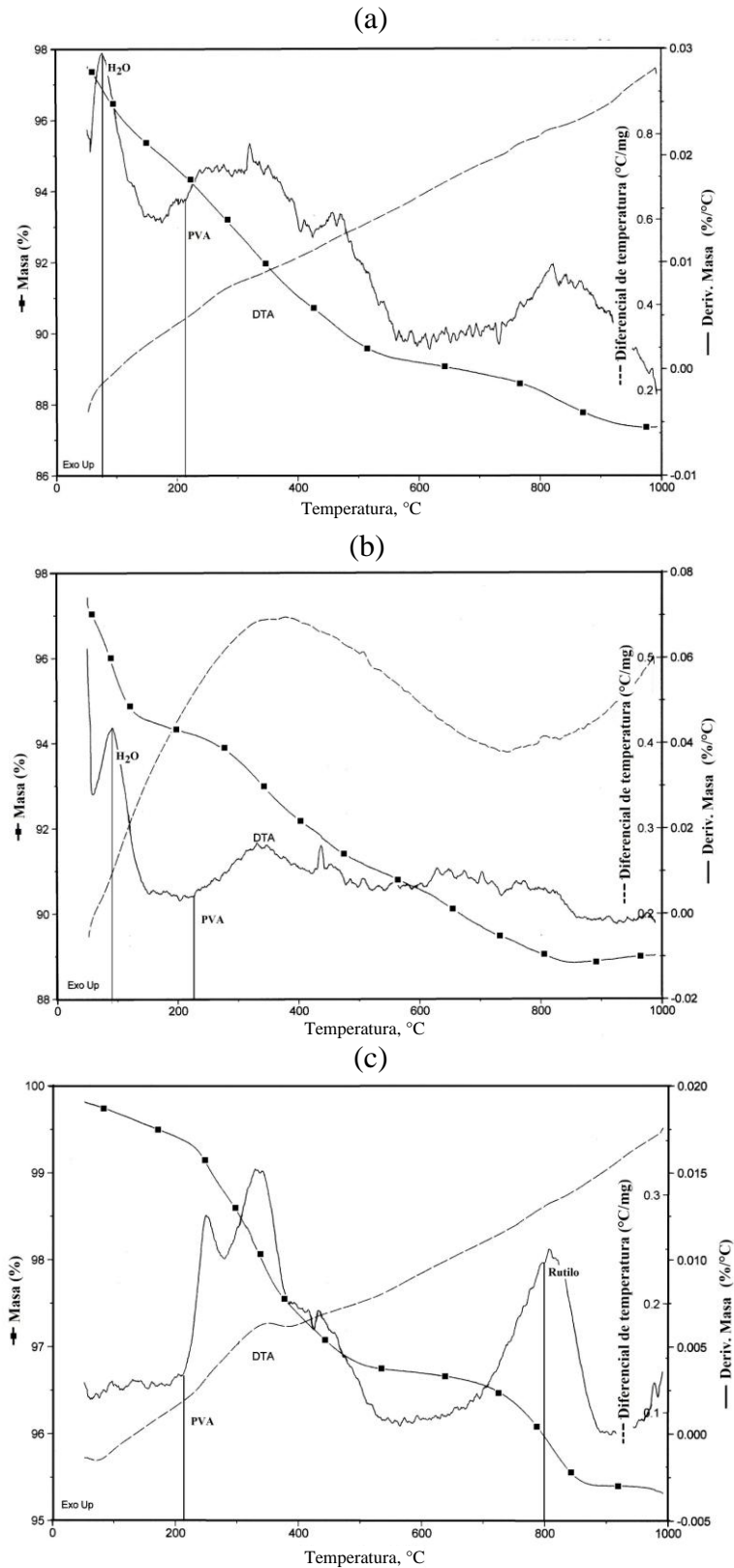


## **5.3 Catalizadores monometálicos**

### **5.3.1 Síntesis y caracterización**

Con el fin de determinar la temperatura de calcinación de los sistemas soportados sobre sílice, titania y  $\gamma$ -alúmina, se realizó un análisis termogravimétrico diferencial (TGA-DTA) (Figura 54). Las Figuras 54-a y 54-b, correspondientes a los sistemas V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA y V/SiO<sub>2</sub>-PVA respectivamente, muestran como la masa de estos sistemas disminuyó rápidamente, especialmente cuando la temperatura alcanzó los 100°C, lo cual puede atribuirse a la pérdida de agua adsorbida. Posteriormente la masa del precursor se redujo lentamente, por encima de los 200°C lo que coincide con la temperatura de descomposición del polivinilalcohol. Es importante señalar que en el caso del sistema soportado sobre  $\gamma$ -alúmina, se observa una pérdida de peso entre ~400°C y 1000°C. Esto puede atribuirse a que al ocurrir sucesivas deshidrataciones se forman diferentes estados intermedios, cuya fórmula general es Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O con 0 < x < 1; hasta llegar a la completa deshidratación de la especie con la formación de la  $\alpha$ -alúmina. Estos sistemas formados, difieren unos de otros en su composición química y estructura cristalina [130]. En cambio, para el sistema soportado sobre sílice, se encuentra un comportamiento bastante uniforme a partir de los 400°C y hasta el final del análisis. Por otro lado, en el caso del sistema soportado sobre titania, Figura 54-c, se observan dos disminuciones significativas en peso. La primera de ellas correspondiente a la descomposición del PVA, como se mencionó anteriormente, y la segunda se corresponde al cambio de fase de anatasa a rutilo.

En función de esto, se determinó la temperatura de calcinación de los sistemas V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA, V/TiO<sub>2</sub>-PVA y V/SiO<sub>2</sub>-PVA, siendo ésta de 350 °C, promoviendo así la completa descomposición del PVA.



**Figura 54.** Termogramas TGA-DTA obtenidos para los sistemas (a) V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA, (b) V/SiO<sub>2</sub>-PVA y (c) V/TiO<sub>2</sub>-PVA.



El contenido de vanadio para los sistemas sintetizados se muestra en la Tabla 17. En algunos casos el contenido metálico es inferior al nominal, quedando el resto en solución durante el proceso de síntesis.

**Tabla 17.** Contenido de vanadio (% p/p), áreas específicas y volumen promedio de poro de los soportes y sistemas sintetizados.

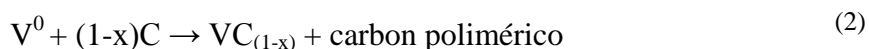
Sistema	%V Nominal	%V ( $\pm 0,01$ )	Área BET ( $m^2/g$ )	Volumen promedio de poro (ml/g)
C	--	--	593	0,50
V/C	1,00	0,64	392	0,37
C-Norit	--	--	552	1,89
V/C-Norit	1,00	0,77	314	1,08
C-Norit-O <sub>3</sub>	--	--	650	2,23
V/C-Norit-O <sub>3</sub>	1,00	0,76	183	0,63
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	223	0,76
V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA	1,00	1,00	193	0,66
TiO <sub>2</sub>	--	--	13	0,04
V/TiO <sub>2</sub> -PVA	1,00	1,00	10	0,04
SiO <sub>2</sub>	--	--	350	1,70
V/SiO <sub>2</sub> -PVA	1,00	0,90	215	0,74

En la Tabla 17 se muestran también las medidas de área específica para los distintos sistemas y soportes. En todos los sistemas analizados se observa una disminución tanto en el área como en el volumen promedio de poro, una vez que se ha incorporado la fase metálica.

Al comparar los resultados obtenidos para los soportes C-Norit y C-Norit-O<sub>3</sub>, puede observarse un aumento en el área de ~15%, lo que indica que el tratamiento con ozono sobre el carbón incrementó el área específica. El ozono reacciona con la estructura del carbón activado, ampliando el tamaño y generando nuevos poros, principalmente



microporos [131]. Por otro lado, los resultados obtenidos de la caracterización textural muestran que la deposición de vanadio causa una disminución en la microporosidad, y por lo tanto del área específica. Para comprender el efecto generado en el área, es necesario analizar el proceso de síntesis; así la reacción entre  $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ ,  $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$  y el carbón puede escribirse de la siguiente manera:



Como resultado de la reacción, una gran cantidad de calor de formación del  $\text{VC}_{1-x}$  pudo haber acelerado la formación del  $\text{V}_8\text{C}_7$  y reorganizado al carbón activado usado como soporte [93]. De acuerdo con esto, la mezcla metal-carbón podría haberse formado inicialmente con los átomos de carbón superficial y posteriormente se generaría la segregación del carbón grafitico, pudiendo encapsular el sistema metal-carbón [132]. La segregación del carbón hacia la superficie de las nanopartículas metálicas continuaría hasta alcanzar el equilibrio con la fase carburada. Al alcanzar el estado de equilibrio, se tendría la formación de la fase estable  $\text{V}_8\text{C}_7$  (nanoparticulado) embebida en carbón poliaromático.

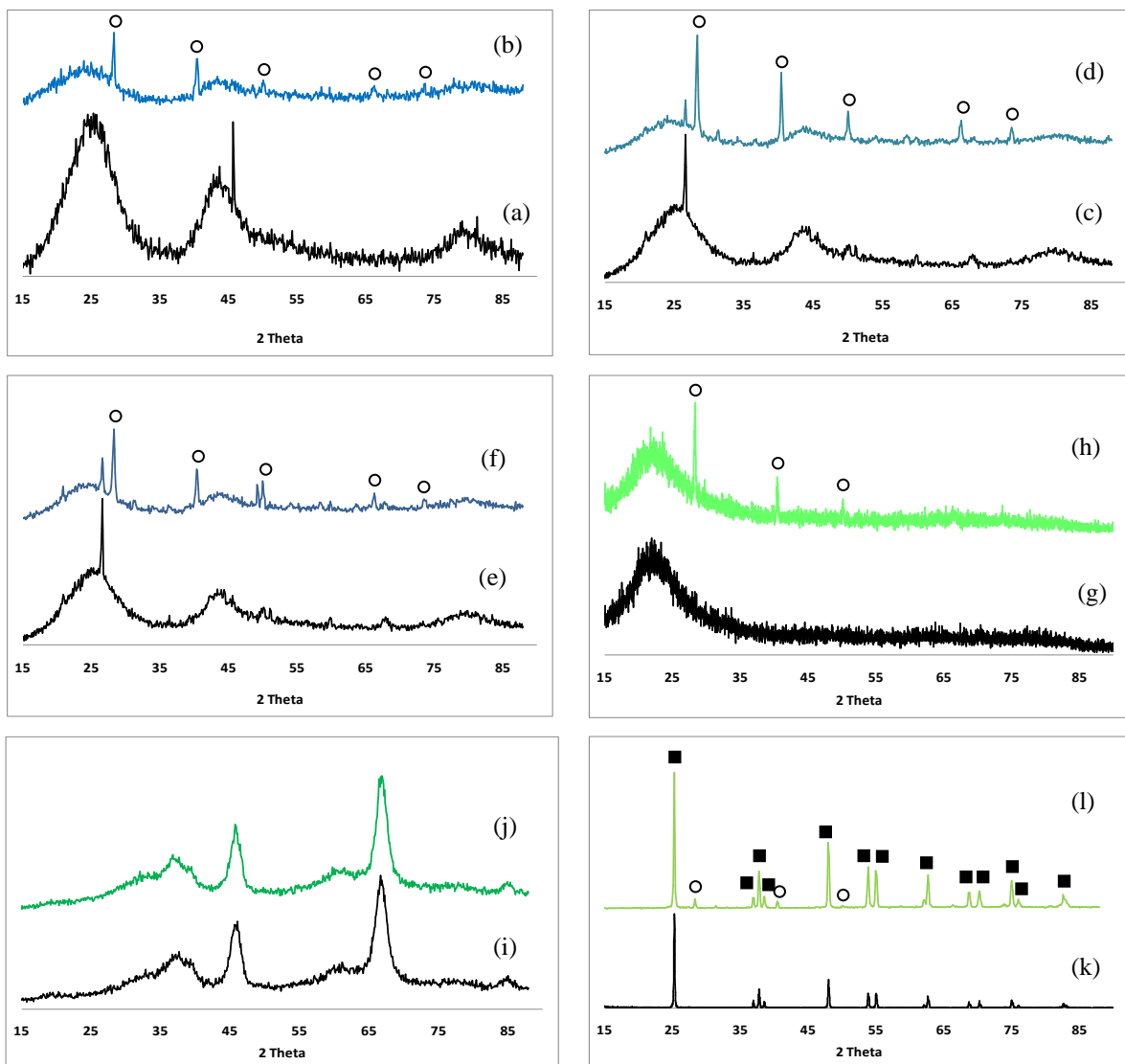
Lo anterior sugiere, que la deposición de las especies de vanadio en el carbón poliaromático podría causar la disminución en la porosidad, debido a que estas nuevas estructuras producirían el bloqueo de los poros en el soporte.

En cuanto a la sílice y la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se tiene que estos se adquieren comercialmente como polvos de alta área superficial y se considera que poseen superficies más ásperas que la titania. La superficie de la  $\gamma$ -alúmina es inherentemente robusta debido a que se forma de la deshidratación de la bohemita, donde la pérdida de agua genera vacíos en el óxido. La titania (P25), es preparada por hidrólisis de llama a alta temperatura, lo cual favorece la formación individual de cristales simples de las fases anatasa y rutilo, pero sin porosidad intraparticular [133]. Estas diferencias texturales podrían afectar la nucleación y crecimiento de los cristales del sulfuro metálico en la superficie del óxido, al ser sometido el catalizador a las condiciones de reacción. La microscópica superficie lisa de la titania podría proporcionar menos sitios de nucleación,



favoreciendo la formación de largos cristales del sulfuro al aumentar el contenido metálico, mientras que la superficie irregular de la  $\gamma$ -alúmina favorecería un gran número de sitios de nucleación, disminuyendo la probabilidad de formar grandes islas sulfuradas.

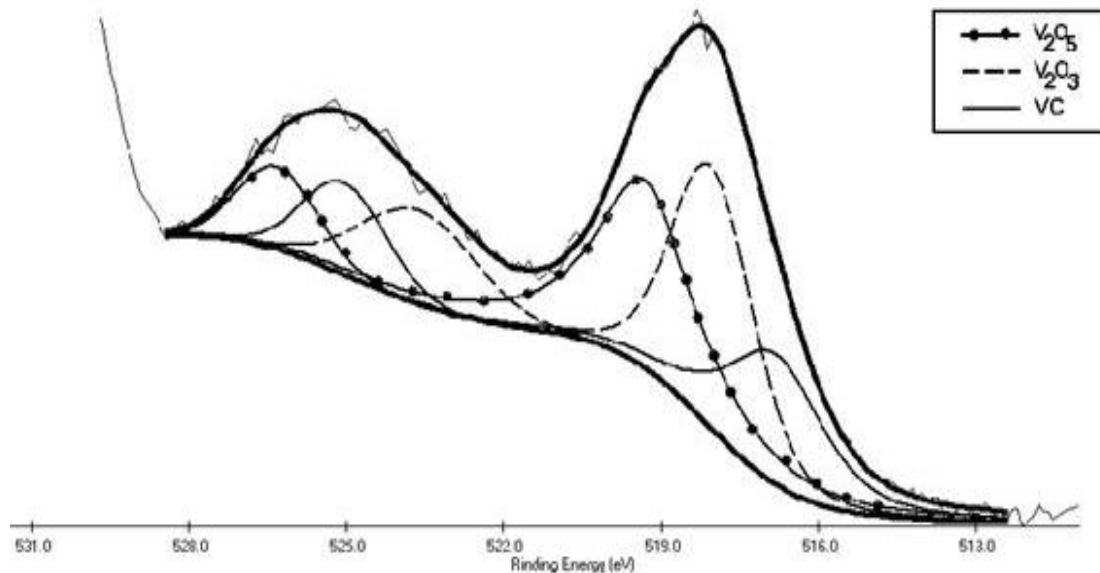
En la Figura 55 se muestran los difractogramas obtenidos por Difracción de Rayos-X, tanto de los soportes como de los catalizadores. Los sistemas no muestran señales significativas correspondientes a las fases de vanadio presentes, lo que indicaría que las especies metálicas se encuentran altamente dispersas en el soporte. Las señales que se observan se corresponden con cloruro de potasio (JCPDS 411476), el cual se genera como producto de la reacción (1), anteriormente descrita. Indicando que, aunque se filtró la solución y se realizaron varios lavados del sólido, se mantuvo presente parte de la sal formada.



**Figura 55.** Difractogramas de los sistemas: (a) Carbón activado, (b) V/C, (c) Carbón Norit, (d) V/Cnorit, (e) Carbón Norit-O<sub>3</sub>, (f) V/Cnorit-O<sub>3</sub>, (g) Sílice, (h) V/SiO<sub>2</sub>-PVA, (i)  $\gamma$ -alúmina, (j) V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA, (k) Titania y (l) V/TiO<sub>2</sub>-PVA. ○ KCl, ■ Anatasa.

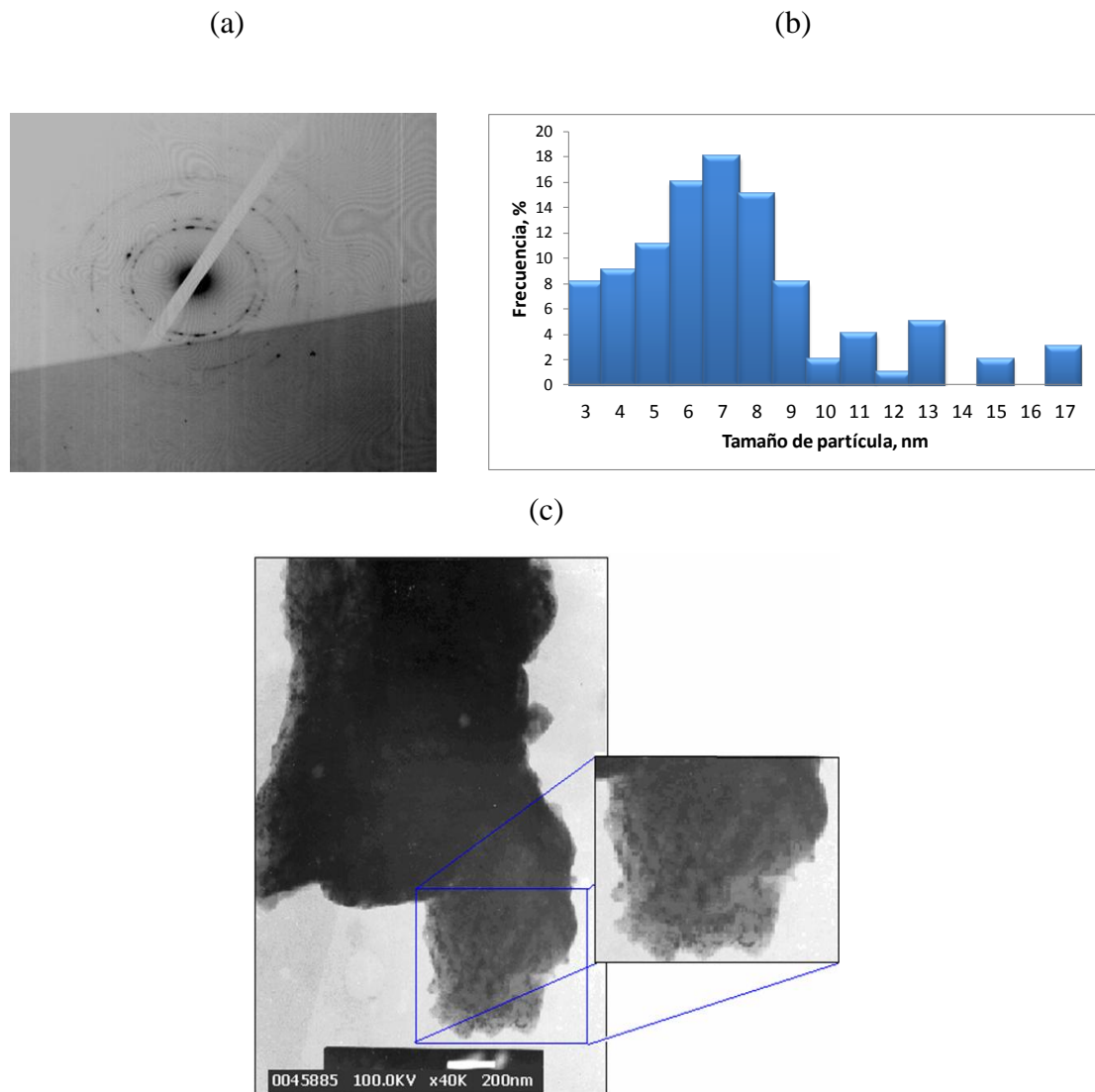
Las determinaciones de vanadio superficial realizadas por XPS al sistema V/C, muestran que del contenido de 0,64% de V presente, aproximadamente la mitad se encuentra en la superficie del catalizador, disponible para reacción. Adicionalmente, se pudo determinar la presencia del carburo de vanadio V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> así como de los óxidos V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figura 56), generados al exponer al catalizador en contacto con el aire.





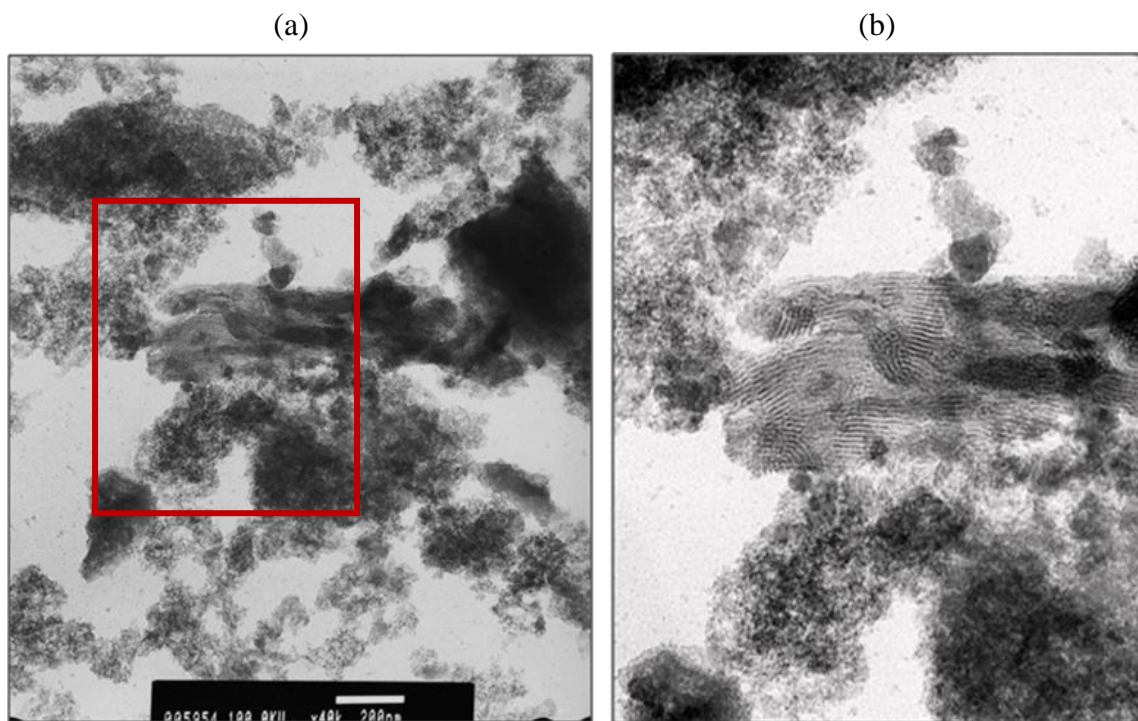
**Figura 56.** Espectro de XPS del sistema V/C. Región  $2p_{3/2}$  del vanadio.

Los análisis por microscopía electrónica de transmisión permitieron determinar la presencia de nanopartículas de vanadio soportadas. Se obtuvo un patrón de difracción de anillos con puntos difusos (Figura 57-a), lo que sugiere que se generaron los sistemas nanoscópicos. Se encuentran también orientaciones preferenciales dentro de un conjunto de cristales lo cual puede apreciarse claramente en los pequeños puntos que se observan sobre los anillos más cercanos al punto focal de la imagen. Adicionalmente, se calculó el tamaño de partícula, mostrando una distribución entre los 2 y 24 nanómetros, con una mayor concentración de especies alrededor de los 7 nm (Figura 57-b). La determinación se realizó al medir más de 100 partículas. Es importante señalar, que se observa en la imagen una buena distribución de las partículas de vanadio sobre la superficie del soporte (Figura 57-c), lo que pudo deberse a que las partículas metálicas suspendidas (V/THF) se mantuvieron bien separadas unas de otras al emplear THF como estabilizante, previniendo la aglomeración indeseada del vanadio en la superficie del carbón.



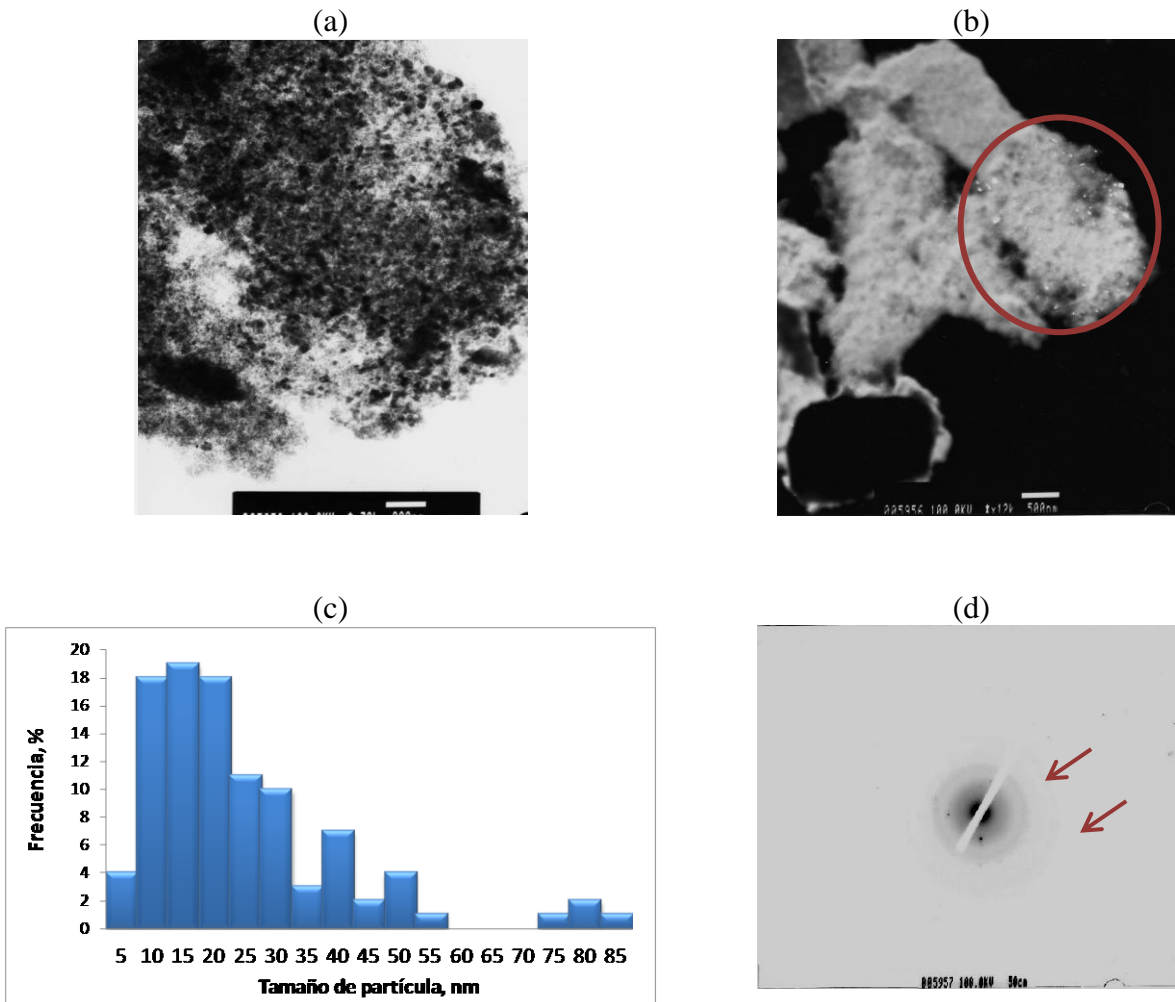
**Figura 57.** Microscopía Electrónica de Transmisión del sistema V/C: (a) Patrón de difracción de electrones (b) Histograma de frecuencia (c) Micrografía. Modo de trabajo: campo claro. Micromarca: 200nm.

En la Figura 58-a, puede apreciarse como ciertas áreas del soporte se ordenan formando pequeñas láminas paralelas, con una separación de entre 2-4 nm. Esto puede observarse con más detalle al realizar una ampliación de la imagen, duplicando el tamaño de la zona de interés (Figura 58-b). Este ordenamiento podría ser generado por el rearreglo creado al formarse las nanopartículas de vanadio embebidas en el carbón poliaromático.



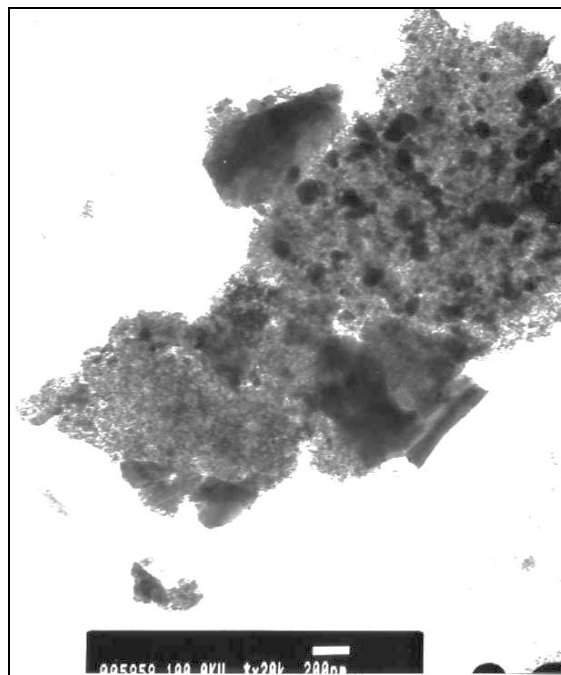
**Figura 58.** TEM del Sistema V/C: (a) Micrografía. Modo de trabajo: campo claro. Micromarca: 200nm (b) Ampliación de la zona seleccionada en la micrografía: 2 veces.

La Figura 59-a muestra las imágenes en un modo de campo claro para el sistema V/Cnorit. Aquí se genera un contraste por dispersión, donde las zonas más oscuras se presentan como puntos uniformemente distribuidos sobre el soporte, los cuales podrían corresponder a partículas metálicas (compuestos de vanadio). Para apoyar esta sugerencia se realizó un campo oscuro de la muestra en estudio (Figura 59-b), en el cual pueden observarse puntos brillantes en las zonas donde en campo claro se observaban puntos oscuros, corroborando así, que dichos puntos se corresponden con partículas metálicas y no con aglomeraciones del soporte. El histograma de frecuencia (Figura 59-c), muestra una distribución de tamaño de partícula que va desde 5 hasta 85 nm, encontrándose que un 45% se ubica en un intervalo de (10-20) nm. Adicionalmente, se realizó un patrón de difracción a la muestra en estudio, encontrándose la formación de un patrón de anillos con puntos (Figura 59-d). Es de hacer notar, que se observaron pocos anillos lo suficientemente nítidos como para establecer una adecuada identificación de las especies cristalinas presentes.



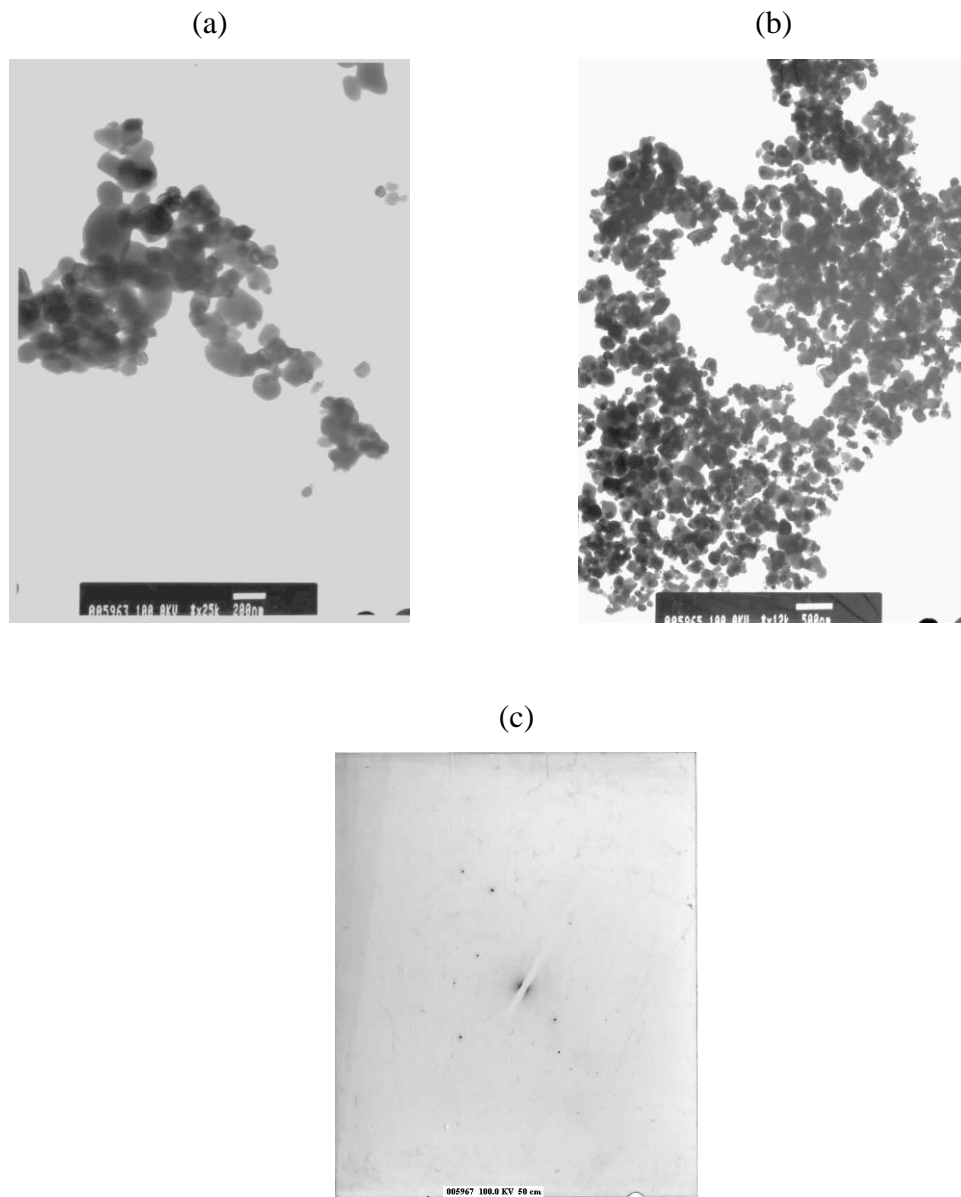
**Figura 59.** TEM del sistema V/C-Norit (a) Micrografía. Modo de trabajo: campo claro. Micromarca: 200nm (b) Micrografía. Modo de trabajo: campo oscuro. Micromarca: 500 nm (c) Histograma de frecuencia y (d) Patrón de difracción de electrones.

La Figura 60, muestra la imagen del sistema vanadio soportado sobre carbón Norit tratado con ozono. Aunque los sistemas V/C, V/C-Norit y V/Cnorit-O<sub>3</sub> mostraron imágenes similares, encontrándose especies cristalinas con una morfología esférica, se obtuvieron variaciones significativas en el tamaño de las partículas. Siendo mayor para el carbón tratado con ozono.



**Figura 60.** Micrografía del sistema V/Cnorit-O<sub>3</sub>. Modo de trabajo: campo claro. Micromarca: 200 nm.

Para los sistemas TiO<sub>2</sub>-PVA y V/TiO<sub>2</sub>-PVA, se muestran las Figuras 61-a y 61-b, respectivamente. Las imágenes obtenidas en un modo de campo claro, no muestran mayor diferencia entre ellas, debido a que el óxido de titanio se encuentra cristalizado principalmente en la fase anatasa, ocasionando un solapamiento de las imágenes generadas por las especies de vanadio soportadas de menor tamaño y/o grado de cristalinidad. El patrón de difracción (Figura 61-c) muestra una mayor cantidad de puntos que en los casos anteriores, pero de igual manera no presentan una orientación preferencial, por lo que resulta inviable su indexación.



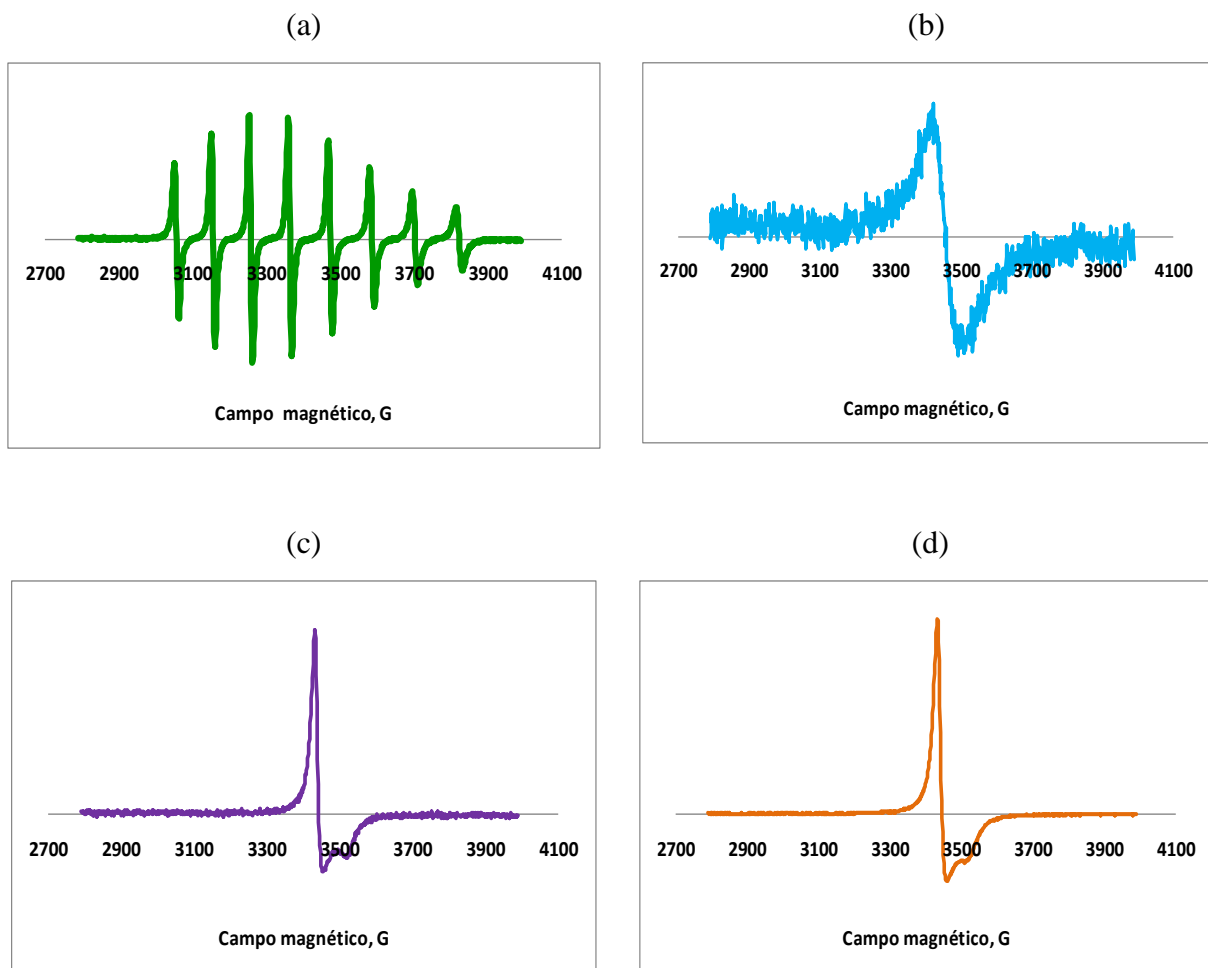
**Figura 61.** (a) Micrografía del soporte TiO<sub>2</sub>-PVA. Modo de trabajo: campo claro. Micromarca: 200 nm b) Micrografía del sistema V/TiO<sub>2</sub>-PVA. Modo de trabajo: campo claro. Micromarca: 500 nm (c) Patrón de difracción.

Por otro lado, se tiene que la Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) permite medir la energía necesaria para cambiar la orientación del espín de un electrón en un campo magnético. La señal en RPE se produce como resultado del momento total del





electrón  $S$ , ya sea que se encuentren en alto o bajo espín. Para el vanadio, el caso más simple es cuando se tiene el  $V^{4+}$ , el cual se corresponde con un  $d^1$  ( $S = 1/2$ ) [134-137]. Es importante señalar, que la química del vanadio (IV) es dominada por el ión vanadilo  $VO^{2+}$ . Para el caso del  $V^{3+}$ , o  $d^2$ , el momento total de espín es  $S = 0$  para bajo espín (no muestra señal de RPE) o  $S = 1$  en la configuración de alto espín. En principio, el sistema con  $S = 1$  es susceptible a las medidas realizadas por RPE sin embargo, el tiempo de relajación es muy corto y se generan señales anchas que son difíciles de detectar. En el caso del  $V^{2+}$  en la configuración de alto espín ( $d^3$ ,  $S = 3/2$ ) se comporta de manera similar al  $V^{3+}$ , mientras que en bajo espín ( $S = 1/2$ ) podría mostrar señal de RPE. En función de esto, se tiene que el estado de oxidación a escoger en RPE para compuestos de vanadio es ciertamente  $V^{4+}$  [138], encontrándose el factor  $g$  en estos compuestos entre 1,94 y 1,98. Otro valor a considerar es la constante de acoplamiento hiperfina  $A$ , la cual cuantifica la magnitud del acoplamiento del espín del electrón y nuclear. Debido a que el espín nuclear del  $^{51}V$  es  $I = 7/2$ , las líneas obtenidas por las especies de  $V^{4+}$  mononucleares son desdobladas en  $2I + 1 = 8$  líneas. En la Figura 62-a, se observa el espectro generado a partir de la solución de vanadio ( $VCl_3 \cdot 3THF/K[BEt_3H]/THF$ ), en el cual se muestra claramente el patrón con las ocho líneas característica del  $VO^{2+}$  en un sistema isotrópico, con acoplamiento entre el momento espín del electrón y el nuclear.



**Figura 62.** Espectros por RPE de: (a) Solución de  $VCl_3 \cdot 3THF / K[BEt_3H] / THF$  (b)  $V/SiO_2$ -PVA (c)  $V/Al_2O_3$ -PVA y (d)  $V/TiO_2$ -PVA.

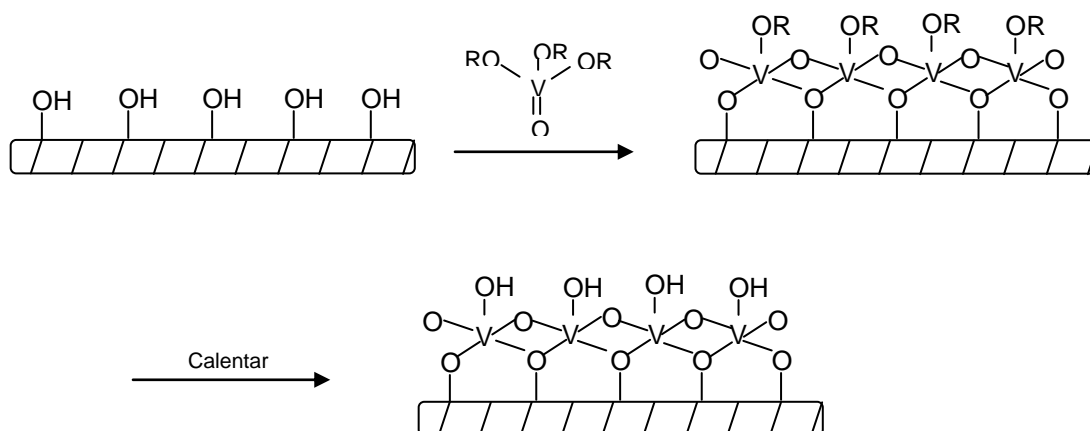
En la Tabla 18, se encuentran reportados los valores del factor  $g$  calculados para los sistemas soportados sobre los carbones activados, la  $\gamma$ -alúmina, sílice y titania. Adicionalmente, se realizó un blanco con el carbón activado Riedel de Haën (identificado como carbón reducido). Este fue sometido al mismo proceso de síntesis pero sin incorporar el aducto metálico. Puede observarse como para los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $TiO_2$  se obtienen señales que coinciden con los valores de  $g$  reportados para  $V^{4+}$  [139].



**Tabla 18.** Valores del factor  $g$  para los soportes y los sistemas monometálicos de vanadio soportados.

Sistema	Factor $g$
Carbón reducido	2,0023
V/C	2,0034
Cnorit	2,0763
V/Cnorit	2,0661
Cnorit-O <sub>3</sub>	2,0743
V/Cnorit-O <sub>3</sub>	2,0630
V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA	1,9733
V/TiO <sub>2</sub> -PVA	1,9713
V/SiO <sub>2</sub> -PVA	1,9650

Se ha propuesto que al hacer reaccionar soportes que poseen grupos oxídicos en la superficie como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> o SiO<sub>2</sub>, con alcoholxi-vanadilos, se genera una monocapa de vanadio que recubre la superficie, según el siguiente esquema [130] (Figura 63):



**Figura 63.** Adsorción de alcoholxi-vanadilos sobre soportes con grupos oxídicos superficiales (Modificado de [130]).

Generando de esta manera diferentes entornos químicos que modifican tanto el valor de  $g$  como la simetría del espectro.

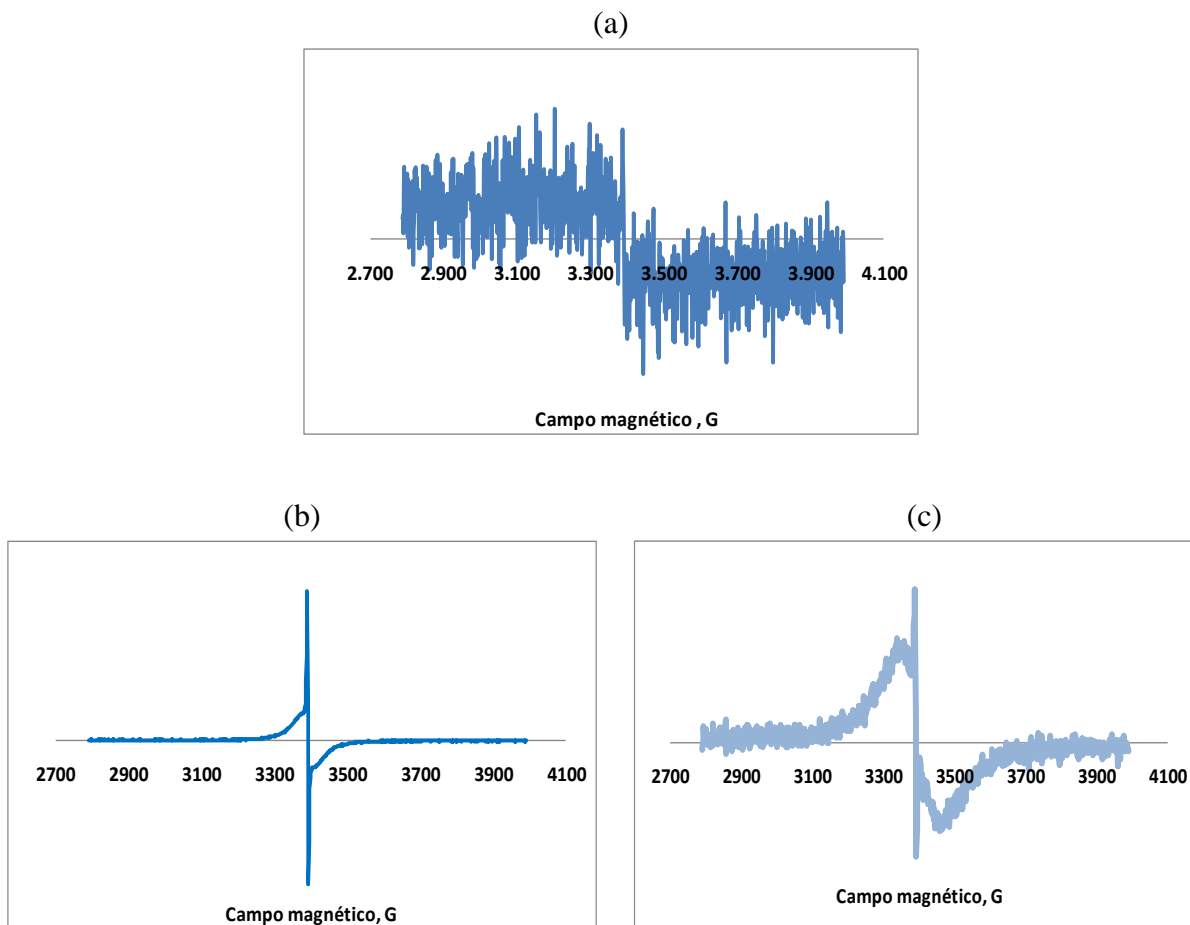


En RPE pueden detectarse dos tipos de especies  $V^{4+}$ : especies aisladas mononucleares que producen señales bien resueltas con acoplamiento hiperfino y clusters (magnéticamente interactuando el  $V^{4+}$  en los polyoxovanadatos) que generan una línea simétrica con un valor de  $g = 1,96$  [134]. Al observar los espectros obtenidos para los soportes oxídicos, se tiene que para la sílice (Figura 62-b), debido a la simetría de la señal y al valor de  $g$ , se pensaría que las especies de vanadio constituyen clusters, mientras que en las señales correspondientes al  $V^{4+}$  en la alúmina y la titania son asimétricas (Figuras 62-c y 62-d), lo que sugiere que las especies metálicas se encuentran aisladas [138].

La Figura 64 muestra los espectros correspondientes al carbón Riedel de Haën antes (Figura 64-a) y después (Figura 64-b) de estar en contacto con la solución reductora y el sistema V/C (Figura 64-c). Inicialmente, el carbón no presenta un comportamiento paramagnético relevante, dado que la señal que se obtiene es muy débil y en condiciones extremas de ganancia en el espectrómetro, sin embargo al colocar en contacto el carbón con la solución de  $K[BEt_3H]/THF$ , se favorece la formación de radicales libres estabilizados en el carbón, llamados enlaces dangling, mostrando un espectro con una única línea intensa simétrica sin acoplamiento de la estructura hiperfina y con un valor de  $g$  muy cercano al del electrón libre, características de carbones analizados en condiciones estándar [140-142].

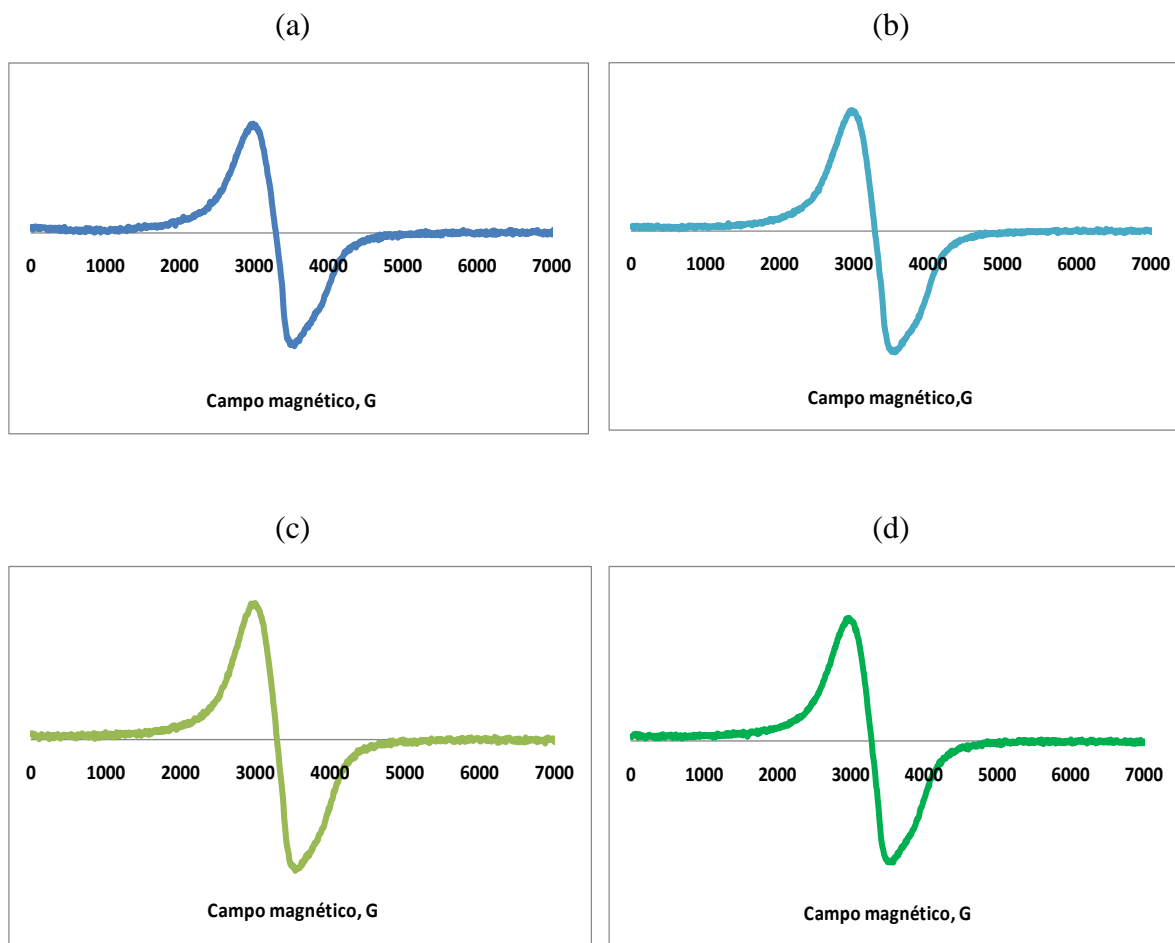
Se ha postulado que debido a la alta densidad de enlaces conjugados en el carbón, se tiene como consecuencia que los electrones desapareados se encuentren altamente deslocalizados, lo que resulta en una pérdida de la especificidad de los centros paramagnéticos [140]. Adicionalmente, la forma y amplitud de la señal de estos espectros no reflejan la fuerza de las interacciones del espín con su entorno [141]. Se han realizado diferentes estudios para comprender la naturaleza física y química de los carbones, entre los cuales se encuentra el efectuado por Silbernagel et al. [141] en el que se sugiere que pueden haber diferentes tipos de radicales, pudiendo ser fenólicos en carbones con bajos contenidos de carbón. Sin embargo al incrementarse el contenido de carbón, cerca del 82%p/p, comenzarían a apilarse las moléculas aromáticas, las cuáles pueden servir como anfitriones para los radicales. En el espectro obtenido del sistema con vanadio (Figura 64-c), pudo observarse una señal con el

mismo valor de  $g$  que la del carbón, por lo que la señal obtenida se asocia a los radicales estabilizados en el soporte y no a las fases metálicas presentes en el catalizador.



**Figura 64.** Espectros por RPE de: (a) Carbón Riedel de Haën (b) Carbón activado-blanco y (c) V/C.

En la Figura 65, se muestran los espectros obtenidos para los sistemas sintetizados sobre carbón Norit. Como puede apreciarse, se obtienen resultados muy semejantes para todos los sistemas, lo que indica que el proceso de ozonización sobre la superficie del soporte no afectó las especies responsables de formar los radicales libres observados en el espectro de RPE. Tampoco se observan señales correspondientes a las especies de vanadio presentes.



**Figura 65.** Espectros por RPE de: (a) Cnorit, (b) V/Cnorit, (c) Cnorit-O<sub>3</sub> y (d) V/Cnorit-O<sub>3</sub>.

Sin embargo, al determinar la cantidad de especies paramagnéticas ( $N_s \cdot g^{-1}$ ), la cual es proporcional al área bajo la curva, puede observarse un aumento en el número de radicales al someter el carbón al proceso de ozonización y se incrementan aun más al realizar el proceso de síntesis, estando acompañado por un ligero desplazamiento en el campo de resonancia en los sistemas con vanadio (Tabla 19). Lo que podría implicar la formación de nuevos centros paramagnéticos.

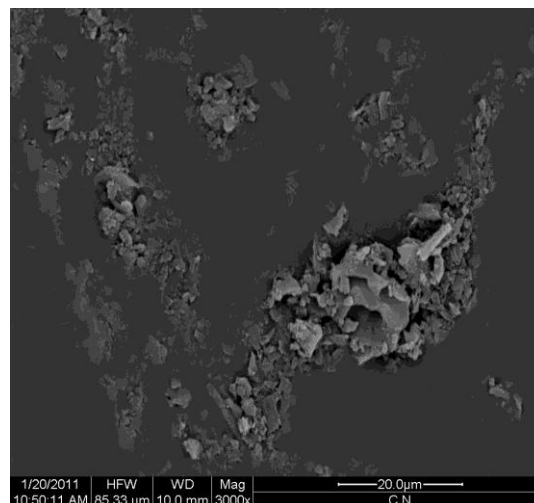
**Tabla 19.** Cantidad de especies paramagnéticas en los diferentes sistemas sintetizados a partir del Cnorit.

Sistema	Área bajo la curva (Ns/g)
Cnorit	$1,98 \times 10^{12}$
Cnorit-O <sub>3</sub>	$2,22 \times 10^{12}$
V/Cnorit	$2,28 \times 10^{12}$
V/Cnorit-O <sub>3</sub>	$2,85 \times 10^{12}$

En la Figura 66, se muestran las imágenes obtenidas por MEB de los sistemas sobre carbón. En general, las imágenes muestran partículas irregulares dispersas de tamaño variado, sin embargo en el carbón Riedel de Haën (Figura 66-a) se observan láminas de mayor tamaño

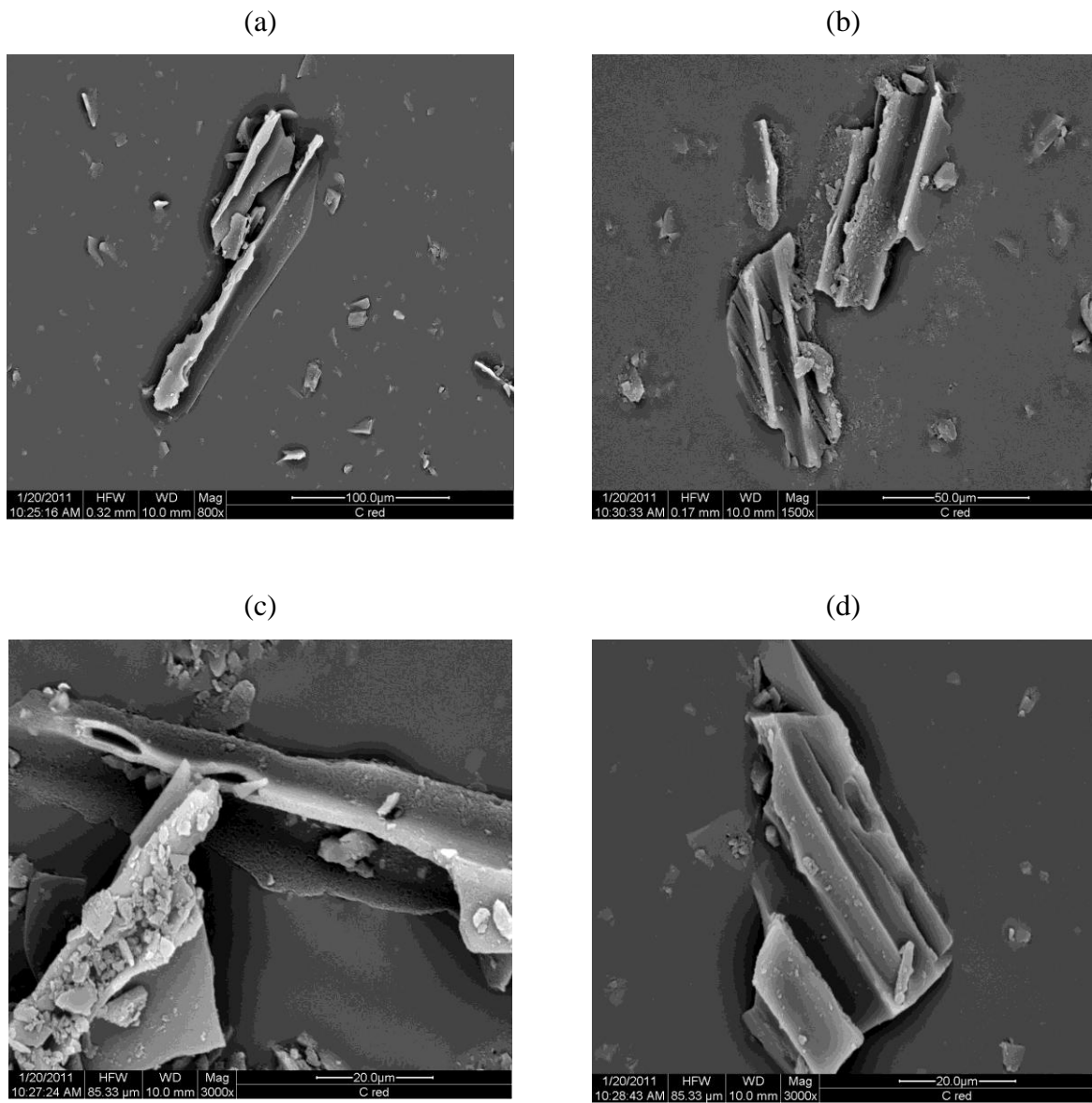
(a)

(b)



**Figura 66.** Microscopía Electrónica de Barrido de los soportes: (a) Carbón Riedel de Haens (Micromaraca: 50µm) y (b) Cnorit (Micromaraca: 20µm).

Una vez realizado el proceso de reducción se encuentra una mayor proporción de estas láminas en el soporte (Figura 67).



**Figura 67.** Microscopía Electrónica de Barrido del Carbón Riedel de Haens después de ser sometido al proceso de reducción: (a) Micromarca: 100 μm, (b) Micromarca: 50 μm, (c) Micromarca: 20 μm y (d) Micromarca: 20 μm.

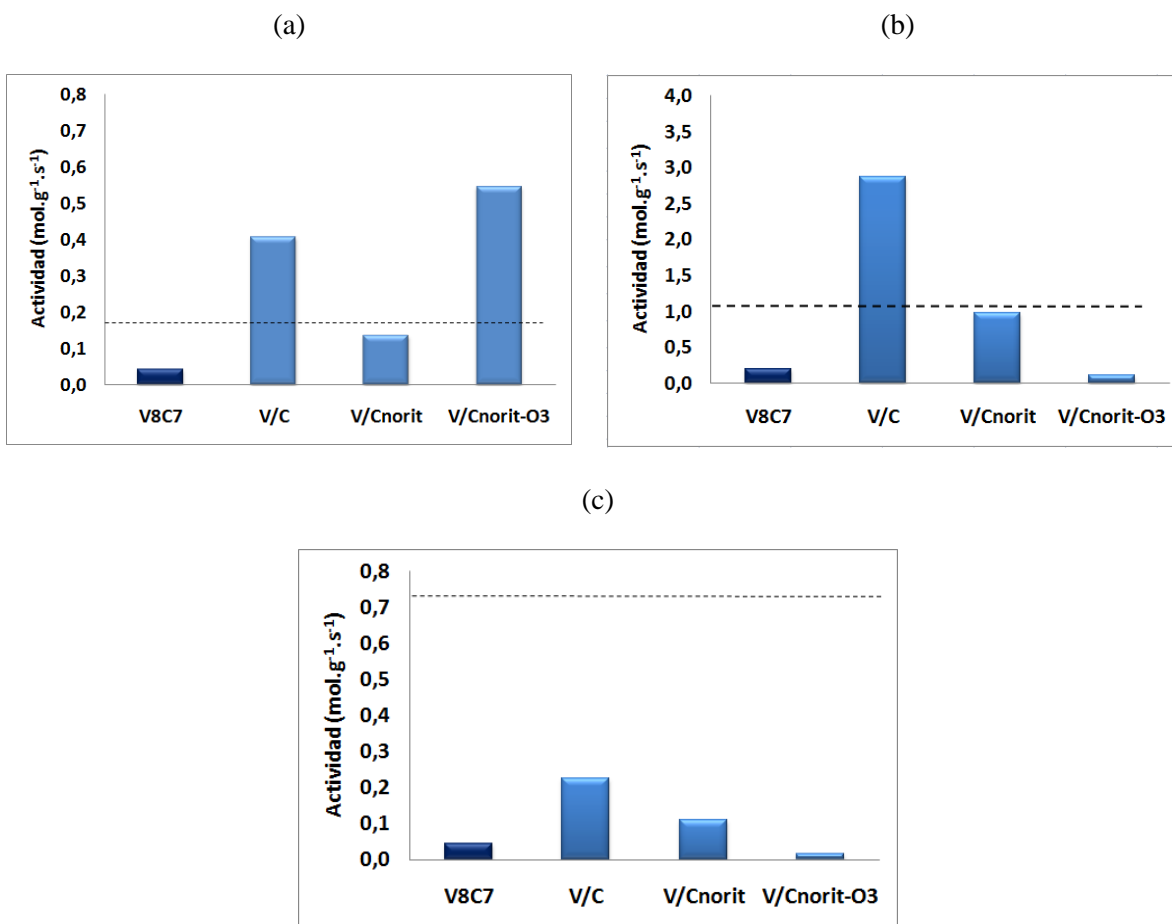


### 5.3.2 Actividad catalítica

En la Tabla 20 se presentan los resultados obtenidos en las reacciones de HDS, HYD y HDN para el catalizador comercial, el catalizador másico de vanadio y los soportados sobre carbón. En general puede observarse un aumento en la actividad al soportar el vanadio sobre carbón, siendo más resaltante al emplear el carbón Riedel de Haën. Adicionalmente, se aprecia como en las reacciones de hidrodesulfuración, todos los sistemas muestran una conversión inicial mayor a la del catalizador comercial sin embargo, estos se van desactivando lentamente al transcurrir la reacción. Para las reacciones de hidrogenación, se tiene que el sistema V/C no solo muestra la mayor de las conversiones, sino que además esta se mantiene estable durante el ensayo catalítico. Aunque en las reacciones de hidrodesnitrogenación todos los sistemas muestran una conversión inicial importante, puede verse como se genera una rápida desactivación, siendo más marcado el caso del V/Cnorit-O<sub>3</sub>. Estos resultados se correlacionan con los valores de actividad calculados para cada sistema (Figura 68).

**Tabla 20.** Medidas de conversión inicial, conversión final y actividad para el catalizador comercial, V/C, V/Cnorit y V/Cnorit-O<sub>3</sub> en reacciones de HDS, HYD y HDN.

	Cat. Comercial	V/C	V/Cnorit	V/Cnorit-O <sub>3</sub>
<b>HDS</b>				
C.I. (%)	54	95	75	93
C.F. (%)	53	81	42	89
Actividad (mol/g.s)	0,19	0,41	0,13	0,54
<b>HYD</b>				
C.I. (%)	80	98	75	73
C.F. (%)	74	98	73	14
Actividad (mol/g.s)	1,00	2,86	0,97	0,11
<b>HDN</b>				
C.I. (%)	100	100	65	93
C.F. (%)	95	60	36	6
Actividad (mol/g.s)	0,74	0,22	0,11	0,02



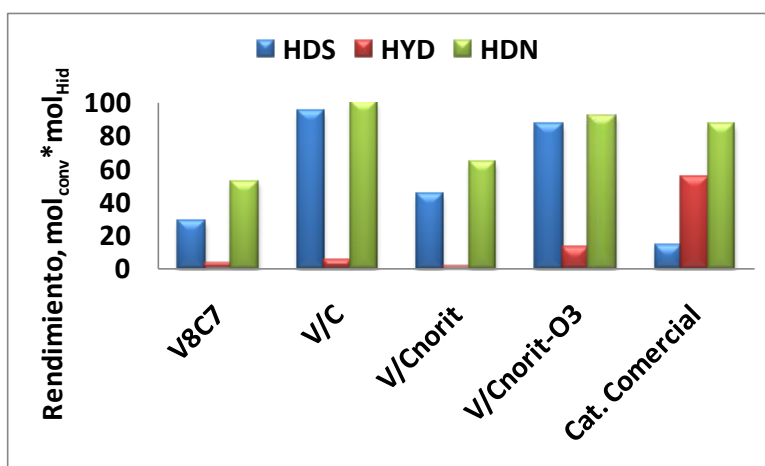
**Figura 68.** Medidas de actividad para los sistemas V<sub>8</sub>C<sub>7</sub>, V/C, V/Cnorrit y V/Cnorrit-O<sub>3</sub> en reacciones de (a) Hidrodesulfuración de tiofenol, (b) Hidrogenación de tolueno y (c) Hidrodesnitrogenación de piridina. ---- Catalizador Comercial.

Se ha reportado que los carburos son capaces de adsorber, activar y transferir hidrógeno activo superficialmente a las moléculas reactantes [118]. La estructura cristalina de los carburos es favorable para la migración del hidrógeno activo desde la superficie del catalizador a las capas internas (sub-superficial), por lo que no queda disponible para la reacción. Sin embargo, la completa saturación de las capas internas con hidrógeno puede prevenir la pérdida del hidrógeno adsorbido sobre átomos superficiales por efecto de la migración. El rol del soporte en la actividad de los carburos podría tener paralelismos con los sulfuros metálicos, donde se ha postulado que parte del hidrógeno que es activado en la fase metálica sulfurada, se desplaza hacia el soporte, el cual actúa como “reservorio” de hidrógeno. Los carbonos activados y



nanoestructurados han sido ampliamente estudiados para almacenar hidrógeno [143], encontrándose que la adsorción de hidrógeno se encuentra asociada con la heterogeneidad de la superficie. Esta heterogeneidad de los carbones incluye impurezas en la superficie, diferentes grupos funcionales y polidispersidad de microporos (heterogeneidad estructural).

Los análisis realizados por cromatografía de gases mostraron que los productos de reacción obtenidos en las condiciones en estudio, estaban constituidos en su mayoría por compuestos resultantes de la ruta de hidrogenación, tanto para las reacciones de HDS como de HDN, incrementando significativamente la pre-hidrogenación en comparación con el catalizador másico de vanadio (Figura 69).



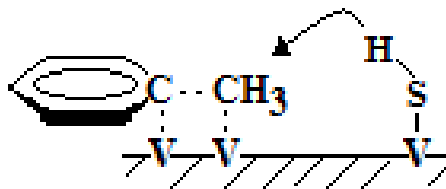
**Figura 69.** Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HDS de tiofeno, HYD de tolueno y HDN de piridina para el catalizador Comercial, V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> másico y los catalizadores de V soportados sobre carbón.

En cuanto a la reacción de hidrodesulfuración, puede observarse como el catalizador V/Cnorit-O<sub>3</sub> posee la mayor actividad y una alta producción de productos hidrogenados, equiparable en este último sentido, al catalizador V/C, mostrando ser 4 veces superior al sólido V<sub>8</sub>C<sub>7</sub>, indicando el efecto del soporte en la generación de las fases activas. Analizando el efecto del carbón, éste no podría ser un simple dispersor de la fase dado que conllevaría a una disminución del tamaño de partícula que se reflejaría en una mayor desulfuración de la molécula de tiofeno. Sin embargo, los resultados muestran que la reacción se orienta selectivamente hacia la formación de productos

hidrogenados. Lo antes descrito evidencia un efecto “orientador” del soporte hacia el favorecimiento de una fase con sitios principalmente hidrogenantes, siendo estos sitios probablemente átomos de vanadio superficiales presentes en los defectos. De la Figura 69 también se desprende el comportamiento del catalizador comercial, el cual es principalmente desulfurante. Siendo este el caso contrario a los catalizadores estudiados, donde el sistema NiMo se encuentra sulfurado y su catálisis pasa por la adsorción del tiofeno a través del átomo de azufre.

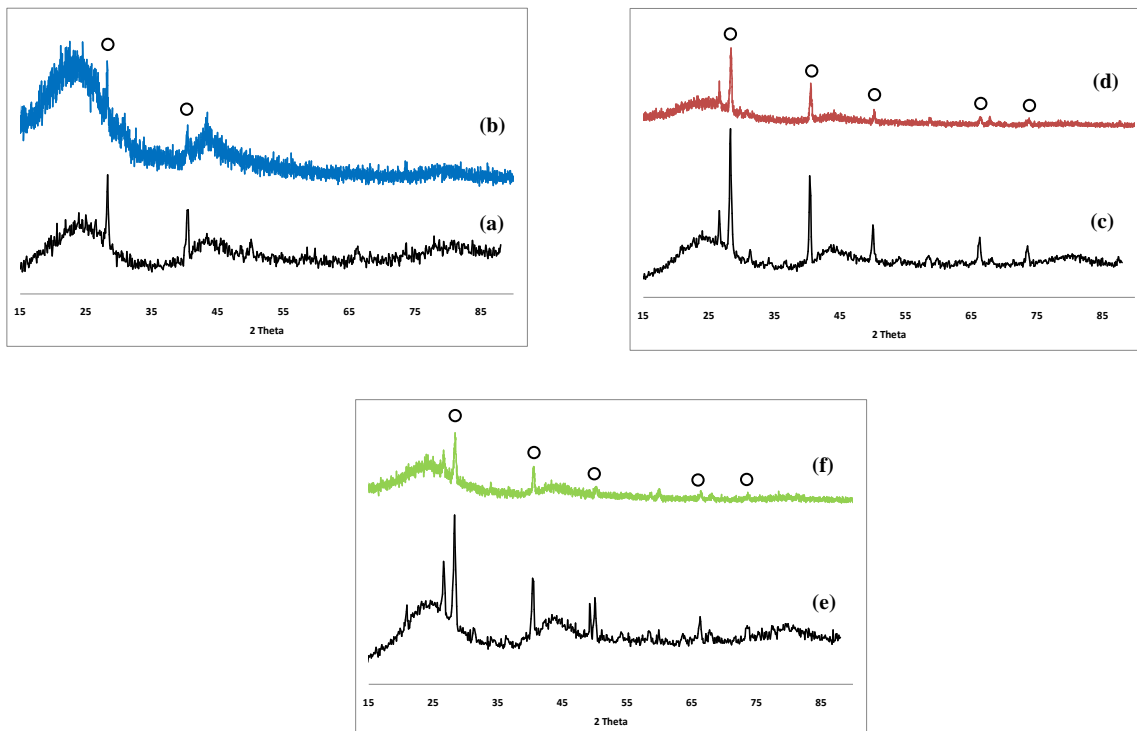
Al evaluar los resultados de las reacciones de HDN, se observa que independientemente del tipo de catalizador se obtuvo como producto principal piperidina, aún empleando el catalizador NiMo sulfurado, conocido en la literatura por su alta actividad en HDN [33]. Este resultado se debe a las condiciones de temperatura establecidas, las cuales fueron insuficientes para la ruptura del fuerte enlace C-N presente en la molécula de piridina.

Por otro lado, en la hidrogenación de tolueno prevaleció la ruptura del grupo metílico para generar benceno (Figura 69). Este resultado podría explicarse por la presencia de sitios Brønsted, que pudieran estar vinculados a la fase sulfurada o a remanentes de la fase oxídica de vanadio. Estos sitios de ácidos serían lo suficientemente fuertes como para llevar a cabo la desmetilación de la molécula de tolueno. En este sentido, la molécula de tolueno debe hallarse adsorbida sobre dos centros metálicos adyacentes y próximos al sitio Brønsted (Figura 70). Por otro lado, no hay que descartar el efecto que pueda tener el tamaño de partícula y/o las fases de las capas más externas.



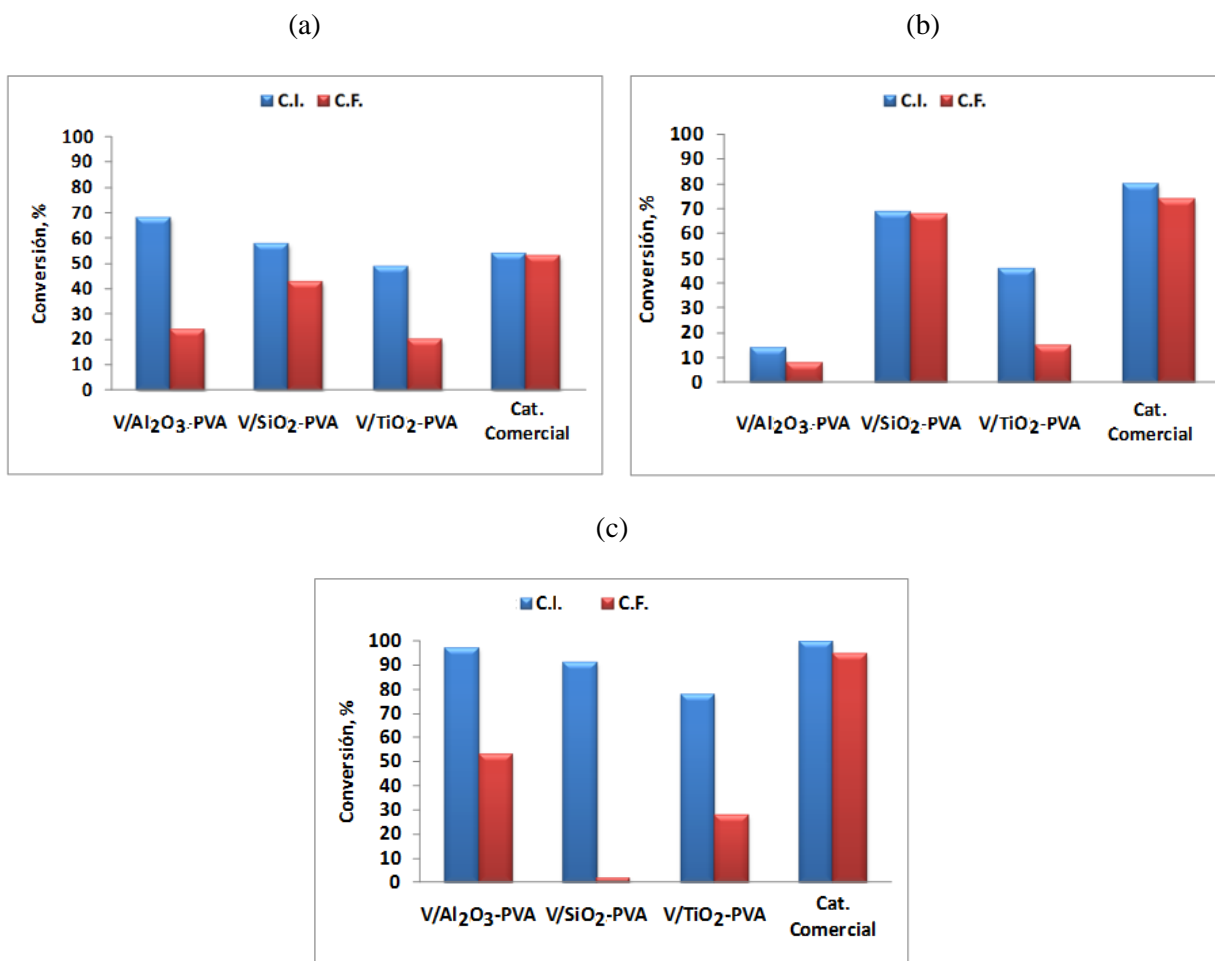
**Figura 70.** Representación del modelo propuesto en la HYD de tolueno.

En la Figura 71 se muestran los patrones de difracción de los sistemas soportados sobre carbón antes y después de reacción. En ninguno de los sistemas se observa la formación de una nueva fase cristalina, debido a la sinterización de las especies de vanadio presentes en el catalizador.



**Figura 71.** DRX antes y después de reacción para los sistemas (a) V/C, (b) V/C-DR, (c) V/Cnorit, (d) V/Cnorit-DR, (e) V/C-Norit-O<sub>3</sub> y (f) V/C-Norit-O<sub>3</sub>-DR. ○ KCl.

En la Figura 72 se muestra los resultados obtenidos en la conversión de moléculas modelo en las reacciones de HDS, HYD e HDN, inicialmente (C.I.) y luego de cuatro horas de reacción (C.F.) de los catalizadores sintetizados sobre sílice,  $\gamma$ -alúmina, titania y el catalizador comercial.



**Figura 72.** Medidas de conversión inicial y final para los sistemas V/SiO<sub>2</sub>-PVA, V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA y V/TiO<sub>2</sub>-PVA y el Catalizador Comercial en reacciones de: (a) HDS de tiofeno, (b) HYD de tolueno y (c) HDN de piridina.

Puede observarse como el sistema V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA presenta la mayor conversión tanto en las reacciones de HDS como de HDN, siendo ligeramente superior a las del catalizador comercial, sin embargo es el sistema soportado sobre SiO<sub>2</sub> el que muestra una mayor estabilidad al transcurrir la reacción, mostrando adicionalmente una alta conversión en la reacción de HYD (Tabla 21).

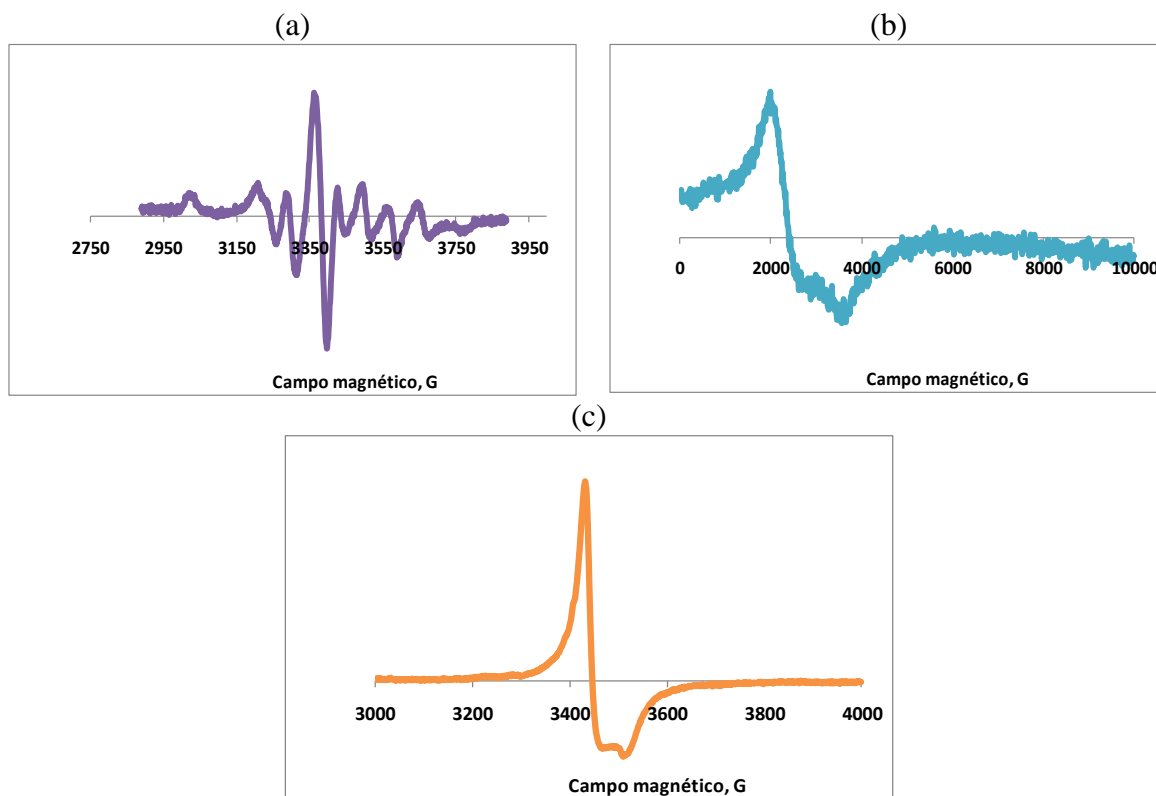


**Tabla 21.** Medidas de conversión inicial, conversión final y actividad para el Catalizador Comercial, V/SiO<sub>2</sub>-PVA, V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA y V/TiO<sub>2</sub>-PVA en reacciones de HDS, HYD y HDN.

	V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA	V/SiO <sub>2</sub> -PVA	V/TiO <sub>2</sub> -PVA	Cat. Comercial
<b>HDS</b>				
C.I. (%)	68	58	49	54
C.F. (%)	24	43	20	53
Actividad (mol/g.s)	0,069	0,141	0,056	0,187
<b>HYD</b>				
C.I. (%)	14	69	46	80
C.F. (%)	8	68	15	74
Actividad (mol/g.s)	0,063	0,855	0,121	1,003
<b>HDN</b>				
C.I. (%)	97	91	78	100
C.F. (%)	53	2	28	95
Actividad (mol/g.s)	0,189	0,005	0,082	0,744

Janssens et al. [141] investigaron la formación y comportamiento catalítico, en reacciones de HDS, de partículas de vanadio soportadas sobre  $\gamma$ -alúmina y sílice reportando que los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -alúmina son más fácilmente sulfurados debido a una mayor dispersión de las partículas metálicas y a que presentan una interacción más débil con el soporte. Por el contrario, los sistemas soportados sobre sílice resultaron ser más difíciles de sulfurar debido a la presencia de grandes cristales de óxidos de vanadio en la superficie. Los resultados obtenidos por RPE concuerdan con estas observaciones, sugiriendo que en la  $\gamma$ -alúmina y la titania se tendrían especies metálicas aisladas, mientras que para la sílice se encontrarían formando clusters. En el caso de la TiO<sub>2</sub>, se muestra una conversión importante en todas las reacciones estudiadas, sin embargo ocurre una rápida desactivación. Se ha sugerido que estas altas conversiones, se deben no solo a una diferencia en la capacidad de dispersión y sulfuración de las fases metálicas, sino también a la formación de especies de Ti<sup>3+</sup> durante el proceso de sulfuración, que actúan como promotores de la fase metálica generando un efecto sinérgico [145]. Los autores sugieren además, que para que sobrevenga este efecto solo sería necesario para la fase

de la titania tener contacto con algunos puntos de la fase sulfurada, debido a que el contacto electrónico se mantendría a través de la banda de conducción de los sólidos. En la Figura 73 se muestran los espectros obtenidos a temperatura ambiente por RPE después de reacción.

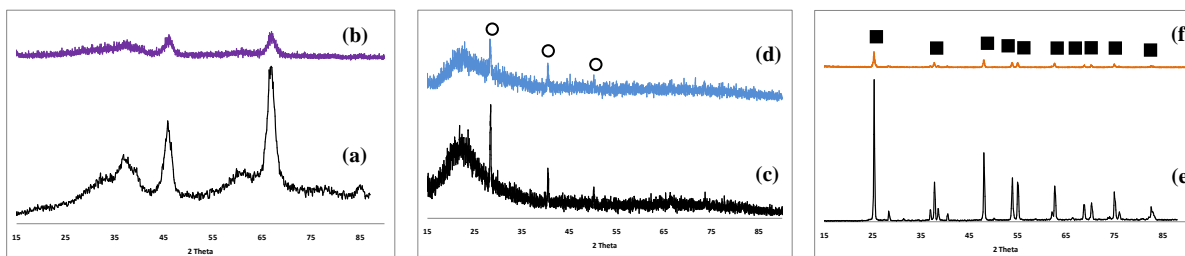


**Figura 73.** Espectros de Resonancia Paramagnética de Electrones después de reacción para los sistemas: (a) V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA (b) V/SiO<sub>2</sub>-PVA y (c) V/TiO<sub>2</sub>-PVA.

En la Figura 73-a, se observa como después de reacción se obtiene un espectro bien resuelto que puede ser atribuido a un electrón desapareado en el ion V<sup>4+</sup> con una distorsionada simetría axial [136], este cambio en el comportamiento magnético puede ser generado por una modificación del entorno químico, mostrando las especies soportadas en la  $\gamma$ -alúmina una menor interacción con el soporte al ser expuesto a las condiciones de reacción, así las partículas metálicas se encontrarían más dispersas en la superficie del soporte. En la Figura 73-b se muestra un corrimiento en el campo de resonancia, variando el factor de g de 1,96 a 2,78, además se genera una pérdida en la

simetría de la señal. Esto podría deberse a una modificación en el entorno químico del ion vanadilo, pudiendo encontrarse sustituciones de átomos de azufre en la estructura [137,141]. En la Figura 73-c, se muestra como la señal correspondiente a  $V^{4+}$  sobre la titania se mantiene prácticamente inalterada al finalizar las reacciones de hidrot ratamiento catalítico, lo que sustentaría el hecho de que la fase metálica se encuentra fuertemente enlazada a los grupos hidroxilos de la superficie, manteniéndose estables durante el transcurso de la reacción, por lo que la desactivación se generaría por efecto del taponamiento de los poros del soporte debido a la rápida formación de coque [146-148].

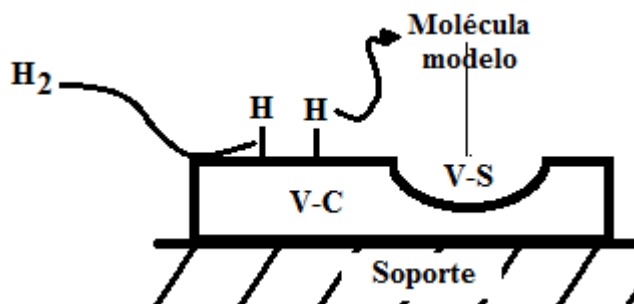
La Figura 74 muestra los difractogramas obtenidos de los catalizadores antes y después de ser sometidos a las reacciones de hidrot ratamiento catalítico, manteniéndose de manera predominante las señales correspondientes a los soportes oxídicos.



**Figura 74.** DRX antes y después de reacción para los sistemas: (a)  $V/Al_2O_3$ -PVA, (b)  $V/Al_2O_3$ -PVA-DR, (c)  $V/SiO_2$ -PVA, (d)  $V/SiO_2$ -PVA-DR, (e)  $V/TiO_2$ -PVA y (f)  $V/TiO_2$ -PVA-DR. ○ KCl, ■ Anatasa.

Es importante señalar, que debido al método de síntesis empleado no debe descartarse la posibilidad de haber generado carburos metálicos en los sistemas sintetizados [93], lo que podría explicar la mejora en el comportamiento catalítico en las reacciones en estudio, especialmente la del sistema  $V/SiO_2$ -PVA, siendo en algunos casos comparables a la del catalizador comercial. Al tener especies aisladas de  $VO^{2+}$ , se tendrían fases separadas de óxidos y carburos, las cuáles podrían estar en contacto. Como se ha mencionado, los carburos metálicos muestran una alta tendencia a

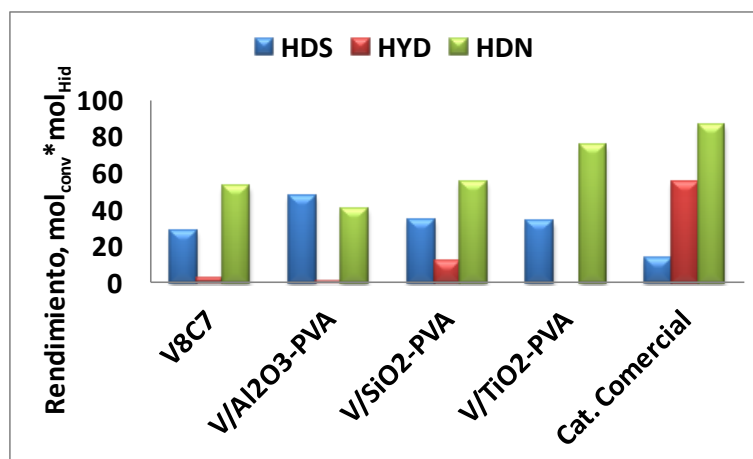
adsorber, activar y transferir hidrógeno [118], el cuál por efecto “spill-over” podría desplazarse hasta los sitios en los que se llevaría a cabo la reacción, además es bien sabido que en los sistemas sulfurados se generan las vacancias en las que pueden ubicarse las moléculas a tratar, sugiriendo que el mecanismo se desarrollaría vía control remoto [149] (Figura 75).



**Figura 75.** Modelo propuesto del mecanismo de las reacciones de HDT.

Este planteamiento podría explicar la tendencia hacia la formación de compuestos hidrogenados en las reacciones de HDS, en comparación con el catalizador comercial en el que solo se tendrían las fases metálicas sulfuradas (Figura 76). En la HDN de piridina, se tiene que el paso determinante para poder realizar la eliminación del nitrógeno del anillo, es la hidrogenación del mismo [33], así que al estar presente una fase que promueve la disociación del hidrógeno podría favorecerse la hidrodeshidrogenación de la especie aromática. Así se tiene una mayor tendencia hacia la formación de pentano, principalmente en el catalizador soportado sobre  $\gamma$ -alúmina que la obtenida por el catalizador comercial en las condiciones de reacción, lo que reforzaría la propuesta de que el mecanismo de reacción se lleva a cabo por la interacción de diferentes fases metálicas.





**Figura 76.** Dirección de la reacción para los sistemas V<sub>8</sub>C<sub>7</sub>, V/SiO<sub>2</sub>-PVA, V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA y V/TiO<sub>2</sub>-PVA en reacciones de HDS de tiofeno, HYD de tolueno y HDN de piridina.

El comportamiento catalítico mostrado por los catalizadores monometálicos soportados, indica que los sistemas sobre carbón resultaron ser más activos que los soportados sobre los compuestos oxidicos. El carbón como soporte proporciona algunas ventajas al sistema catalítico, tales como disminución de la interacción metal-soporte, lo cual facilita la sulfuración y dispersión de la fase metálica, grandes áreas específicas y volumen de poro controlado [150]. Se ha reportado que catalizadores de CoMo soportados sobre carbón son más activos que los soportados sobre  $\gamma$ -alúmina en la HDS de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DNDBT) [151]. Candia et al. [152], reportaron que dos tipos de fases CoMoS son observadas en los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -alúmina: las tipos I, formadas a la temperatura de sulfuración y la tipo II, formada a una mayor temperatura (siendo la tipo II más activa que la I). Se postuló que la diferencia entre estas fases podrían deberse a la existencia, en el primer caso, de enlaces remanentes Mo-O-Al, mientras que en las tipo II se tendría solo la fase sulfurada en toda la superficie, encontrándose que la interacción entre la fase activa y el soporte sería únicamente de tipo van der Waals. A través de resultados obtenidos por estudios de Mössbauer [33], se ha sugerido que la fase tipo II es la que se encuentra presente en los sistemas soportados sobre carbón. De acuerdo con estos autores, los catalizadores presentan diferentes actividades esencialmente porque contienen ligeras diferencias en las fases activas. La alta actividad catalítica



para Mo/C comparada con Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue también explicada en términos de diferencias en la estructura de la fase sulfurada y por la interacción de esta fase con el soporte [153]. Los investigadores postulan que una lámina simple, formando la monocapa, interaccionaría fuertemente con la  $\gamma$ -alúmina y que pequeñas partículas en tres dimensiones esencialmente libre de interacción, se encontrarían sobre el carbón. El efecto neto de la fuerte interacción con la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovería una óptima dispersión de la fase de Mo sulfurada y al mismo tiempo una transferencia electrónica a través del enlace Mo-O-Al. Adicionalmente indican que el efecto electrónico podría explicar la menor actividad en los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ - alúmina.

Finalmente, según los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos sobre los sistemas sintetizados, se decidió utilizar el carbón de la casa Riedel de Haën como soporte para sintetizar los sistemas bimetalicos de NiV y VMo, debido a que los catalizadores sintetizados sobre este sólido mostraron no solo una mayor actividad en las reacciones de HDT, sino también resultaron ser los más estables durante el transcurso de la reacción.

## **5.4 Catalizadores bimetalicos**

### **5.4.1 Síntesis y caracterización**

Según la metodología propuesta por Bönnemann [110], se reporta al cloruro de níquel (II) como precursor en la síntesis de las nanopartículas metálicas. Sin embargo, el NiCl<sub>2</sub> resultó ser poco soluble en THF, por lo que fue inviable el realizar su reducción y por ende efectuar la síntesis. Debido a esto, se realizó un estudio tanto de solubilidad como de facilidad de reducción al emplear el K[BEt<sub>3</sub>H] con diferentes especies metálicas (Tabla 22), con el objeto de obtener el precursor que más se adaptara a las condiciones de reacción.



**Tabla 22.** Estudio de solubilidad de diferentes compuestos de Ni<sup>2+</sup>.

Compuesto	Solubilidad en THF	K[BEt <sub>3</sub> H]
NiCl <sub>2</sub>	Muy baja	--
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Baja	Muy baja
[Ni(COD) <sub>2</sub> ]	Mediana	--
[Ni(acac) <sub>2</sub> ]	Muy alta	Muy alta

El complejo acetilacetonato de níquel (II) fue el que mostró una mayor solubilidad en THF, además de reaccionar completamente con el borohidruro para promover la reducción del níquel, es por ello que se va a utilizar este complejo como precursor de las nanopartículas metálicas de níquel.

Ahora bien, la proporción de vanadio se mantuvo fija al sintetizar todos los sistemas constituidos por vanadio y níquel pero se varió el porcentaje de níquel desde 0,25 hasta 1,00 % en masa y el orden de incorporación de las sales metálicas. De esta manera, se prepararon doce sistemas Ni-V, donde en los primeros cuatro se incorporaron y redujeron las sales precursoras con el K[BEt<sub>3</sub>H] de manera simultánea, en los siguientes cuatro sistemas se incorporó la solución de vanadio, se redujo y posteriormente se agregó la solución de níquel. En los últimos cuatro sistemas, se invirtió el orden, es decir se preparó la solución de níquel/THF y luego se redujo para finalmente agregar la solución de vanadio. Los sistemas serán nombrados como Ni-V/C en los primeros cuatro sistemas, los siguientes cuatro serán VNi/C y NiV/C en los últimos cuatro, en función del orden de incorporación de las sales metálicas. La Tabla 23, muestra el contenido de vanadio y níquel determinados por Espectroscopía de Absorción Atómica con Llama:



**Tabla 23.** Contenido de níquel y vanadio (% p/p) de los sistemas bimetálicos Ni-V sintetizados.

	Níquel, %p/p			Vanadio, %p/p		
	Teórico	Experimental	Rendimiento	Teórico	Experimental	Rendimiento
Ni-V/C(1)	0,25	0,15 ± 0,01	59 ± 4	1,00	0,79 ± 0,03	76 ± 3
Ni-V/C(2)	0,50	0,28 ± 0,02	55 ± 3	1,00	0,85 ± 0,03	74 ± 3
Ni-V/C(3)	0,75	0,36 ± 0,01	48 ± 2	1,00	0,73 ± 0,02	68 ± 2
Ni-V/C(4)	1,00	0,61 ± 0,03	60 ± 3	1,00	0,74 ± 0,01	74 ± 2
VNi/C(5)	0,25	0,16 ± 0,01	61 ± 4	1,00	0,83 ± 0,03	81 ± 3
VNi/C(6)	0,50	0,33 ± 0,02	65 ± 4	1,00	0,84 ± 0,04	83 ± 4
VNi/C(7)	0,75	0,50 ± 0,03	66 ± 4	1,00	0,83 ± 0,03	82 ± 3
VNi/C(8)	1,00	0,56 ± 0,02	54 ± 2	1,00	0,75 ± 0,02	76 ± 2
NiV/C(9)	0,25	0,151 ± 0,008	60 ± 3	1,00	0,83 ± 0,02	83 ± 2
NiV/C(10)	0,50	0,31 ± 0,02	61 ± 4	1,00	0,84 ± 0,03	84 ± 3
NiV/C(11)	0,75	0,48 ± 0,02	63 ± 3	1,00	0,85 ± 0,02	82 ± 2
NiV/C(12)	1,00	0,62 ± 0,03	62 ± 3	1,00	0,70 ± 0,03	70 ± 3

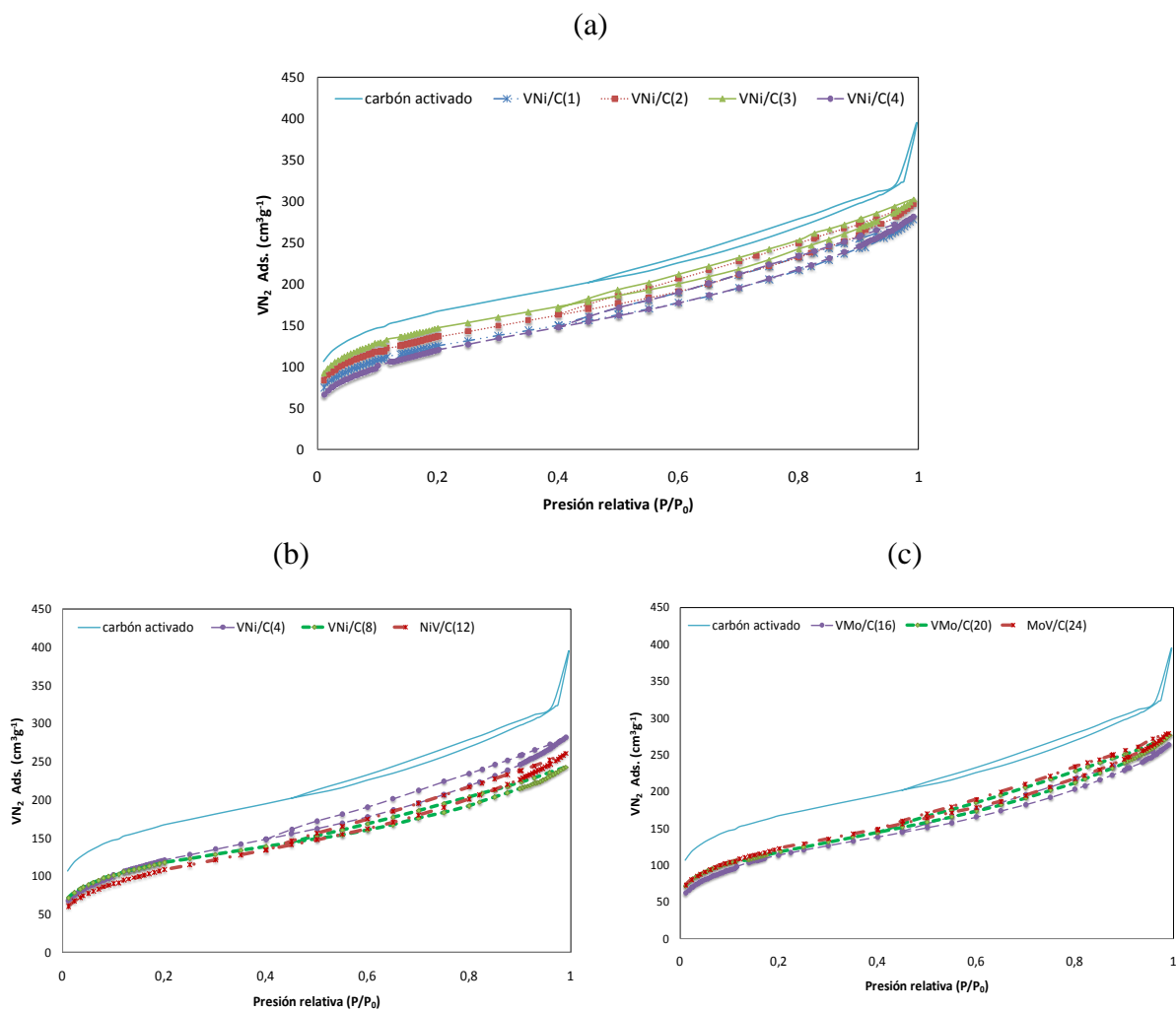
Asimismo, se sintetizaron los sistemas de vanadio-molibdeno, pero en este caso se mantuvo fija la cantidad de molibdeno (1,00 %p/p) y se fue variando la de vanadio desde 0,25 hasta 1,00 % en masa. Se utilizarán los siguientes acrónimos (que reflejan los órdenes de adición de cada especie de manera similar al caso de níquel-vanadio) para identificar los sistemas sintetizados: V-Mo/C para los sistemas 13-16, MoV/C del 17 al 20 y finalmente VMo/C para los últimos cuatro sistemas. En la Tabla 24 se muestra el contenido metálico presente en cada catalizador. En todos los sistemas se tiene que el contenido metálico es inferior al nominal, quedando el resto en solución durante el proceso de síntesis. Se observa además, un rendimiento > 60% al incorporar las fases metálicas, siendo mayor para el molibdeno.



**Tabla 24.** Contenido de vanadio y molibdeno (% p/p) de los sistemas bimetálicos V-Mo sintetizados.

	Vanadio, %p/p			Molibdeno, %p/p		
	Teórico	Experimental	Rendimiento	Teórico	Experimental	Rendimiento
V-Mo/C(13)	0,25	0,24 ± 0,01	95 ± 5	1,00	0,906 ± 0,009	92 ± 1
V-Mo/C(14)	0,50	0,346 ± 0,004	68 ± 1	1,00	0,84 ± 0,04	83 ± 4
V-Mo/C(15)	0,75	0,62 ± 0,05	93 ± 8	1,00	1,13 ± 0,08	100 ± 7
V-Mo/C(16)	1,00	0,67 ± 0,01	63 ± 1	1,00	0,79 ± 0,01	78 ± 1
MoV/C(17)	0,25	0,23 ± 0,01	90 ± 4	1,00	0,99 ± 0,01	91 ± 1
MoV/C(18)	0,50	0,41 ± 0,01	77 ± 3	1,00	1,12 ± 0,04	91 ± 3
MoV/C(19)	0,75	0,590 ± 0,007	74 ± 1	1,00	0,92 ± 0,01	92 ± 1
MoV/C(20)	1,00	0,771 ± 0,008	71 ± 1	1,00	0,90 ± 0,03	86 ± 3
VMo/C(21)	0,25	0,21 ± 0,01	79 ± 4	1,00	0,88 ± 0,04	87 ± 4
VMo/C(22)	0,50	0,330 ± 0,004	64 ± 1	1,00	0,918 ± 0,002	79,4 ± 0,2
VMo/C(23)	0,75	0,526 ± 0,008	69 ± 1	1,00	0,98 ± 0,02	97 ± 2
VMo/C(24)	1,00	0,651 ± 0,008	63 ± 1	1,00	0,80 ± 0,01	76 ± 1

En la Figura 77 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenidas. Todas las isotermas se corresponden con una mezcla tipo I a bajas presiones relativas (P/P<sub>0</sub>) y tipo IV a presiones medias y relativamente altas, según la clasificación IUPAC. En su parte inicial, estas son de tipo I con una importante adsorción a bajas presiones relativas, característica de materiales microporosos. Sin embargo, la inflexión en la isoterma es amplia, el plateau no es alcanzado y puede apreciarse claramente un lazo de histéresis a presiones relativas intermedias, todos estos factores indican la presencia de grandes microporos y de mesoporos (tipo IV). Las isotermas muestran un lazo de histéresis intermedio entre los tipos H4 y H3, típico de materiales que contienen poros en forma de hendidura abierta con paredes paralelas [154].

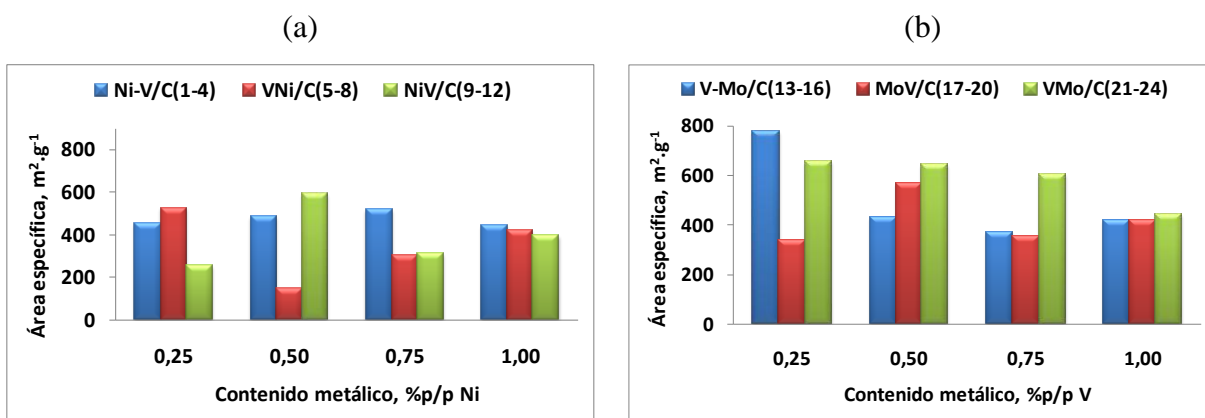


**Figura 77.** Isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  para los sistemas: (a) Carbón activado, Ni-V/C(1-4) (b) Carbón activado, N-Vi/C(4), VNi/C(8), NiV/C(12) y (c) Carbón activado, V-Mo/C(16), MoV/C(20), VMo/C(24)

Los resultados de diámetro y volumen promedio de poro de algunos de los sistemas sintetizados se muestran en la Tabla 25, mientras que las áreas específicas obtenidas por el método BET para la totalidad de los sólidos se muestran en la Figura 78. Pudiendo observarse que en general, los valores del área en los sistemas bimetálicos son inferiores al área correspondiente al carbón activado, lo cual puede atribuirse a un taponamiento de los poros de mayor tamaño del soporte.

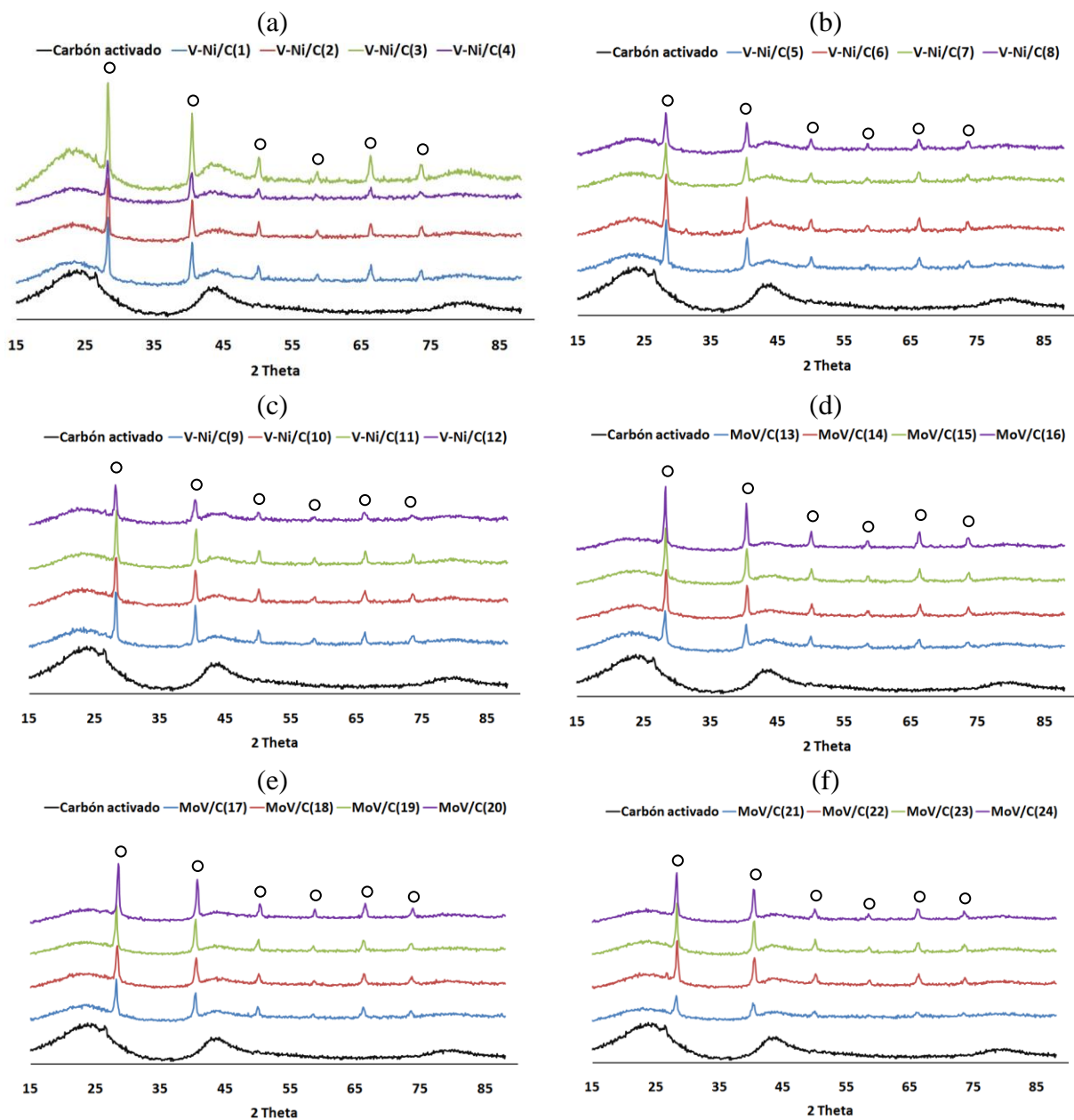
**Tabla 25.** Diámetro y volumen promedio de poro para algunos sistemas bimetálicos sintetizados.

	Diámetro promedio de poro (Å)	Volumen promedio de poro (ml/g)
Carbón activado	33,87	0,50
Ni-V/C(1)	36,65	0,41
Ni-V/C(2)	36,55	0,45
Ni-V/C(3)	34,75	0,46
Ni-V/C(4)	38,20	0,42
VNi/C(8)	34,61	0,37
NiV/C(12)	39,47	0,39
V-Mo/C(16)	37,34	0,39
MoV/C(20)	39,32	0,41
VMo/C(24)	37,83	0,42



**Figura 78.** Área específica determinada por el método BET para los sistemas bimetálicos soportados.

En la Figura 79, se muestran los patrones de difracción de rayos-X tanto del soporte como de los sistemas bimetálicos soportados. No se observan señales correspondientes a las especies metálicas, lo cual puede deberse a que las fases cristalinas se encuentren altamente dispersas y los cristales sean de muy pequeñas dimensiones.

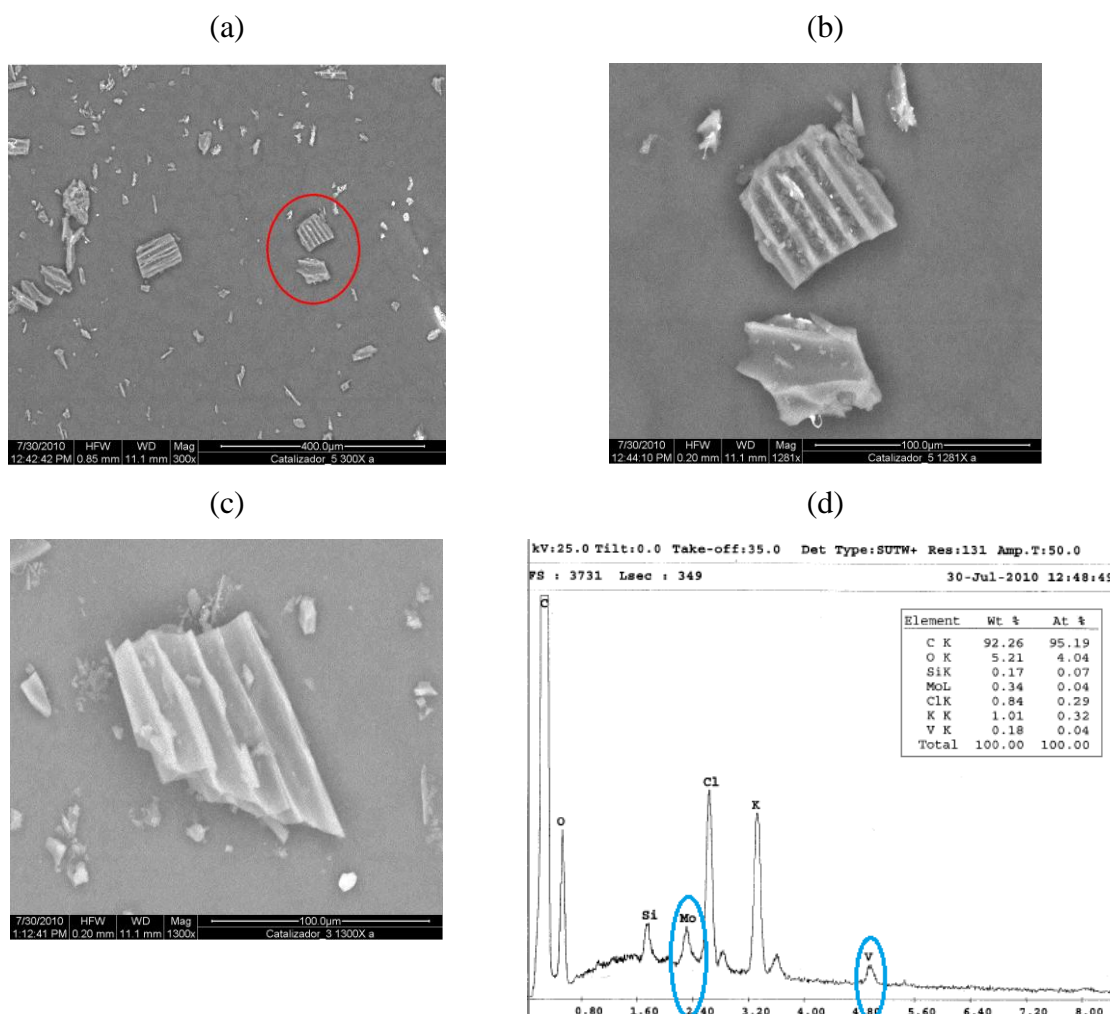


**Figura 79.** Difractogramas de: (a) Carbón activado-blanco (b) Carbón activado, Ni-V/C(1-4), (c) Carbón activado, VNi/C(5-8), (d) Carbón activado, NiV/C(9-12) (e) Carbón activado, V-Mo/C(13-16), (f) Carbón activado, MoV/C(17-20) y (d) Carbón activado, VMo/C(21-24). ○ KCl.

La Figura 80, muestra las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido del catalizador V-Mo/C(16), cabe destacar que el resto de los sistemas mostró una morfología similar, la cuál es semejante a la obtenida por el carbón activado-blanco. Se

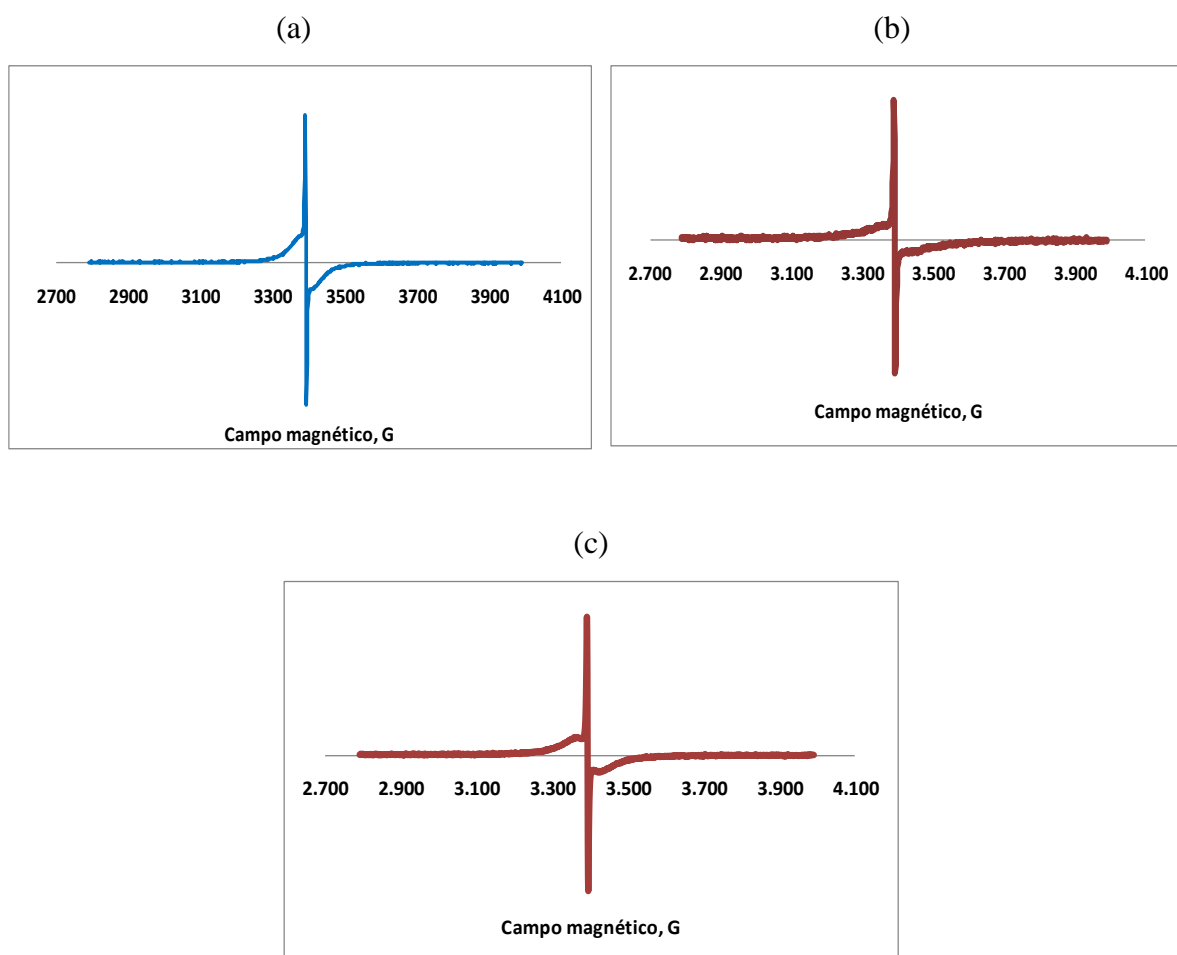


observa como el soporte tiene una forma de “láminas acanalada”. A esta escala no se observan estructuras adicionales a las mostradas por el soporte, lo que refuerza el hecho de que las partículas metálicas formadas son de un tamaño muy pequeño, menores a  $100\mu\text{m}$ . Por otro lado, los datos obtenidos con el analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX), se muestran en la Figura 80-d, indicando la presencia tanto del vanadio como del molibdeno en la superficie del catalizador. Se obtienen además señales correspondientes al potasio y al cloro, lo que refuerza que no pudo removerse todo el KCl formado durante el proceso de reacción.



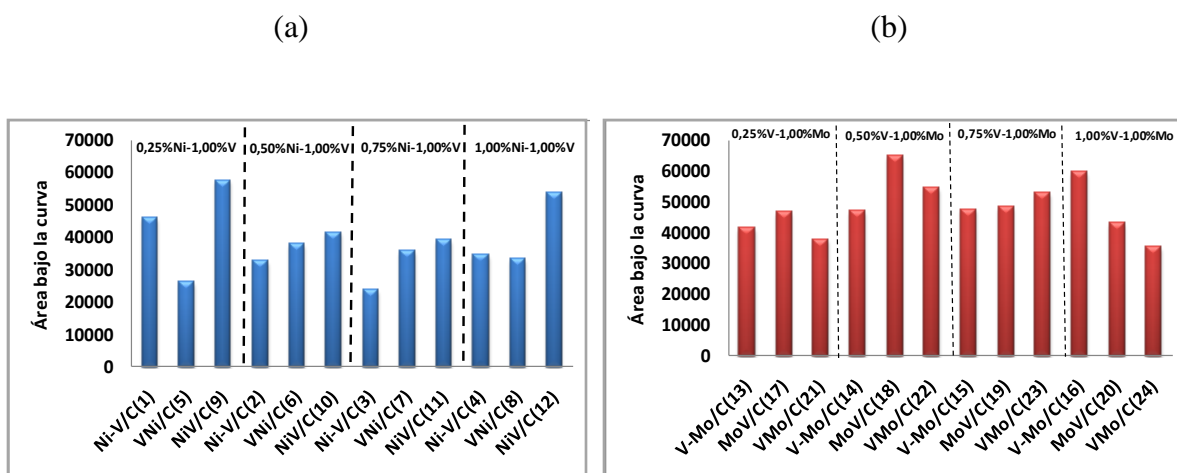
**Figura 80.** SEM del sistema V-Mo/C(16) (a) Micromarca:  $400\mu\text{m}$  (b) Micromarca:  $100\mu\text{m}$  (c) Micromarca:  $100\mu\text{m}$  y (d) Medida de EDX.

En la Figura 81, se presentan los espectros obtenidos por RPE para el carbón activado-blanco (Figura 81-a) y los sistemas: Ni-V/C(1) (Figura 81-b) y V-Mo/C(13) (Figura 81-c), los cuales son representativos para la mayoría de los sistemas sintetizados, observándose únicamente la señal correspondiente al soporte ( $g \sim 2,0023$ ). Sin embargo, se encuentra un cambio en el número de especies paramagnéticas al sintetizar los diferentes sistemas al variar tanto el contenido como la incorporación de las fases metálicas (Figura 82). Así, se tiene que independientemente del contenido metálico, al reducir en un primer paso el níquel y luego el vanadio, se genera una mayor cantidad de centros paramagnéticos en el catalizador (Figura 82-a).



**Figura 81.** Espectros por RPE de: (a) Carbón activado-blanco (b) Ni-V/C(1) y (c) V-Mo/C(13).

En los sistemas constituidos por las fases metálicas de vanadio y molibdeno, se observa que a bajas concentraciones de V, se pasa a través de un máximo al reducir en un primer paso el molibdeno y luego el vanadio (Figura 82-b). Al incorporar alrededor de 0,75% en vanadio, no se observa una variación importante, sin embargo cuando la relación atómica se iguala se encuentra una marcada disminución de los centros paramagnéticos al modificar las condiciones de síntesis.

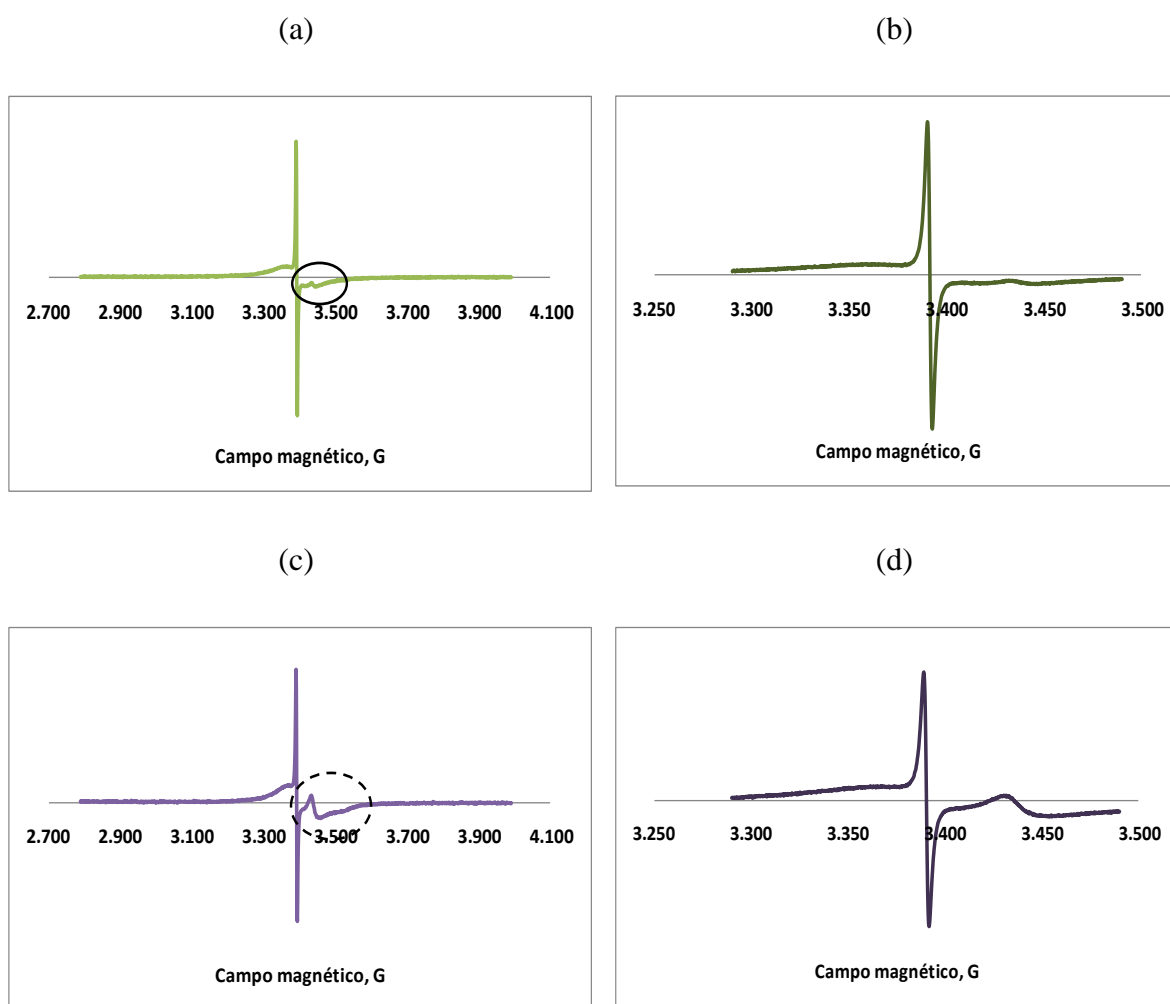


**Figura 82.** Cantidad de especies paramagnéticas, obtenidas por análisis de RPE de los catalizadores: (a) NiV y (b) VMo.

Ahora bien, los sistemas MoV/C(19), MoV/C(20), VMo/C(23) y VMo/C(24) mostraron adicionalmente una señal de alto campo correspondiente al  $V^{4+}$  (Tabla 26). Igualmente, se encuentra que al reducir el vanadio en un segundo paso de la reacción e igualando las relaciones atómicas entre los metales (sistema MoV/C(20)), se genera una cantidad importante de especies paramagnéticas relacionadas con la presencia del ion vanadilo. En la Figura 83 se muestran dos de estos espectros y sus ampliaciones, lo que facilita la evaluación de las señales generadas.

**Tabla 26.** Valores correspondientes al factor  $g$  y la cantidad de especies paramagnéticas para las señales de  $V^{4+}$

Catalizador	Factor $g$	Área bajo la curva
MoV/C(19)	1,9800	51.269
MoV/C(20)	1,9775	120.283
VMo/C(23)	1,9794	61.140
VMo/C(24)	1,9794	25.319



**Figura 83.** Espectros por RPE de: (a) MoV/C(19) (b) Ampliación del espectro MoV/C(19), (c) MoV/C(20) y (d) Ampliación del espectro MoV/C(20)



### 5.4.2 Actividad catalítica

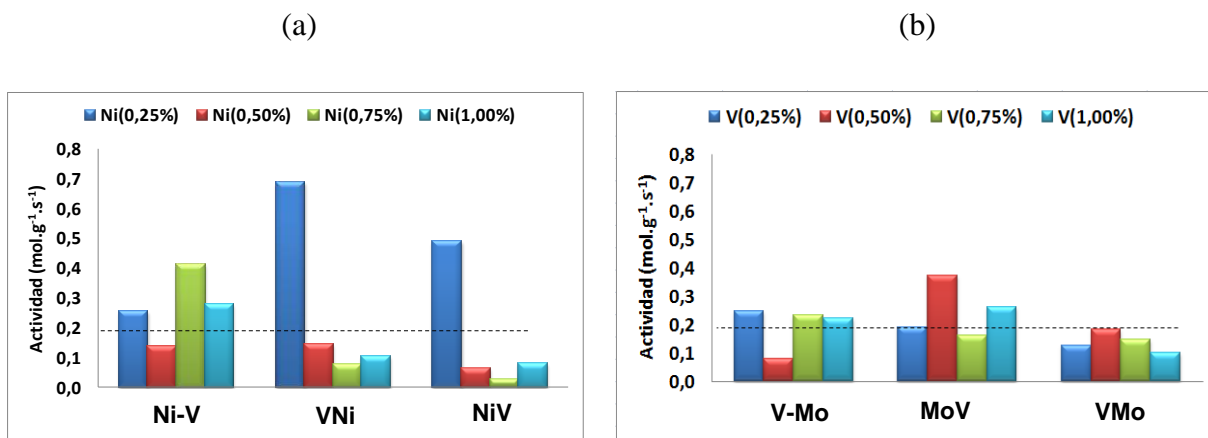
Los valores obtenidos para la conversión inicial, final y actividad para los sistemas bimetalicos soportados en las reacciones de HDS, se encuentran reportados en la Tabla 27. Puede observarse como todos los sistemas mostraron una conversión inicial equivalente o superior, en la mayoría de los casos, al catalizador comercial. Sin embargo, estos sistemas exhiben una mayor desactivación durante el transcurso de la reacción.

**Tabla 27.** Medidas de conversión inicial, conversión final y actividad para los sistemas NiV/C, VMo/C y el Catalizador Comercial en la reacción de HDS del tiofeno.

Sistema	C.I. (%)	C.F. (%)	Actividad (mol/g.s)	Sistema	C.I. (%)	C.F. (%)	Actividad (mol/g.s)
Ni-V/C(1)	79	65	0,26	V-Mo/C(13)	98	63	0,25
Ni-V/C(2)	91	43	0,14	V-Mo/C(14)	43	28	0,08
Ni-V/C(3)	100	81	0,41	V-Mo/C(15)	95	61	0,23
Ni-V/C(4)	92	68	0,28	V-Mo/C(16)	81	60	0,22
VNi/C(5)	100	94	0,69	MoV/C(17)	98	54	0,19
VNi/C(6)	67	45	0,15	MoV/C(18)	83	78	0,37
VNi/C(7)	38	27	0,08	MoV/C(19)	67	48	0,16
VNi/C(8)	76	39	0,10	MoV/C(20)	83	65	0,26
NiV/C(9)	100	86	0,49	VMo/C(21)	44	40	0,13
NiV/C(10)	98	23	0,06	VMo/C(22)	71	52	0,18
NiV/C(11)	60	11	0,03	VMo/C(23)	77	45	0,15
NiV/C(12)	51	28	0,08	VMo/C(24)	55	34	0,10
<b>Cat. Comercial</b>	54	53	0,19				

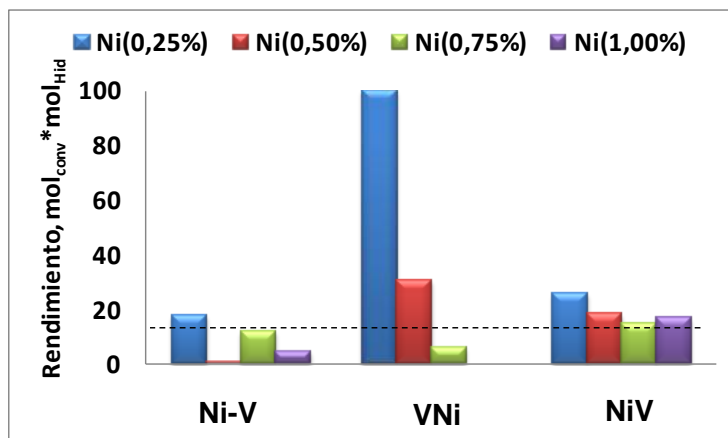
En la Figura 84-a se observa como los sistemas que tienen una relación níquel-vanadio 0,25:1 son más activos que el catalizador comercial, mostrando la mayor actividad el sistema sintetizado al realizar la reducción del vanadio seguida de la del níquel. Los sistemas sintetizados a partir de vanadio y molibdeno (Figura 84-b) mostraron una menor actividad, sin embargo estas se mantuvieron cercanas a la mostrada por el

catalizador comercial, independientemente de la relación atómica entre los metales y el método de síntesis empleado.



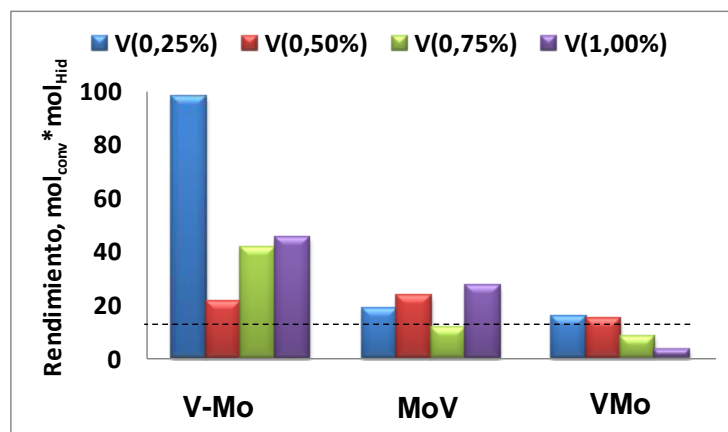
**Figura 84.** Medidas de actividad en la hidrodeshulfuración de tiofeno para los sistemas; (a) Níquel-vanadio y (b) Vanadio-Molibdeno, soportados en carbón. ---- Catalizador Comercial.

Ahora bien, la formación de los productos de reacción varió significativamente dependiendo de las relaciones de Ni y V empleadas y a la manera en la que se redujeron los precursores (Figura 85). Así se tiene que en general, se favorece la formación de los productos de hidrogenólisis al realizar la co-reducción de los metales, siendo esta mayor que la obtenida por el catalizador comercial en las condiciones de reacción estudiadas. Sin embargo, al realizar en un primer paso la reducción del aducto metálico de vanadio, se generó un aumento importante en los productos de hidrogenación, hasta llegar a ser del 100% cuando se obtiene una relación 1:3 (Ni-V) entre los contenidos metálicos. Finalmente, al invertir el orden de reducción, se evidenció un comportamiento semejante al del catalizador comercial.



**Figura 85.** Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HDS de tiofeno, para los sistemas sintetizados a partir de níquel-vanadio. ---- Catalizador Comercial.

En los sistemas constituidos por vanadio y molibdeno, se tiene una mayor generación de productos formados a partir de las reacciones de hidrogenación, obteniéndose tetrahidrotiofeno como producto mayoritario en los sistemas cuya reducción fue simultánea (Figura 86). Para el resto de los sólidos catalíticos, la tendencia fue hacia la ruptura y desulfuración de la molécula orgánica en una proporción similar a la del catalizador comercial, siendo más resaltante este resultado en los sistemas donde se realizó la reducción de vanadio en un primer paso, encontrándose la mayor formación de C<sub>4</sub> en el catalizador VMo/C(24)



**Figura 86.** Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HDS de tiofeno, para los sistemas sintetizados a partir de vanadio-molibdeno. ---- Catalizador Comercial.

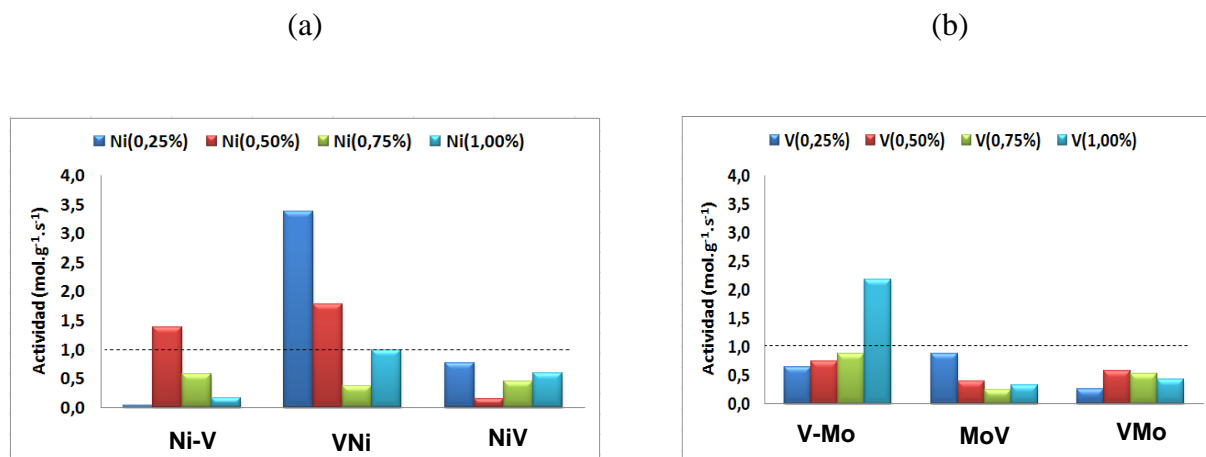


En cuanto a las reacciones de hidrogenación, los sistemas Ni-V fueron los que mostraron una mayor conversión inicial, sobre todo aquellos en los que se realizó la reducción del V y luego la del Ni (Tabla 28), sin embargo las mayores conversiones resultaron de bajas relaciones atómicas entre estos metales. En general, los sistemas de NiV y VMo, mostraron una buena estabilidad durante el transcurso de la reacción. Los resultados obtenidos al determinar la actividad de los catalizadores reafirman lo antes expuesto, pudiendo apreciarse en la Figura 87-a como a bajas concentraciones de níquel ( $\leq 0,5$  %) generándose las mayores actividades. Adicionalmente, puede observarse como la manera en la que se incorporaron las fases metálicas influye directamente en la actividad del catalizador, siendo la co-reducción la situación más desfavorable. En cuanto a los catalizadores de vanadio y molibdeno se observa, para la mayoría de los sistemas, una menor actividad con respecto a la del catalizador comercial (Figura 87-b).

**Tabla 28.** Medidas de conversión inicial, conversión final y actividad para los sistemas NiV/C, VMo/C y el Catalizador Comercial en la reacción de HYD de tolueno.

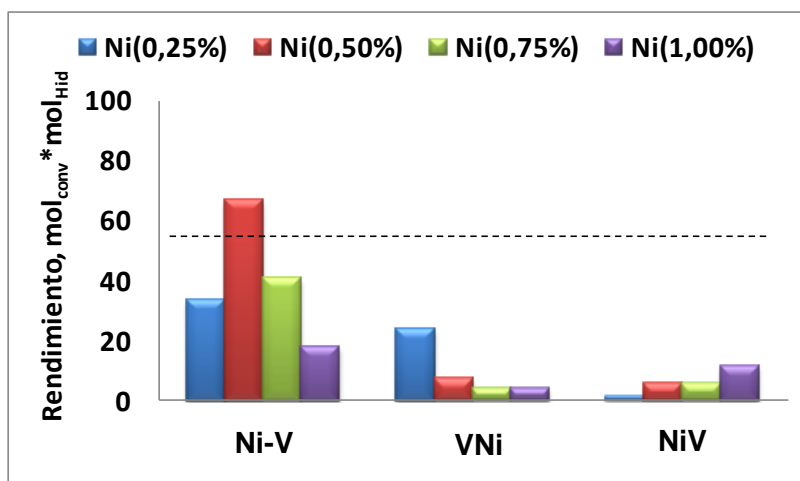
Sistema	C.I. (%)	C.F. (%)	Actividad (mol/g.s)	Sistema	C.I. (%)	C.F. (%)	Actividad (mol/g.s)
Ni-V/C(1)	49	5	0,04	V-Mo/C(13)	88	58	0,65
Ni-V/C(2)	95	85	1,39	V-Mo/C(14)	66	64	0,74
Ni-V/C(3)	64	54	0,57	V-Mo/C(15)	71	69	0,88
Ni-V/C(4)	23	20	0,17	V-Mo/C(16)	97	95	2,18
VNi/C(5)	100	99	3,37	MoV/C(17)	74	70	0,88
VNi/C(6)	97	91	1,77	MoV/C(18)	44	42	0,40
VNi/C(7)	42	39	0,37	MoV/C(19)	70	29	0,25
VNi/C(8)	85	79	0,99	MoV/C(20)	48	35	0,32
NiV/C(9)	72	64	0,76	VMo/C(21)	34	29	0,25
NiV/C(10)	27	19	0,16	VMo/C(22)	70	54	0,58
NiV/C(11)	67	46	0,45	VMo/C(23)	53	51	0,53
NiV/C(12)	82	55	0,59	VMo/C(24)	45	45	0,43
<b>Cat. Comercial</b>	80	74	1,00				





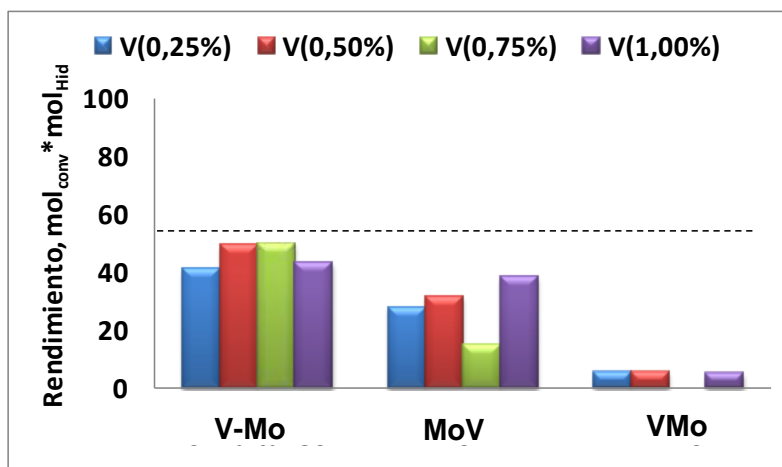
**Figura 87.** Medidas de actividad en la hidrogenación de tolueno para los sistemas; (a) Níquel-vanadio y (b) Vanadio-Molibdeno, soportados en carbón. ---- Catalizador Comercial.

En cuanto a los productos de reacción, se genera una mayor tendencia hacia la formación de ciclohexano y metilciclohexano en la primera serie de catalizadores (Ni-V/C(1) – Ni-V/C(4)), es decir cuando la reducción se realiza de manera simultánea, siendo en algunos casos comparables a las proporciones obtenidas con el catalizador comercial (Figura 88). En el resto de los sistemas se favorece la reacción de hidrogenólisis, formando principalmente benceno, en especial para los sistemas Ni-V.



**Figura 88.** Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HYD de tolueno, para los sistemas sintetizados a partir de níquel-vanadio. ---- Catalizador Comercial.

En la Figura 89, puede observarse como los sistemas de V-Mo son los que muestran una mayor cantidad de productos de hidrogenación en las condiciones de reacción estudiadas, sin embargo en la última serie (VMo) se favorece en gran medida la formación de benceno.

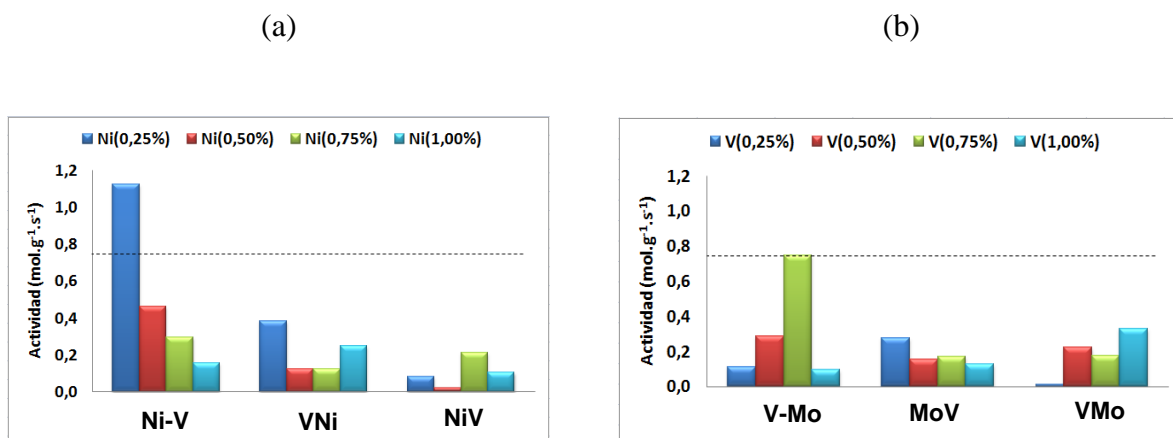


**Figura 89.** Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HYD de tolueno, para los sistemas sintetizados a partir de vanadio-molibdeno. ----- Catalizador Comercial.

Los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos al estudiar la HDN de piridina se presentan en la Tabla 29. Puede observarse una elevada conversión inicial en todos los sistemas, siendo comparable en algunos casos a la mostrada por el catalizador comercial. Sin embargo los que contienen níquel son los que muestran las mayores conversiones. Al evaluar el porcentaje de conversión inicial y final, puede apreciarse que en general se mantiene una variación aceptable entre ellos, con una mayor estabilidad del sistema catalítico. En cuanto a los resultados de actividad (Figura 90) puede apreciarse como todos los sistemas resultaron menos activos que el TK-545, a excepción del catalizador Ni-V (0,25% Ni) que mostró una elevada actividad.

**Tabla 29.** Medidas de conversión inicial, conversión final y actividad para los sistemas NiV/C, VMo/C y el Catalizador Comercial en la reacción de HDN de piridina.

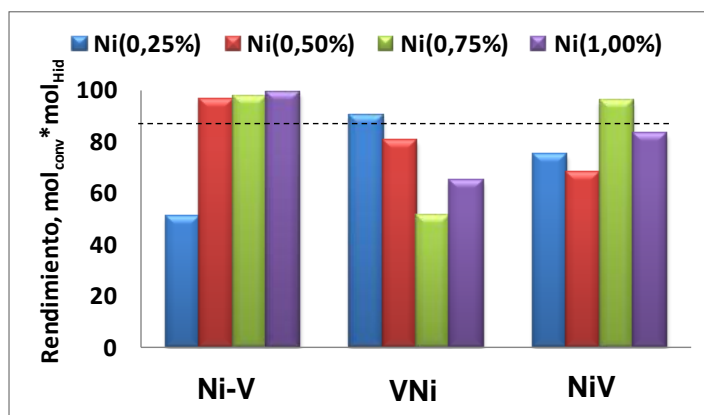
Sistema	C.I. (%)	C.F. (%)	Actividad (mol/g.s)	Sistema	C.I. (%)	C.F. (%)	Actividad (mol/g.s)
Ni-V/C(1)	100	99	1,13	V-Mo/C(13)	78	36	0,11
Ni-V/C(2)	100	85	0,46	V-Mo/C(14)	73	69	0,28
Ni-V/C(3)	98	70	0,29	V-Mo/C(15)	97	95	0,75
Ni-V/C(4)	99	46	0,15	V-Mo/C(16)	58	32	0,09
VNi/C(5)	90	79	0,38	MoV/C(17)	78	68	0,28
VNi/C(6)	86	40	0,13	MoV/C(18)	49	47	0,16
VNi/C(7)	68	39	0,12	MoV/C(19)	90	50	0,17
VNi/C(8)	97	69	0,25	MoV/C(20)	99	40	0,13
NiV/C(9)	98	28	0,08	VMo/C(21)	79	5	0,01
NiV/C(10)	70	8	0,02	VMo/C(22)	76	59	0,22
NiV/C(11)	96	58	0,21	VMo/C(23)	66	51	0,18
NiV/C(12)	83	35	0,11	VMo/C(24)	96	74	0,33
<i>Cat. Comercial</i>	100	95	0,74				



**Figura 90.** Medidas de actividad en la hidrodeshidrogenación de piridina para los sistemas: (a) Níquel-vanadio y (b) Vanadio-Molibdeno, soportados en carbón. ---- Catalizador Comercial.

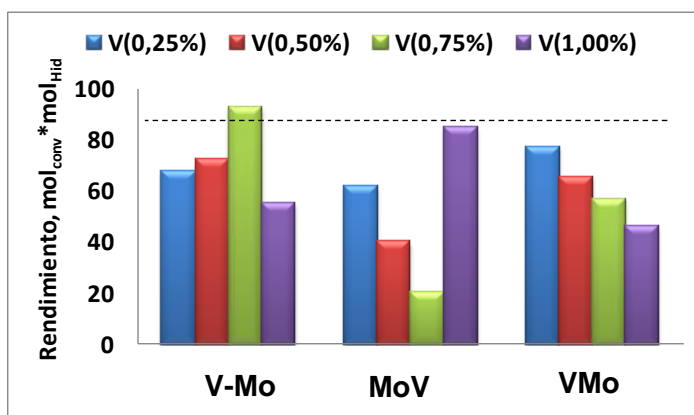
De la misma forma, puede apreciarse como este sistema es el que presenta una mayor formación de pentano como producto de reacción (Figura 91). Adicionalmente, en algunos de los sistemas se genera un incremento en los productos de reacción

derivados de la reacción de hidrogenólisis al aumentar el contenido de níquel en los sistemas, cuando éste es reducido en un segundo paso durante la síntesis. La relación contraria se presenta al invertir el orden de reducción de los precursores metálicos.



**Figura 91.** Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HDN de piridina, para los sistemas sintetizados a partir de níquel-vanadio. ----- Catalizador Comercial.

En la Figura 92, puede apreciarse como la mayoría de los sistemas muestran una gran tendencia hacia la formación de pentano en función del catalizador comercial, destacándose los sistemas en los que se redujo en un primer paso el molibdeno.

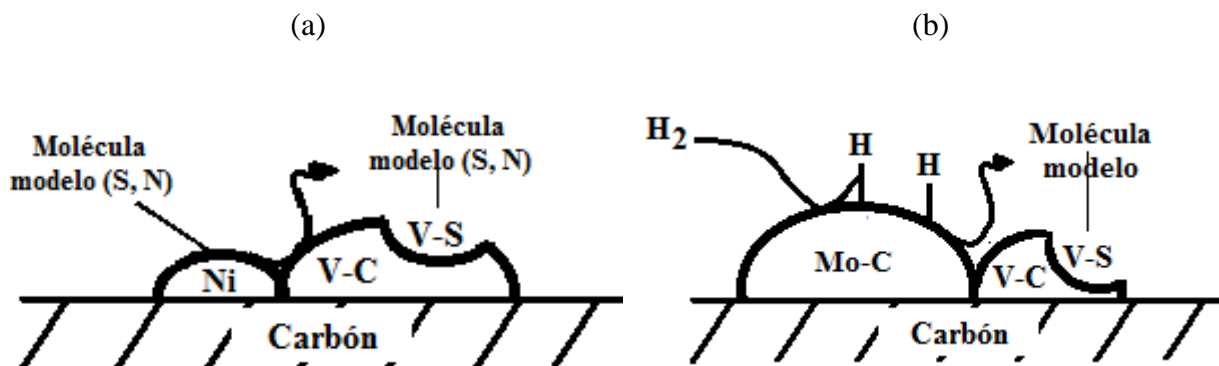


**Figura 92.** Rendimiento de los catalizadores hacia la formación de productos hidrogenados en reacciones de HDN de piridina, para los sistemas sintetizados a partir de vanadio-molibdeno. ----- Catalizador Comercial.



Los resultados obtenidos por Difracción de Rayos-X, antes y después de reacción no muestran cambios significativos en las señales generadas. Estos difractogramas pueden encontrarse en el anexo C.

Ahora bien, para los sistemas monometálicos soportados se propuso que el mecanismo de reacción podría estar condicionado por la presencia de diferentes fases metálicas, las cuales estarían en contacto y serían las responsables de la disociación del hidrógeno, de adsorber las moléculas a tratar y de la formación de los sitios de reacción. Según los resultados obtenidos en las reacciones de hidrot ratamiento, puede apreciarse como en general se presenta una mayor estabilización de los sistemas bimetálicos soportados en comparación con sus equivalentes másicos. Al evaluar los sistemas catalíticos constituidos por níquel y vanadio soportados, se obtienen las mayores conversiones para los sistemas que contienen un menor contenido de Ni, en la mayoría de los casos; favoreciéndose cuando la reducción de las especies metálicas se realizó de manera simultánea o cuando se redujo en un primer paso el vanadio. Es importante resaltar que al realizar los estudios de RPE, no se observaron señales correspondientes al níquel metálico, ya sea atómico o formando clusters, por lo que podría plantearse la posibilidad de que se promovió la formación del carburo, sobretodo porque la síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente. Siguiendo el curso de estas ideas, se propone que en los sistemas constituidos por Ni y V, se tendrían fases correspondientes a estos metales que estarían en contacto, donde se generaría en el Ni la activación del hidrógeno, para luego migrar por efecto “spill-over” [149] hasta los sitios donde se llevaría a cabo la reacción (Figura 93-a). No se descarta la posibilidad de que bajo las condiciones de reacción, se generen especie metálicas que puedan extrapolarse a lo sugerido por Kushmerick y colaboradores [124], en la que el níquel actuaría como un sitio móvil que favorecería la interacción de la molécula a hidrot ratar con el sitio de reacción. A mayores concentraciones de Ni, se tendría un efecto desfavorecedor debido a que pueden estar disminuyendo de manera significativa las zonas donde se forman los sitios de reacción, pudiendo formarse estructuras tipo “nut shell” que llevaría al recubrimiento de una fase metálica por la otra.



**Figura 93.** Esquema del mecanismo de reacción propuesto para los sistemas soportados: (a) Níquel-vanadio y (b) Vanadio-molibdeno.

En los sistemas constituidos por vanadio y molibdeno, podría proponerse que debido a que los carburos son capaces de adsorber, activar y transferir hidrógeno activo superficialmente a las moléculas reactantes [118], la activación del hidrógeno se llevaría a cabo en la fase correspondiente al molibdeno y las vacancias se ubicarían sobre las de vanadio (Figura 93-b). Por ello, se favorecerían los productos de reacción de hidrogenación cuando la síntesis se lleva a cabo por la reducción simultánea o cuando se reduce primero el molibdeno. Así, al reducir primero el vanadio, se obtendría un sistema con menos sitios en los que pueda llevarse a cabo la reacción.

Adicionalmente, debe tomarse en consideración la contribución que pueda estar generando el soporte. Como se ha mencionado los carbones activados han sido ampliamente estudiados para almacenar hidrógeno. Llorens et al. [143], han reportado que esta adsorción se encuentra asociada con la heterogeneidad de la superficie. Al analizar los resultados obtenidos por RPE, puede observarse una tendencia entre la cantidad de especies paramagnéticas que estarían presentes en el soporte y el comportamiento catalítico. Para las reacciones de HDS y HYD en los sistemas NiV, al contar con una mayor cantidad de estas especies, se genera una menor actividad en los catalizadores. Lo contrario ocurre con los sistemas VMo, donde se favorece la actividad de los sistemas. Para las reacciones de HDN, puede apreciarse como los sistemas de Ni y V mantienen la misma tendencia pero en el caso de los de molibdeno, hay una situación desfavorable al contar con una mayor cantidad de estas especies



paramagnéticas. Las mismas tendencias pueden encontrarse al evaluar los sistemas monometálicos soportados sobre carbón, donde el sistema V/Cnorit-O<sub>3</sub>, no solo muestra la mayor cantidad de estas especies, sino también es el menos activo.



---

# CAPITULO VI

---

## CONCLUSIONES

---





1. A partir de la data experimental se observó el cambio de fases en los catalizadores másicos al modificar la temperatura de síntesis, hallándose las especies carburadas de vanadio y molibdeno; así como fases metálicas de níquel. Determinándose que la temperatura óptima para la formación de los carburos bimetálicos es 800 °C. Los catalizadores bimetálicos en estado másico, generaron fases segregadas de níquel junto a carburos de vanadio y molibdeno, independientemente de la relación atómica establecida entre las especies metálicas. Esta mezcla de fases promovieron un efecto catalítico, que en algunos casos mejoró el desempeño de los sólidos, lo cual se explicó mediante una interacción por contacto de las fases.

En los sistemas másicos de NiV se encontró un incremento en la estabilidad hacia la desactivación al incorporar un segundo metal durante las reacciones de HDS, HYD y HDN. El níquel muestra un efecto inhibitor a bajos contenidos, mientras que al incrementarlo (relaciones en peso de Ni > 0,5) las conversiones hacia reacciones de HDT fueron mayores, exhibiéndose un efecto sinérgico. Se propone la existencia de dos sitios activos en la superficie del catalizador, uno sobre el cual se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación, y el segundo estaría relacionado con los productos de hidrogenólisis, encontrándose que la proporción de estos sitios varía con el tamaño del cristal de  $V_8C_7$ .

Se plantea un mecanismo de reacción donde el níquel cumpliría diversos roles, como dispersar la fase carburada, activar el hidrógeno y actuar como una fase móvil de transporte de las moléculas a hidrotreatar.

En los sistemas másicos de vanadio-molibdeno se sugiere la existencia de una interacción entre fases carburadas y sulfuradas. En las reacciones de HDS y HYD, se determinó que la relación óptima entre las fases metálicas, sería en una proporción atómica de 0,5. Por otra parte, la reacción de HDN mostró una conversión similar para todos los sistemas, independientemente de la relación de las especies. Los catalizadores V-Mo, exhibieron una conversión semejante a la del catalizador comercial en las reacciones de HDS y HYD.



2. Con el propósito de preparar carburos metálicos a temperatura ambiente, se planteó una nueva ruta de síntesis para generar sistemas a base de vanadio soportados (mono- o bi-metálicos).

A partir de las caracterizaciones realizadas se infiere que las partículas quedaron bien distribuidas sobre la superficie del soporte, en fases presumiblemente carburadas y que éstas consisten de partículas nanométricas.

Los ensayos catalíticos mostraron un aumento en la actividad al soportar el vanadio sobre carbón activado (tipo Riedel de Haën). En los sistemas soportados sobre los tres tipos diferentes de carbones activados, se tiene que las reacciones de HDS mostraron una actividad comparable e incluso superior a la del catalizador comercial. En tanto que en las reacciones de HDN todos los sistemas manifestaron baja actividad. Se propone que el carbón generó un efecto “orientador” favoreciendo la formación de una fase con sitios principalmente hidrogenantes, siendo estos sitios probablemente átomos de vanadio superficiales presentes en los defectos del cristal. Para los sistemas oxídicos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sílice y titania se encontró que el sistema soportado sobre alúmina mostró la mayor conversión en las reacciones de HDS y HDN, siendo comparable a la del catalizador comercial. Mientras que sobre sílice se presentó una alta conversión y estabilidad para las reacciones de HYD. En éste caso, se propuso la formación de fases mixtas de sulfuros y carburos de vanadio, que estarían promoviendo el mejoramiento de los sistemas catalíticos.

3. Los resultados obtenidos en los sistemas bimetálicos de NiV/C y VMo/C mostraron que al variar el contenido de vanadio, níquel o molibdeno en los catalizadores, así como el orden de reducción de los mismos, se obtienen diferentes comportamientos catalíticos, los cuales fueron atribuidos a la formación de distintas fases cristalinas. En particular, para los sistemas Ni-V/C, se determinaron las mayores conversiones a bajos contenidos de Ni. En los catalizadores de VMo/C, los resultados parecen indicar la existencia de algún tipo de interacción por contacto entre las fases.



---

# CAPITULO VII

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---



- [1] Lippolis, L. (2011) Tesis Doctoral: Síntesis sonoquímica de sulfuros bimetálicos para ser empleadas como Catalizadores de Hidrot ratamiento. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela
- [2] Hynaux, A., Sayag, C., Suppan, S., Trawczynski, J., Lewandowski, M., Szymanska-Kolasa, A., Djéga-Mariadassou, G. *Catalysis Today* 119 (2007) 3
- [3] Aegerter, P.A., Quigley, W.C., Simpson, G.J., Ziegler, D.D., Logan, J.W., McCrea, K.R., Glaizer, S., Bussell, M.E. *Journal of Catalysis* 164 (1996) 109
- [4] Dhandapani, B., Clair, T.St., Oyama, S.T. *Applied Catalysis A: General*. 168 (1998) 219
- [5] Da Costa, P., Manoli, J., Potvin, C., Djéga-Mariadassou, G. *Catalysis Today* 107-108 (2005) 520
- [6] Szymaska, A., Lewandowski, M., Sayag, C., Djéga-Mariadassou, G. *Journal of Catalysis* 218 (2003) 24
- [7] Pielaszek, J., Mierzwa, B., Medjahdi, G., Marêché, J.F., Puricelli, S., Celzard, A., Furdin, G. *Applied Catalysis A: General* 296 (2005) 232
- [8] Lee, J.S., Oyama, S.T., Boudart, M. *Journal of Catalysis* 106 (1987) 125
- [9] Miyao, T., Shishikura, I., Matsuoka, M., Nagai, M., Oyama, S.T. *Applied Catalysis A: General* 165 (1997) 419
- [10] Zhu, Q., Chen, Q., Yang, X., Ke, D. *Materials Letters* 61 (2007) 5173
- [11] Xiao, T.C., York, A.P.E., Al-Megren, H., Williams, C.V., Wang, H.T., Green, M.L.H. *Journal of Catalysis* 202 (2001) 100
- [12] Wang, X.-H., Hao, H.-L., Zhang, M.-H., Li, W., Tao, K.-Y. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 538
- [13] Xiao, T.C., York, A.P.E., Williams, C.V., Al-Megren, H., Hanif, A., Zhou, X.Y., Green, M.L.H. *Chemistry of Materials* 12 (2000) 3896
- [14] Mordenti, D., Brodzki, D., Djéga-Mariadassou, G. *Journal of Solid State Chemistry* 141 (1998) 114
- [15] Monteverdi, S., Mercy, M., Molina, S., Bettahar, M. M., Puricelli, S., Bégin, D., Marêché, F., Furdin, F. *Applied Catalysis A: General* 230 (2002) 99
- [16] Rodríguez, P., Brito, J., Albornoz, A., Labadí, M., Pfaff, C., Marrero, S., Moronta, D., Betancourt, P. *Catalysis Communications* 5 (2004) 79
- [17] Calka, A., Kaczmarek, W.A. *Scripta Metallurgica et Materialia* 26 (1992) 249-253



- [18] Zhang, B., Li, Z.Q. *Journal of Alloys and Compounds* 392 (2005) 183
- [19] Kapoor, R., Oyama, S.T. *Journal of Solid State Chemistry* 120 (1995) 320
- [20] Li, P.G., Lei, M., Tang, W.H. *Materials Research Bulletin* 43, 12 (2008) 3621
- [21] Zhao, Z., Liu, Y., Cao, H., Gao, S., Tu, M. *Powder Technology* 180 (2007) 31
- [22] Zhao, Z., Liu, Y., Cao, Ye, J., Gao, S, Tu, M. *Vacuum* 82 (2008) 852
- [23] Zhao, Z., Liu, Y., Cao, H., Zheng, H., Ye, J., Gao, S, Tu, M. *Journal of Alloys and Compounds* 468, (2009) 58
- [24] Pielaszek, J., Mierzwa, B., Medjahdi, G., Marêché, J.F., Puricelli, S., Celzard, A., Furdin, G. *Applied Catalysis A: General* 296 (2005) 232
- [25] Santillán-Vallejo, L.A., Melo-Banda, J.A., Reyes de la Torre, A.I., Sandoval-Robles, G., Domínguez, J.M., Montesinos-Castellanos, A., de los Reyes-Heredia, J.A. *Catalysis Today* 109 (2005) 33
- [26] Kelty, S. P., Berhault, G., Chianelli, R. R. *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 9
- [27] Del Valle Quijada, J. (2004) Trabajo Especial de Grado: Síntesis y caracterización de partículas de molibdeno estabilizadas sobre HDA, SiO<sub>2</sub> y carbón. Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela
- [28] Yang, Z., Cal, P., Shi, L., Gu, Y., Chen, L., Qian, Y. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 29
- [29] Díaz Barriga Arceo, L., Orozco, E., Mendoza-León, H., Palacios González, E., Leyte Guerrero, F., Garibay Febles, V. *Journal of Alloys and Compounds* 434-435 (2007) 799
- [30] Petróleos de Venezuela, S.A. <http://www.pdvsa.com> (Consultada en noviembre 2008)
- [31] BP Statistical Review of World Energy. <http://www.bp.com/statisticalreview> (Consultada en junio 2008)
- [32] Singer, J.M. (1997) WEC Venezuela 1997- Evaluación de Pozos. Caracas. Capítulo 1
- [33] Topsoe, H., Clausen, B. S., Massoth, F.E. (1996) *Hydrotreating Catalysis*. Springer, Berlin
- [34] Owens, P. J., Amberg, C. H. *Advances in Chemistry Series* 33 (1961) 181
- [35] Hargreaves, A. E., Ross, J. R. H. *Journal of Catalysis* 56 (1979) 363
- [36] McCarthy, K. F., Schrader, G. L. *Journal of Catalysis* 103 (1987) 261
- [37] Ruetter, F., Ludena, E. V. *Journal of Catalysis* 67 (1981) 266
- [38] Rong, C., Qin, X. *Journal of Molecular Catalysis* 64 (1991) 321



- [39] Startsev, A. N. (1992), en: Guzzi L *et al.* (eds) Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 108
- [40] Startsev, A. N., Burmistrov, V. A., Yermakov, Yul. Applied Catalysis 45 (1988) 191
- [41] Blake, M. R., Eyre, M., Moyes, R. B., Wells, P. B. Bulletin des Sociétés Chimiques Belges 90 (1981) 1293
- [42] Daly, F. P. Journal of Catalysis 51 (1978) 221
- [43] Devanneaux, J., Maurin, J. Journal of Catalysis 69 (1981) 202
- [44] Devanneaux, J., Maurin, J. Journal of Catalysis 80 (1983) 491
- [45] Houalla, M., Nag, N. K., Sapre, A. V., Broderick, D. H., Gates, B. C. AIChE Symposium Series 24 (1978) 1015
- [46] Nagai, M., Kabe, T. Journal of the Japan Petroleum Institute 23 (1980) 82
- [47] Singhal, G. H., Espino, R. L., Sobel, J. E. Journal of Catalysis 67 (1981) 446
- [48] Pokorný, P., Zdražil, M. Collection Czechoslovak Chemical Communications 46 (1981) 2185
- [49] Uchytíl, J., Jakubickova, E., Krauss, M. Journal of Catalysis 64 (1980) 143
- [50] Sapre, A. V., Gates, B. C. Industrial and Engineering Chemistry, Process Research and Development 20 (1981) 68
- [51] Moreau, C., Durand, R., Zmimita, N., Geneste, P. Journal of Catalysis 112 (1988) 411
- [52] Moreau, C., Geneste, P. (1990), en: Moffat, J. B. (Ed) Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis, Van NostrandReinhold, Catalysis Series, 256
- [53] Neurock, M., Libanati, C., Klein, M. T. AIChE Symposium Series 85 (1989) 7
- [54] Franck, J. P., Marquois, J. C., Derrien, M. C. R. Hebd Scances Acad Sci, Ser C. 284 (1977) 97
- [55] Lepage, L. F. (1987), en: Applied Heterogeneous Catalysis, Technip, Paris
- [56] Dufresne, P., Bigeard, P. H., Billon, A. Catalysis Today 1 (1987) 67
- [57] Nag, N. K. Applied Catalysis 10 (1984) 53
- [58] Tomado de las clases de Tópicos Especiales en Química: Hidrot ratamiento Catalítico. Dr. Paulino J. Betancourt F. IVIC, Altos de Pipe, Edo. Miranda. República Bolivariana de Venezuela (2007)
- [59] Shih, S. R., Katzer, J.R., Kwart, H., Stiles, A.B. A.C.S. Division of Petroleum Chemistry, Preprints 22 (1977) 919



- [60] Coccheto, J. F., Satterfield, C. N. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 20 (1981) 49
- [61] Stern, E. W. *Journal of Catalysis* 57 (1979) 390
- [62] Schulz, H., Schon, M., Rahman, N. M. (1986), en: *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 27 "Catalytic Hydrogenation, a Modern Approach"*, Cerveny L (ed) Elsevier, Amsterdam, 204
- [63] Shabtai J., Nag, N. K., Massoth, F. E. (1987) 10th North American Meeting of the Catalysis Society. San Diego
- [64] Caret, P.A, Osborne, A.G. (1982), en: Jones G (ed) *Quinolines*, Wiley, New York, Part II
- [65] Moreau, C., Bekakra, L., Olive, J-L., Geneste, P. (1988), en: Phillips MJ, Ternan M (eds) *Proc 9<sup>th</sup> Int Congr Catal*, p 58
- [66] Odebunmi, E.O. Ollis, D.F. *Journal of Catalysis* 80 (1983) 76
- [67] Olive, J.L., Biyoko, S., Moulinas, C., Geneste, P. *Applied Catalysis* 19 (1985) 165
- [68] Yang, R., Cui, L., Zheng, Y., Cai, X. *Materials Letters* 61 (2007) 4815
- [69] Oyama, S. T. *Catalysis Today* 15 (1992) 179
- [70] Oyama, S.T., *Journal of Solid State Chemistry* 96 (1992) 442
- [71] Chen, J.G., DeVries, B.D., Frühberger, B., Kim, C.M., Liu, Z. -M. *Journal of Vacuum Science and technology*, A13 3 (1995) 1600
- [72] Gelatt, C. D. Jr, Williams, A.R., Moruzzi, V.L. (1980), en: *Conference on the Physics of Transition Metals*, Leeds, England
- [73] Toht, L.E. Academic Press, New York (1970)
- [74] Rivas, L. (2006) *Trabajo Especial de Grado: Oxidación catalítica de hidrocarburos saturados e insaturados mediante óxidos de hierro nanoestructurados*. Universidad Central de Venezuela
- [75] Roucoux, A., Schulz, J., Patin, H. *Chemical Reviews* 102 (2002) 3757
- [76] Bönnemann, H., Brijoux, W., Brinkmann, R., Tilling, S., Seevogel, K. Siepen, K. *Journal of Organometallic Chemistry* 520 (1996) 143
- [77] Tan, C. K, Newberry, V., Webb, T. R., McAuliffe, C. A., *Journal of The Chemical Society, Dalton Transactions* (1987) 1299
- [78] Kiwi, J., Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* 101 (1979) 7214



- [79] Özkar, S., Finke, R. G., *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 5796
- [80] Tano, T., Esumi, K., Meguro, K. *Journal of Colloid and Interface Science* 133 (1989) 530
- [81] Esumi, K., Suzuki, M., Tano, T., Torigoe, K., Meguro, K. *Colloids and Surfaces* 55 (1991) 9
- [82] Esumi, K., Tano, T., Meguro, K. *Langmuir* 5 (1989) 268
- [83] Esumi, K., Sadakane, O., Torigoe, K., Meguro, K. *Colloids and Surfaces* 62 (1992) 255
- [84] Wang, Y., Liu, H., Huang, Y. *Polymers for Advanced Technologies* 7 (1996) 634
- [85] Wang, Q., Liu, H., Wang, H. *Colloid and Interface Science* 190 (1997) 380
- [86] Niemantsverdriet, J.W. (1993) *Spectroscopy in Catalysis. An Introduction.* VCH, New York
- [87] Finol, H.; Mérida, T.; Ogura, M.; Rodríguez, P., Urbina, C., (2001) *Guía Teórico-Práctica. Introducción a la Microscopía Electrónica.* Universidad Central de Venezuela Facultad de Ciencias. Centro de Microscopía Electrónica. Caracas
- [88] Figueiredo, J. L., Ramôa Ribeiro, F. (1987) *Catálise Heterogénea.* Lisboa
- [89] McMillan, J. A. (1975) *Paramagnetismo Electrónico.* Serie de Química. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Departamento de Asuntos Científicos. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington, D.C.
- [90] Zavoisky, E. *Journal of Physics. USSR.* (1945) 9, 211, 245, 447
- [91] Cummerow, R. L., Halliday, D. *Physical Review* 70 (1946) 483
- [92] Pasto, D. J., Johnson, C. R. (2003) *Determinación de Estructuras Orgánicas.* Editorial Reverté, S. A. Barcelona-España
- [93] Pinto, S., D'Ornelas, L., Betancourt, P. *Applied Surface Science* 254 (2008) 5390
- [94] Choi, J.-G., Brener, J.R., Thompson, L.T. *Journal of Catalysis* 154 (1995) 33
- [95] Kwon, H., Thompson, L.T., Eng Jr., J., Chen, J.G. *Journal of Catalysis* 190 (2000) 60
- [96] Da Costa, P., Lemberton, J-L., Potvin, C., Manoli, J-M., Perot, G., Breysse, M., Djega-Mariadassou, G. *Catalysis Today* 65 (2001) 195
- [97] Breysse, M., Portefaix, J.L., Vrinat, M. *Catalysis Today* 10 (1991) 489
- [98] Eijsbouts, S. *Applied Catalysis A* 158 (1997) 53
- [99] Duchet, J.C., van Oers, E.M., de Beer, V.H.J., Prins, R. *Journal of Catalysis* 80 (1983) 386





- [100] Arnoldy, P., van Oers, E.M., de Beer, V.H.J., Moulijn, J.A., Prins, R. *Applied Catalysis* 48 (1989) 241
- [101] Farag, H., Whitehurst, D.D., Sakanishi, K. Mochina, I. *Catalysis Today* 50 (1999) 9
- [102] Farag, H., Mochina, I., Sakanishi, K. *Applied Catalysis A: General* 194-195 (2000) 147
- [103] Laine, J., Labady, M., Severino, F., Yunes, S. *Journal of Catalysis* 166 (1997) 384
- [104] Schmitt Jr., J.L., Walker Jr., P.L., Castellion, G.A. US Patent 3,978,000 (1975)
- [105] Dantsin, G., Suslick, K.S. *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000) 5214
- [106] Liang, C.H., Ying, P.L., Li, C. *Chemistry of Materials* 14 (2002) 3148
- [107] Bokhonov, B., Borisova, Y., Korchagin, M. *Carbon* 42 (2004) 2067
- [108] Gu, Y.L., Li, Z.F., Chen, L.Y., Ying, Y.C., Qian, Y.T. *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 1119
- [109] Yang, Z., Cai, P., Shi, L., Gu, Y., Chen, L., Qian, Y. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 29
- [110] Bönnemann, H., Brijoux, W., Brinkmann, R., Fretzen, R., Jousen, T., Köppler, R., Korall, B., Neiteler, P., Richter, J. *Journal of Molecular Catalysis* 86 (1994) 129
- [111] Shriver, D.F., Dreuzdon, M. A. *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, Second ed., Wiley, New York, 1986.
- [112] Galwey, A. K., *Journal of Catalysis* 1 (1962) 227
- [113] Hofer, L. J. E., Cohn, E. M., Peebles, W. C. *Journal of Physical and Colloid Chemistry*. 54 (1950) 1161
- [114] Nagakura, S. *Journal of the Physical Society of Japan*. 12 (1957) 482
- [115] Bahr, H. A., Bahr, Th. *Ber.* 61B (1928) 2177
- [116] Technical Information Bulletin Molybdenum Pentachloride  
[http://assets.sylvania.com/assets/documents/TIB\\_Moly%20Pentachloride.0164abd0-f890-4379-abea-088b5b36492e.pdf](http://assets.sylvania.com/assets/documents/TIB_Moly%20Pentachloride.0164abd0-f890-4379-abea-088b5b36492e.pdf) (Consultada en diciembre 2010)
- [117] Barin, I., Knacke, O. (1973) *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer-Verlag, Berlín
- [118] Furimsky, E. *Applied Catalysis A: General* 240 (2003) 1
- [119] Condon, J.B. (2006) *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory*. Elsevier. The Netherlands.



- [120] Amigó Borrás, V., Romero Sanchis, F (2002) *Introducción a la pulvimetalurgia*. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales
- [121] Suzuki, M. (1990) *Adsorption Engineering*. Copublkhed by Kodansha LTD., Tokyo and Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam
- [122] Augustine, R.L. *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996
- [123] Laine, J., Brito, J., Gallardo, J., Severino, F. *Journal of Catalysis* 91 (1985) 64
- [124] Kushmerick, J.G., Kandel, S.A., Han, P., Johnson, J.A., Weiss, P.S. *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 2980
- [125] Brückner, A., Bentrup, U., Zanthoff, H., Maschmeyer, D. *Journal of Catalysis* 266 (2009) 120
- [126] Daage, M. Chianelli, R.R. *Journal of Catalysis* 149 (1994) 414
- [127] Chianelli, R.R., Berhault, G., Torres, B. *Catalysis Today* 147, 3-4 (2009) 275
- [128] Vogelaar, B.M., Steiner, P., van der Zijden, T.F., van Langeveld, A.D., Eijsbouts, S., Mouiljn, J.A. *Applied Catalysis A: General* 318 (2007) 28
- [129] Sajkowski, D.J., Oyama, S.T. *Applied Catalysis* 134 (1996) 339
- [130] Augustine, R. L. (1996) *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*. Marcel Dekker
- [131] Chiang, H. L., Chiang, P.C., Huang, C.P. *Chemosphere* 47, 3, (2002) 257
- [132] Bokhonov, B., Borisova, Yu., Korchagin, M. *Carbon* 42 (2004) 2067
- [133] Datye A. K., Srinivasan S., Allard L. F., Peden C. H. F., Brenner J. R., Thompson L. T. *Journal of Catalysis* 158 (1996) 205
- [134] Occhiuzzi, M., Cordischi, D., Dragone, R. *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 1551
- [135] Bogomolova, L.D., Jachkin, V.A., Krasil'nikova, N.A. *Journal of Non-Crystalline Solids* 241 (1998)13
- [136] Eon, J.G., Olies, R., Volta, J.C. *Journal of Catalysis* 145 (1994) 318
- [137] Ledoux, M.J., Michaux, O., Hantzer, S., Panissod, P., Petit, P., Andre, J.-J., Callot, H.J. *Journal of Catalysis* 106 (1987) 525
- [138] Rehder, D. (2008) *Bioinorganic Vanadium Chemistry*. Inorganic Chemistry. Wiley.



- [139] Dinse, A., Ozarowski, A., Hess, Ch., Schomäcker, R., Dinse, K-P., *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 17664
- [140] Bresgunov, A. Yu, Poluektov, O. G., Lebedev, ya. S., Barra, A. L., Brunel, L. C., Robert, J. B. *Chemical Physics Letters* 175, 6 (1990) 621
- [141] Silbernagel, B. G., Bernardo, M., Thomann, H. *Fuel* 72, 8 (1993) 1221
- [142] von Benderleben, H. J., Cantin, J. L., Zellama, K., Zeinert, A. *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 124
- [143] Llorens, J., Pera-Titus, M. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects* 350 (2009) 63
- [144] Janssens, J.-P., Dick van Langeveld, A., Moulijn, J.A. *Applied Catalysis A: General* 179 (1999) 229
- [145] Ramírez, J., Cedeño, L., Busca, G. *Journal of Catalysis* 184 (1999) 59
- [146] Nishijima, A., Shimada, H., Sato T., Yoshimura, Y., Hiraishi, J. *Polyhedron* 5 (1986) 243
- [147] Daly, F. P., Ando, H., Schmitt, J. L., Sturm, E. A. *Journal of Catalysis* 108 (1987) 401
- [148] Ng, K. Y. S., Gulari, E. *Journal of Catalysis* 92 (1985) 340
- [149] Delmon, B. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 104, 4-5 (1995) 173
- [150] Farag, H., Whitehurst, D.D., Mochida, I. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 37 (9) (1998) 3533
- [151] Farag, H., Mochida I., Sakanishi, K., *Applied Catalysis A: General* 194-195 (2000) 147
- [152] Candia, R., Sorensen, O., Villadsen, J., Topsøe, N., Clausen, B.S., Topsøe, H. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 93 (1984) 763
- [153] Vissers, J.P.R., Scheffer, B., de Beer, V.H.J., Moulijn, J.A., Prins, R. *Journal of Catalysis* 105 (1987) 277
- [154] Passe-Coutrin, N., Altenor, S., Cossement, D., Jean-Marius, C., Gaspard, S. *Microporous and Mesoporous Materials*. 111 (2008) 527



---

# CAPITULO VIII

---

## APÉNDICES

---

## APÉNDICE A. MAGNETIZACIÓN DE LA MATERIA

Si se coloca una sustancia en un campo magnético de intensidad  $H$  en el vacío, el campo inducido  $B$  dentro de la misma está dado por:

$$B = H + 4\pi M \quad (1)$$

donde  $M$  se define como la magnetización de la sustancia. Estrictamente, ésta ecuación debe escribirse en forma vectorial, pues la magnetización no tiene necesariamente la dirección del campo aplicado. Sin embargo, solo se consideraran los casos en que  $H$  y  $M$ , y como consecuencia  $B$ , tienen la misma dirección.

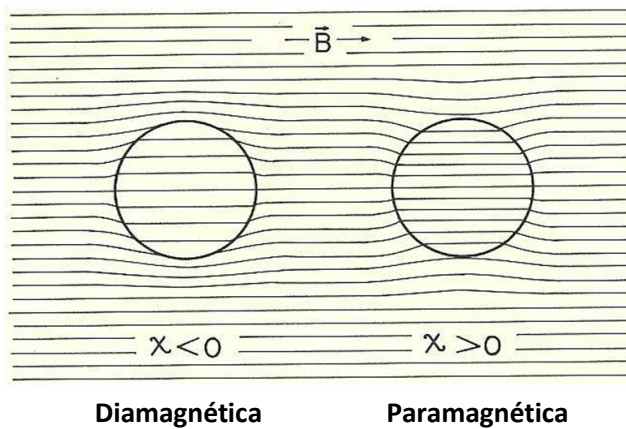
Si se dividen ambos miembros de la ecuación por  $H$ , se obtiene la permeabilidad magnética, que no es más que la capacidad de una sustancia o medio para atraer y hacer pasar a través de sí los campos magnéticos:

$$\mu = \frac{B}{H} = 1 + 4\pi k \quad (2)$$

donde:

$$k = \frac{M}{H} \quad (3)$$

es la susceptibilidad magnética por unidad de volumen. Cuando ésta no es función del campo aplicado, se dice que la sustancia es paramagnética si la susceptibilidad es positiva. En caso contrario se dice que es diamagnética. En otras palabras, una sustancia paramagnética concentra las líneas de fuerza del campo magnético en tanto que una diamagnética las dispersa (Figura 91)



**Figura 91.** Distorsión de las líneas de fuerza de un campo magnético uniforme por un cuerpo diamagnético y otro paramagnético [89].



Adicionalmente, es conveniente definir la susceptibilidad magnética por unidad de masa, la cual se denomina susceptibilidad específica ( $\chi$ ):

$$\chi = \frac{k}{\delta} \quad (4)$$

donde  $\delta$  es la densidad. Así mismo, la susceptibilidad molar ( $\chi_M$ ) viene dada por:

$$\chi_M = \chi \cdot x \text{ (peso molecular)} \quad (5)$$

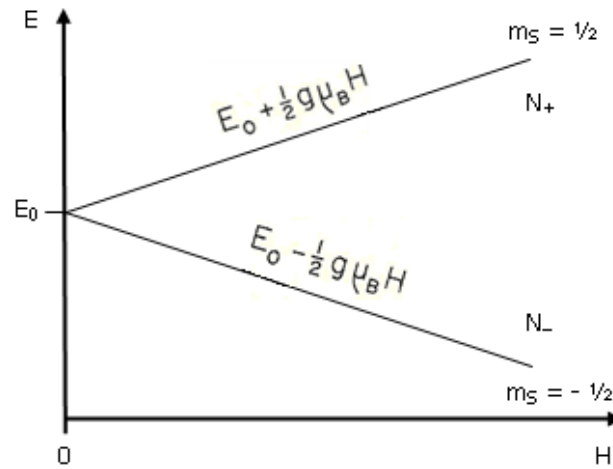
Las susceptibilidades atómica e iónica se obtienen en forma análoga, multiplicando la susceptibilidad por el peso atómico o iónico, respectivamente.

### **Paramagnetismo: Ley de Curie**

Establece que la magnetización  $M$  de una sustancia paramagnética es proporcional al campo magnético aplicado  $H$  e inversamente proporcional a la temperatura absoluta  $T$ , es decir:

$$M = C \frac{H}{T} \quad (6)$$

donde  $C$  es una constante característica de la muestra. La ley de Curie es una Ley aproximada, válida a temperaturas no muy bajas. La interpretación correcta de la ley surge del siguiente razonamiento. Al considerar el caso de una sustancia cuyas moléculas tienen un electrón desapareado, siendo por tanto su espín  $S = 1/2$ , los electrones desapareados de la muestra tienen todos la misma energía  $E_0$  (si no se considera la distribución de Maxwell-Boltzmann) en ausencia de un campo magnético. Al aplicar un campo magnético  $H$ , los espines se cuantifican tomando los dos valores posibles  $m_s = +1/2$  y  $m_s = -1/2$ , es decir se alinean paralelos o antiparalelos al campo aplicado. Estos dos estados no tienen ya la misma energía, y su diferencia crece proporcional al campo magnético (Figura 92).



**Figura 92.** Efecto de un campo magnético sobre la energía de un electrón desapareado [89].

Al estado de cuantificación  $m_s$  le corresponde, en general, la energía:

$$E = E_0 + m_s g \mu_B H \quad (7)$$

donde  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr, igual a  $9,274 \times 10^{-21}$  ergio/gauss, y  $g$  es igual a 2,0023 para el electrón libre, si bien puede tener valores diferentes de acuerdo con el estado del electrón en el sistema y el grado de interacción con átomos vecinos. En este caso, los niveles de la Figura 92 tienen las energías:

$$E_+ = E_0 + \frac{1}{2} g \mu_B H \quad \text{Para } m_s = 1/2 \quad (8)$$

$$E_- = E_0 - \frac{1}{2} g \mu_B H \quad \text{Para } m_s = -1/2$$

Según la mecánica estadística, en condiciones de equilibrio termodinámico, la relación entre las poblaciones de ambos niveles está determinada por la temperatura absoluta y por la diferencia de energía  $\Delta E = E_+ - E_-$  entre los mismos, es decir:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp(-\Delta E/kT) \quad (9)$$

donde  $N_+$  es la población en el nivel superior y  $k$  es la constante de Boltzmann, igual a  $1,380662 \times 10^{-16}$  ergio/K. La diferencia  $\Delta E$  ( $E_+ - E_-$ ) resulta ser:

$$\Delta E = g \mu_B H \quad (10)$$

Ahora bien, los momentos magnéticos de los  $N_+$  electrones que son paralelos al campo están compensados por  $N_-$  de los  $N_-$  electrones antiparalelos, quedando por lo tanto  $N_- - N_+$



electrones con momento magnético no compensado. Se considera que estos son los electrones causantes de la magnetización de la muestra, y entonces se puede escribir:

$$M = \frac{I}{2} g\mu_B(N - N_+) \quad (11)$$

pues cada electrón de los  $N - N_+$  contribuye con un momento  $\frac{1}{2}g\mu_B$ . La diferencia  $N - N_+$  resulta:

$$N - N_+ = N \left( 2 \frac{e^x}{1+e^x} - 1 \right) \quad (12)$$

donde  $N = N - N_+$  es el número total de electrones desapareados, y:

$$x = \frac{g\mu_B H}{kT} \quad (13)$$

Para campos no muy altos y temperaturas no muy bajas,  $x \ll 1$ , y la ecuación (12) se puede escribir de la forma aproximada:

$$N - N_+ \approx \frac{I}{2} N x = \frac{1}{2} \frac{Ng\mu_B H}{kT} \quad (14)$$

Sustituyendo el valor de  $N - N_+$  de la ecuación (14) en la (11) se obtiene:

$$M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4kT} H \quad (15)$$

que no es otra que la **Ley de Curie** de la ecuación (6) con  $C = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4k}$  (16)

Como la constante  $C$  depende del tamaño de la muestra, se prefiere definir una nueva constante  $C_M$  referida a un mol de iones o moléculas con espines desapareados, es decir:

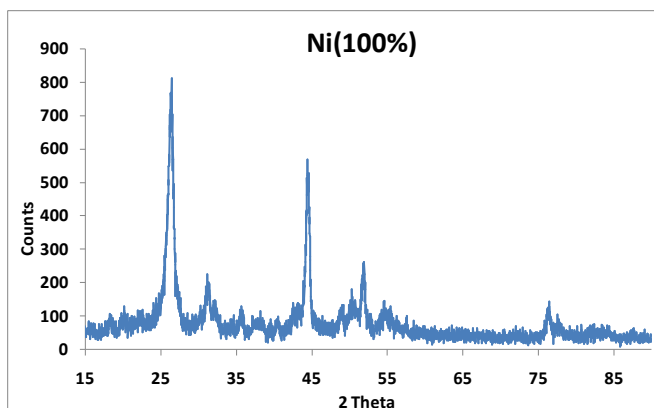
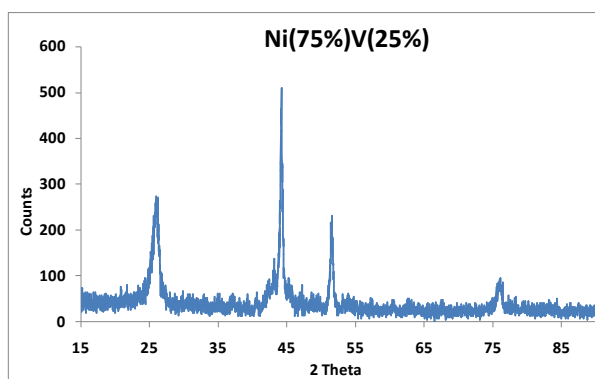
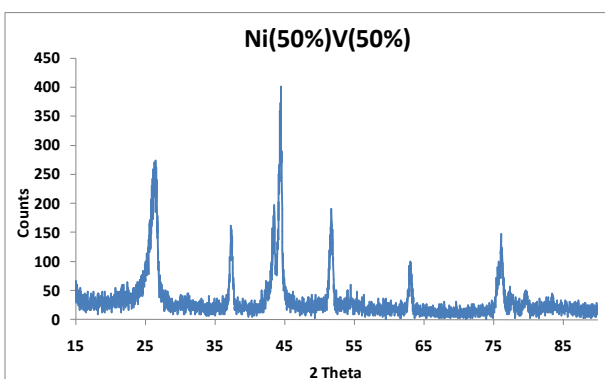
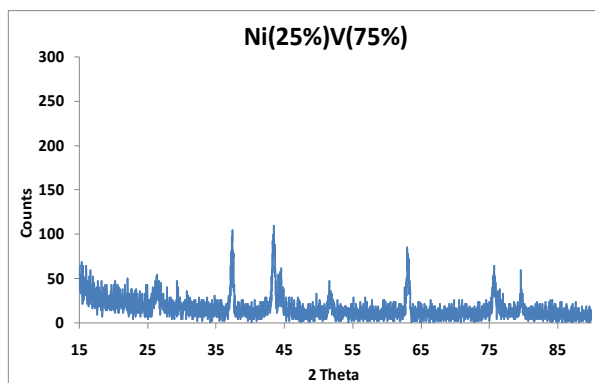
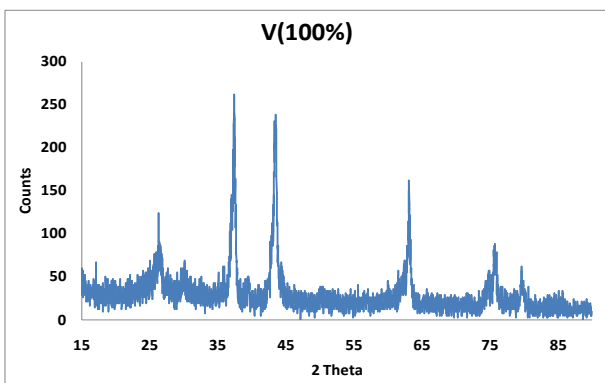
$$C_M = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{4k} \quad (17)$$

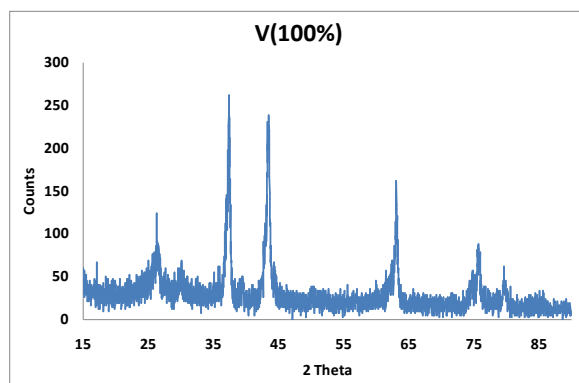
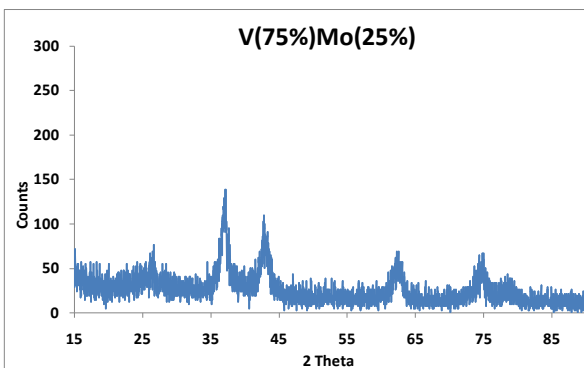
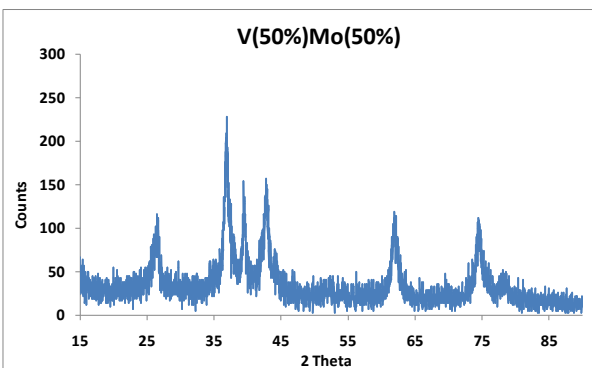
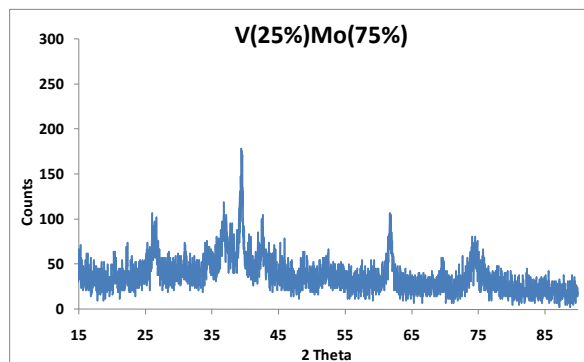
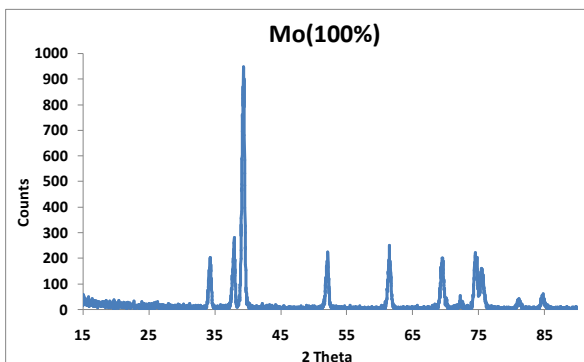
donde  $N_A$  es la constante de Avogadro, igual a  $6,02 \times 10^{23}$  moléculas por mol. De ésta manera, la constante  $C_M$  sólo depende del valor de  $g$  que, está determinado por la función de onda del electrón no apareado y por su interacción con átomos vecinos. Esta última interacción es la que se conoce como efecto del campo cristalino (o de los ligandos). Puesto que la magnitud  $M$  de una sustancia para valores fijos de  $H$  y  $T$  sólo depende de la susceptibilidad, su medición conduce al valor de  $g$ .





## APÉNDICE B. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LOS SISTEMAS MÁSCOS DESPUÉS DE REACCIÓN.

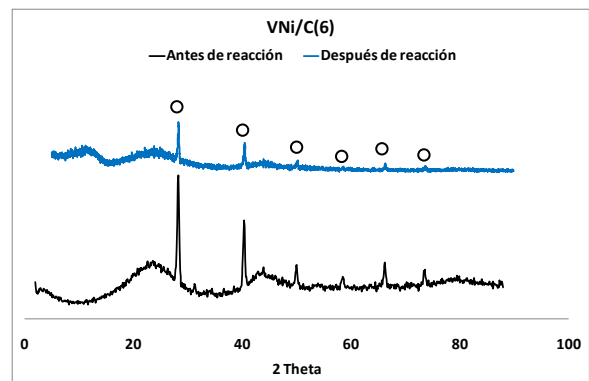
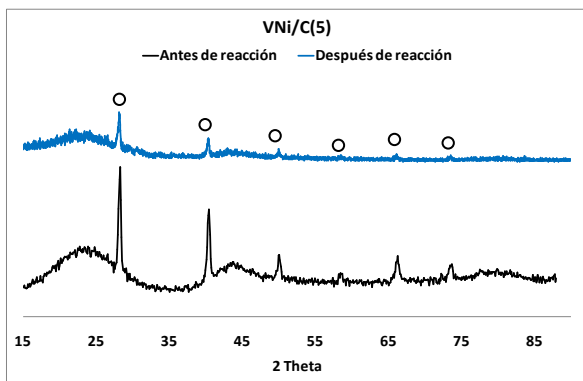
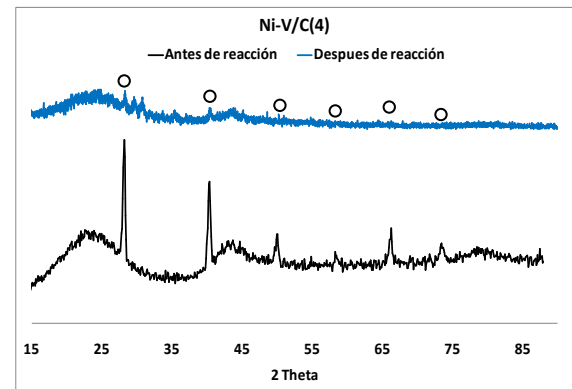
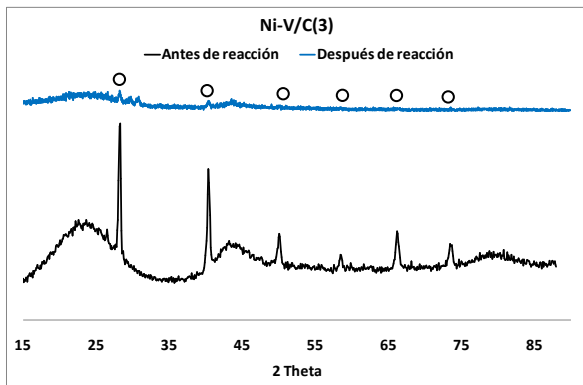
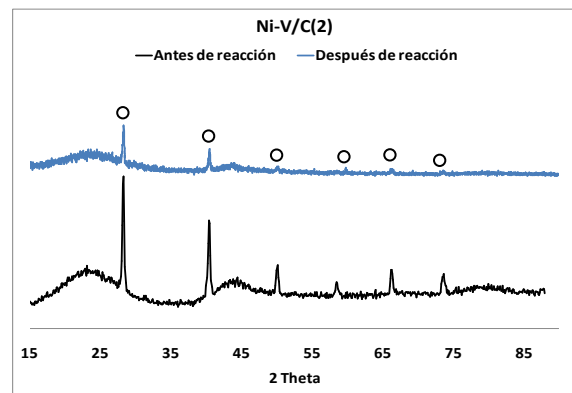
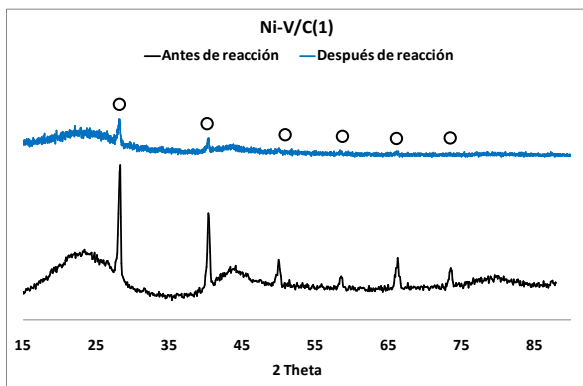






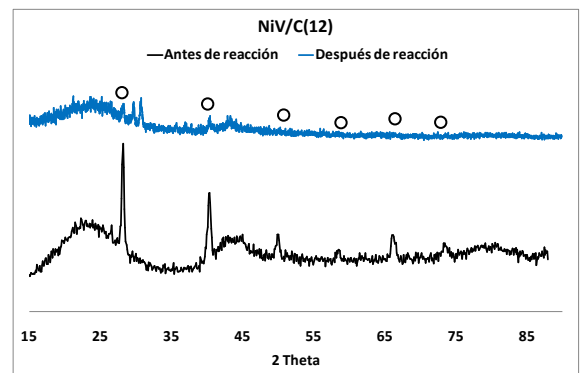
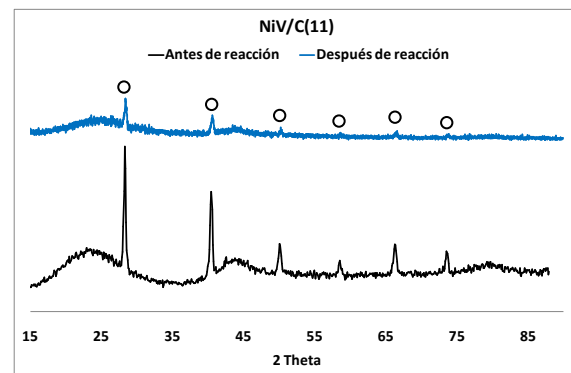
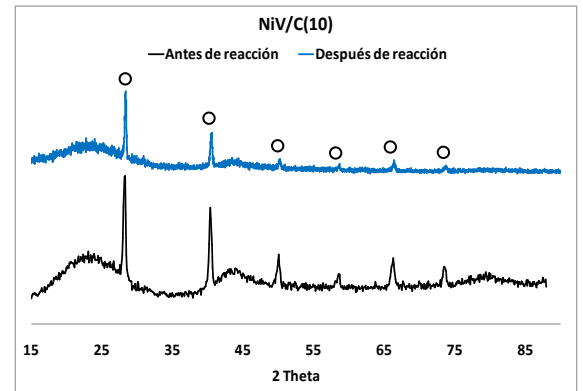
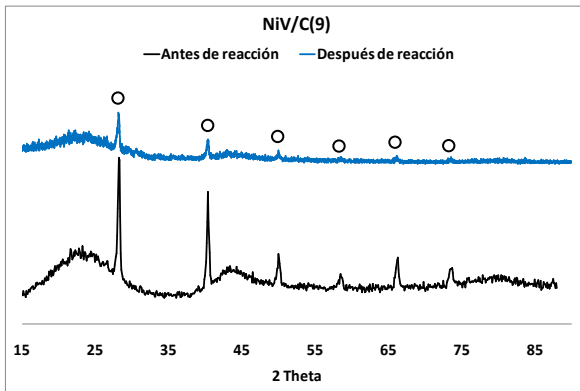
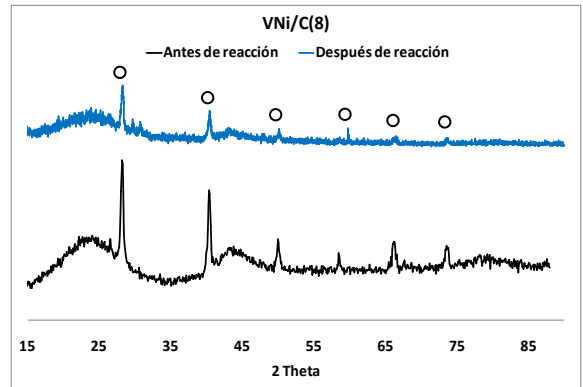
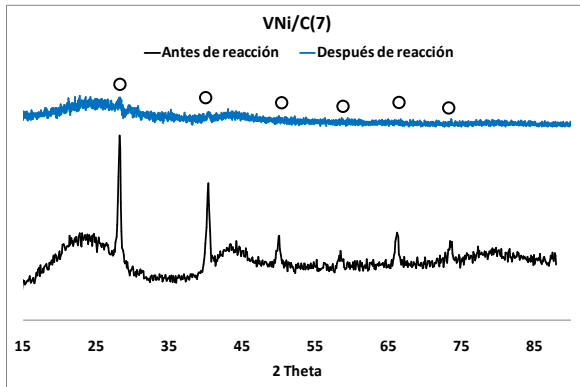
## APÉNDICE C. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LOS SISTEMAS BIMETÁLICOS SOPORTADOS ANTES Y DESPUÉS DE REACCIÓN.

- Catalizadores de Níquel-Vanadio soportados. ○ KCl.



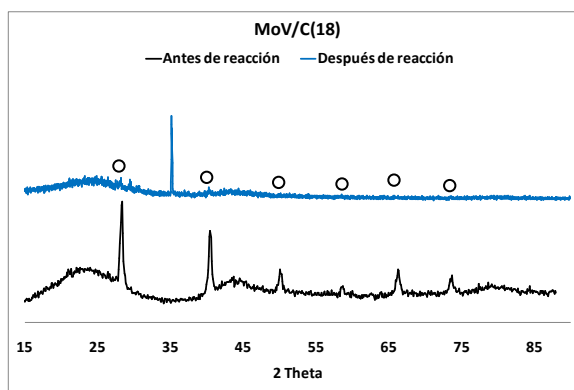
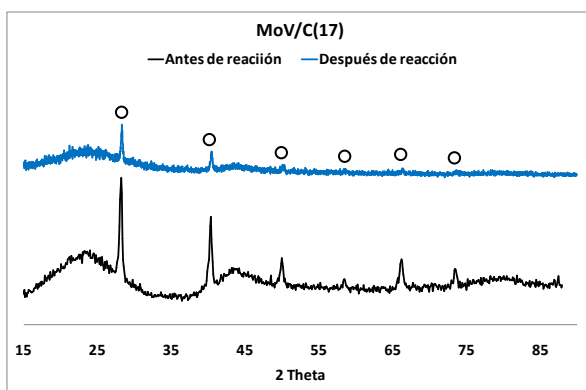
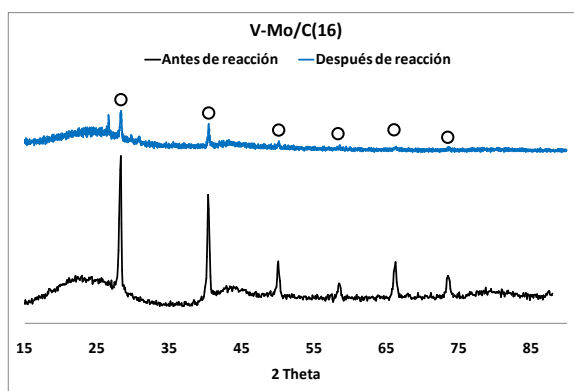
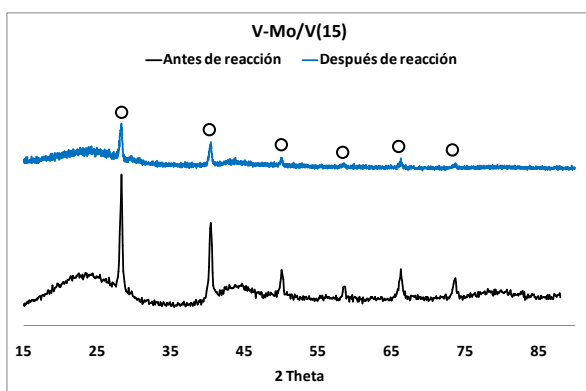
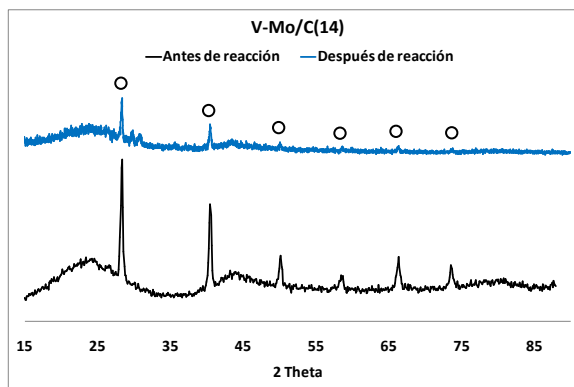
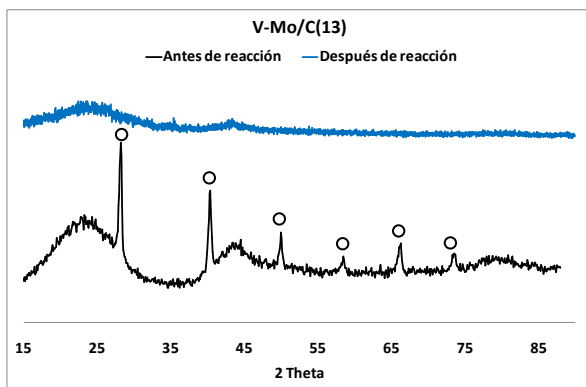


○ KCl





- Catalizadores de Vanadio-Molibdeno soportados. ○ KCl.





○ KCl

