

jifi-eai 2012



Jornadas de Investigación | Encuentro Académico Industrial

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA FACULTAD DE INGENIERÍA

26 - 30 noviembre 2012

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NITRUROS DE NÍQUEL Y VANADIO EMPLEANDO PRECURSORES HÍBRIDOS METAL-ORGANICOS-NITROGENADOS; Y SU EVALUACIÓN EN HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

Carolina Pfaff<sup>1</sup>, Douglas González<sup>1,2\*</sup>, Joaquín Brito<sup>2</sup>, Snaider Anillo<sup>2</sup>, Yraida Díaz<sup>2</sup>

*1 Química Aplicada, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela.*

*2 Lab. de Fisicoquímica de Superficies, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas.*

*E-mail: [douglasg5986@hotmail.com](mailto:douglasg5986@hotmail.com)*

### RESUMEN

Se sintetizaron nitruros mono y bimetalico de níquel y vanadio por medio de la formación de complejos metal-orgánicos utilizando como medio acomplejante, el  $[C(NH_2)_3]_2CO_3$  (carbonato de guanidina). Los nitruros se sintetizaron mediante la técnica de Reacción a Temperatura Programada (RTP) descrita por Bourdon y Volpe en los años 80; empleando como gas de síntesis 100 mL/min de amoníaco ( $NH_3$ ) o nitrógeno ( $N_2$ ); calentando a razón de  $20^\circ C/min$  hasta temperaturas de 700 y  $900^\circ C$  por 120 min. Los sólidos fueron pasivados con 50mL/min de una mezcla de oxígeno en argón al 1% mol por 30min a temperatura ambiente; y fueron caracterizados con: Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis Elemental y Área Superficial (BET); mientras que a los precursores se les realizó Espectroscopía Infrarroja (FT-IR), DRX y Termogavimetría (TGA). Se lograron sintetizar los nitruros con amoníaco a  $700^\circ C$  y con nitrógeno a partir  $900^\circ C$ , presentando patrones de difracción con picos anchos que infieren a la formación de partículas finas. Los sólidos se evaluaron en hidrodésulfuración de tiofeno por 2h a  $350^\circ C$  (150mg de catalizador) evaluando el efecto de una etapa previa de sulfuración con disulfuro de carbono ( $CS_2$ ) por 2h, con conversiones estables en el tiempo que oscilan entre 8 y 37% y selectividades diversas donde los productos mayoritarios fueron: el butano y los butenos, respectivamente; siendo el nitruro Ni-CG (N-03) el más activo; mientras que los sólidos sintetizados con  $N_2$  fueron menos activos pero más selectivos.

*Palabras Clave: Complejos Metal-Orgánico, Nitruro de Níquel, Nitruro de Vanadio, RTP, HDS.*

### ABSTRACT

Mono and bimetallic nitrides of nickel and vanadium were synthesized by the formation of complexes metalorganic using as way acomplejante,  $[C(NH_2)_3]_2CO_3$  (guanidine's carbonate). The nitrides were synthesized by the Temperature Programmed of Reaction (TPR) described by Bourdon and Volpe in the 80s; using as gas of synthesis 100 mL/min of ammonia ( $NH_3$ ) or nitrogen ( $N_2$ ); warming because of  $20^\circ C/min$  up to temperatures of 700 and  $900^\circ C$  for 120 min. The solid were doping with 50mL/min of a mixture of oxygen in argon to 1% mol for 30min to environmental temperature and were characterized with: X-rays Diffraction (XRD) and Elementary Analysis and Superficial Area (BET); whereas to the precursor weres analyzed spectroscopic Infrarroja (FT-IR), XRD and Thermogravimetric (TGA). The nitrides were synthesized with ammonia to  $700^\circ C$  and with nitrogen to dividing  $900^\circ C$ , presenting diffraction's bosses with broad beaks that they infer to the formation of nanoparticles. The solid were evaluated in hydrodesulfuration of tiofene for 2h to  $350^\circ C$  (150mg of catalyst) evaluating the effect of a previous stage of fulguration with disulfide of carbon ( $CS_2$ ) for 2h, with stable conversions in the time that they range between 8 and 37 % and diverse selectivity where the majority products were: the butane and the butene, respectively; being the nitride Ni-CG (N-03) the most active; whereas the solid ones synthesized with  $N_2$  were less active but more selective.

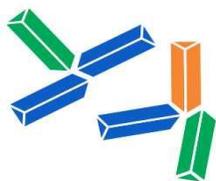
*Keywords: Metal-Organic Complex, Nickel Nitride, Vanadium Nitride, TPR, HDS.*

**SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.** Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.

Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053

Telf.: +58 212-605 1644 / 1645. Telfax: +58 212 - 6628927

Correo electrónico: [jifi.eai.2012.ucv@gmail.com](mailto:jifi.eai.2012.ucv@gmail.com) <http://www.ing.ucv.ve>



### INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen procesos químicos industriales de gran interés, pero mucho de ellos involucran reacciones químicas donde alcanzar el equilibrio o las condiciones finales de interés requieren de tiempo el cual no se dispone debido a factores económicos y de proceso, es por ello que surge el uso de los catalizadores, compuestos que disminuyen ese tiempo requerido y/o mejora las condiciones de Presión, Volumen y Temperatura, modificando la cinética de la reacción sin afectar su termodinámica.

En las últimas décadas ha incrementado el interés en estudiar los efectos que originan el uso de metales de transición como catalizadores, y en especial los sólidos obtenidos por la adición de átomos como el carbono (C), el oxígeno (O), el azufre (S) y el nitrógeno (N) a las estructuras cristalinas de estos metales dando lugar a compuestos con propiedades únicas y de gran valor en la catálisis heterogénea.

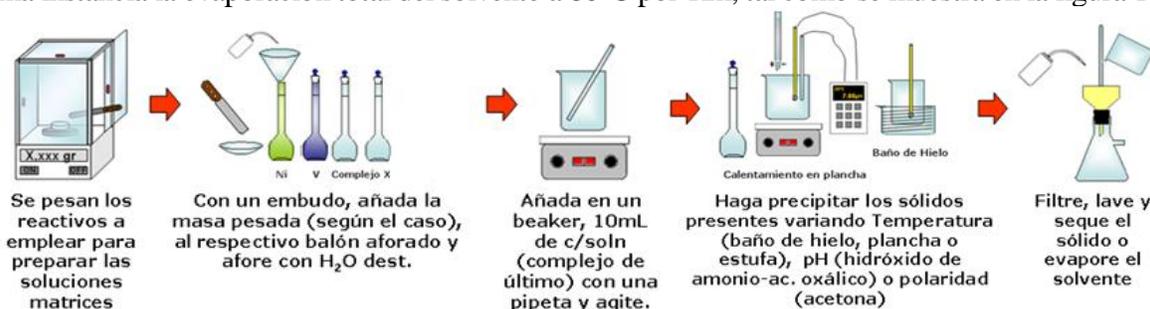
Por otra parte no es sino hasta el siglo XX que se descubre el poder altamente contaminante de los derivados del petróleo, por lo que se comienzan a desarrollar tecnologías para producir derivados limpios, disminuyendo el contenido de heteroátomos como el azufre. Para ello se incluyen dentro del proceso de refinación unidades de Hidrotratamiento, entre las cuales se tienen: la Hidrodesulfuración (HDS) para reducir el contenido de azufre presente en los derivados del petróleo.

Actualmente el método de síntesis de estos nitruros es emplear una sal del metal a la cual se le hace fluir una corriente de amoníaco, bajo la Reacción a Temperatura Programada (RTP) descrita por Bourdon. El avance y el reto de la síntesis, estaría en lograr sintetizar estos compuestos a partir de condiciones mucho más económicas (emplear un gas económico y fácil de recuperar, pero lo más importante sería reducir considerablemente la temperatura de síntesis), lo cual es posible si la sal de partida contiene al átomo de N, C o S por lo que se estudia la síntesis de complejos metal-orgánicos incorporándoles estos heteroátomos donde la fuente orgánica podría ser el carbonato de guanidina, la etilendiaminatetracética (EDTA), la hexametilentetramina (HMTA), etc (Stocker, 1991; Robinson, 1983, Sing, 1980).

### METODOLOGÍA

**Materiales y Reactivos empleados:** Para la realización de esta investigación se emplearon los siguientes reactivos: hidrógeno ( $H_2$ ) y nitrógeno ( $N_2$ ) al 99,99% (AGA); mezcla de oxígeno en argón ( $O_2/Ar$ , 1%mol) y amoníaco ( $NH_3$ ) al 99,95% (BOC), tiofeno ( $C_4H_4S$ ) 99,9% (Aldrich), disulfuro de carbono ( $CS_2$ ) 98% (Riedel de Haën), sulfato de vanadilo ( $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ ) 99% (Aldrich), sulfato de níquel II ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ) 98% (Merck) y carbonato de guanidina ( $[C(NH_2)_3]_2CO_3$ ) 98% (Mallinckrodt).

**Síntesis de los Precursores:** Se sintetizaron por el método de co-precipitación y filtrado de la solución obtenida por el mezclado de las soluciones madres, variando los parámetros de temperatura (baño de hielo a  $2^\circ C$  y/o estufa a  $60^\circ C$ ), pH (ácido oxálico y/o hidróxido de amonio) y polaridad (acetona); y en ultima instancia la evaporación total del solvente a  $80^\circ C$  por 12h, tal como se muestra en la figura 1.



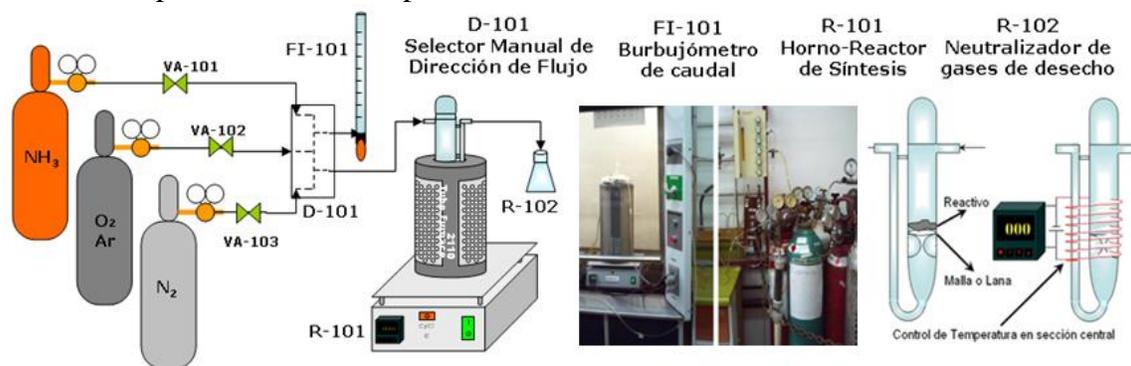
**Figura 1:** Esquema de síntesis por co-precipitación de los precursores máscicos.

*Síntesis de los Nitruros:* La síntesis de los nitruros, se realizó por el método de Reacción a Temperatura Programada, utilizando como gases de reacción  $\text{NH}_3$  o  $\text{N}_2$  tal y como se muestra en el bosquejo de la figura 2. Se variaron las condiciones de reacción con el objetivo de determinar todas las técnicas de formación y comportamiento catalítico en estudio de los sólidos mono y bimetálicos. En la tabla I, se muestran las condiciones de síntesis para los nitruros.

**Tabla I:** Condiciones de síntesis de los nitruros.

CODIGO NITRURO	ESTRUCTURA PRECURSOR	SINTESIS		CODIGO NITRURO	ESTRUCTURA PRECURSOR	SINTESIS		SINTESIS		
		Gas	Temp. (°C)			Gas	Temp. (°C)	Caudal (mL/min)	Rampa (°C/min)	Tiempo (min)
N-01	Ni	$\text{NH}_3$	700	N-05	NiV-CG	$\text{NH}_3$	700	100	20	120
N-02	V	$\text{NH}_3$	700	N-06	NiV-CG	$\text{NH}_3$	900	PASIVAR	Caudal (mL/min)	Tiempo (min)
N-03	Ni-CG	$\text{NH}_3$	700	N-07	NiV-CG	$\text{N}_2$	700			
N-04	V-CG	$\text{NH}_3$	700	N-08	NiV-CG	$\text{N}_2$	900	50	30	

*Caracterización de los Precursores y Nitruros:* La caracterización de los precursores se realizó por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) utilizando un equipo NICOLET IS10 con un rango de  $4000$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$  y preparando pastillas de  $5 \text{ mg}$  del sólido a analizar con  $95 \text{ mg}$  de bromuro de potasio (KBr) a  $20 \text{ psi}$ . La composición química elemental de los sólidos se realizó en un equipo DUPONT 945 para determinar la composición de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre presentes en las muestras y así poder compararlas con las composiciones esperadas e iniciales. De igual forma se les realizó análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de nitrógeno inerte a  $100 \text{ mL/min}$  y con rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C/min}$  para conocer su perfil térmico de descomposición y poder determinar las temperaturas de síntesis para los diversos nitruros.



**Figura 2:** Bosquejo y fotografía del equipo empleado en la síntesis de los nitruros

Los nitruros se caracterizaron, a través de la técnica de Difracción de Rayos X de polvo (DRX) utilizando un equipo SIEMENS D5005 con una fuente de  $\text{CuK}\alpha$  a  $2^\circ/\text{min}$ ; Análisis Químico Elemental y Área Superficial (BET).

*Evaluación Catalítica en HDS:* Una vez sintetizados y caracterizados los sólidos, se evaluaron algunos de ellos en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo a flujo continuo donde  $150 \text{ mg}$  de las muestras fueron sometidas a un proceso de presulfuración por  $4 \text{ h}$  a  $300^\circ\text{C}$ , con un flujo de  $100 \text{ mL/min}$  de  $\text{CS}_2/\text{H}_2$ . Una vez finalizada la presulfuración, se procedió a medir la actividad de los sólidos haciendo pasar  $100 \text{ mL/min}$  de una mezcla de  $\text{H}_2/\text{tiofeno}$  ( $2,27\% \text{ v/v}$ ) a  $300^\circ\text{C}$ . La reacción fue estudiada determinando la conversión de tiofeno en el tiempo, mediante un cromatógrafo de gases VARIAN 3700 con un detector FID a  $160^\circ\text{C}$  y nitrógeno como gas de arrastre.

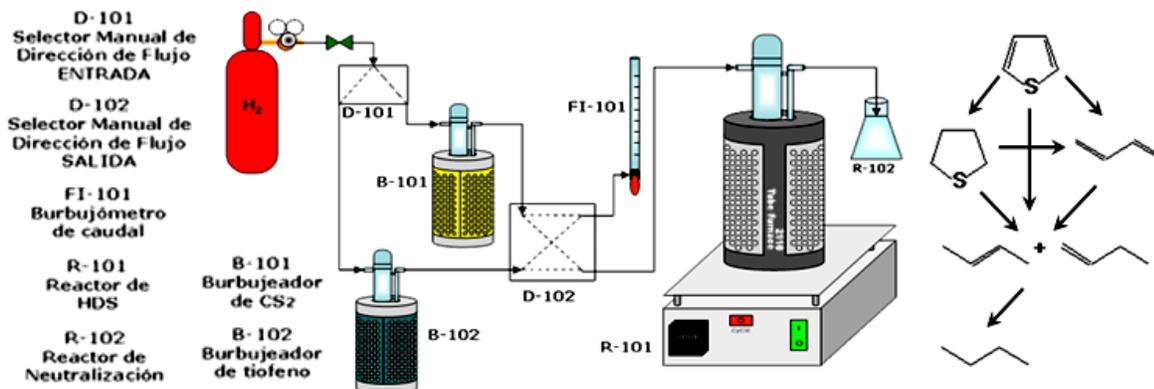
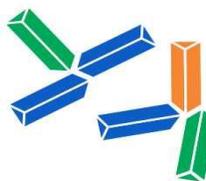
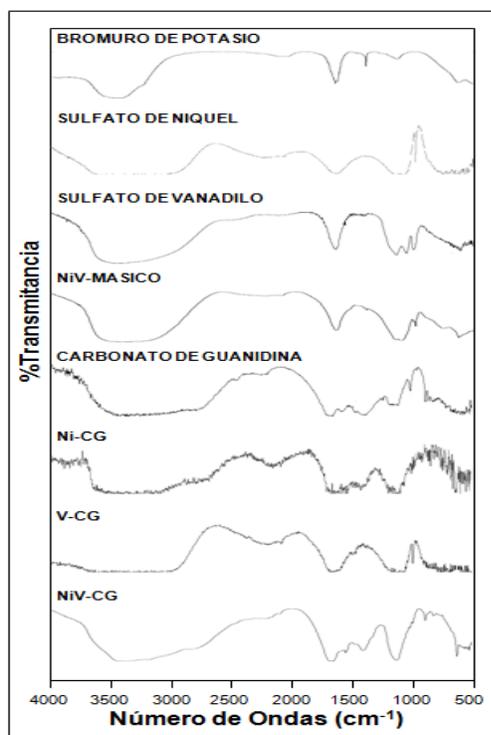


Figura 3: Bosquejo del equipo empleado en la evaluación catalítica en HDS de los sólidos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Síntesis de los Precursores:** Los sólidos bimetalicos (Ni-V) formados presentan una coloración verdosa debido al estado de oxidación +2 del níquel evidenciándose de igual forma la liberación de  $CO_x$  al momento de incorporar en la solución metálica, el compuesto orgánico (carbonato de guanidina).

Al caracterizar por FT-IR, se refleja la permanencia de los ligandos asociados al complejo de Guanidina y los metales, tal como la adición de las señales correspondientes a la humedad (O-H) y a los grupos aminos (N-H) en bandas oscilantes entre  $2800$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ , lo que origina un pico de banda ancha; así como la presencia de las vibraciones C-O, C-N y S-O de los iones carbonato, guanidina y sulfato (respectivamente), entre bandas de  $1000$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$ . A valores inferiores a  $1000\text{ cm}^{-1}$  asociada a las interacciones de los metales presentes. Por lo que en forma general se aprecia que cada uno de los espectros mostrado representa la suma de los espectros de sus predecesores (Figura 3).

Figura 4: Espectro de Infrarrojo por Transformada de Fourier de los precursores sintetizados y las sales de partida

Como técnica de impacto relevante en el presente estudio se tuvo la descomposición térmica ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) de los precursores en atmosfera inerte ( $100\text{ mL}/\text{min}$  de  $N_2$ ) a fin de poder determinar la temperatura optima para sintetizar los nitruros. En la figura 4 se puede observar que la última pérdida de masa para los compuestos oscila entre los  $650$  y  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  para el vanadio y el níquel respectivamente, por lo que se tomo como temperatura para sintetizar los nitruros metálicos  $700$  y  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Síntesis de los Nitruros:** Una vez determinada la temperatura de nitruración, por medio del TGA de los precursores, se sintetizaron los diversos nitruros bajo las condiciones de síntesis detalladas en la sesión experimental, observándose el cambio de coloración de los sólidos, pasando de colores verdosos (debido al níquel) a colores negruzcos (negro, gris o marrón opaco) característicos de este tipo de compuestos (carburos, nitruros, sulfuros, etc), siendo corroborado la formación de los nitruros mediante la técnica de Difracción de Rayos X.

En la figura 4 se presentan los difractogramas de Rx de los diversos sólidos nitrurados, así como la de sus precursores; en ellos se puede apreciar la formación de diversas fases, entre las cuales podemos señalar: nitruros, óxidos e incluso sulfuros y carburos.

De igual forma se aprecian las diferencias presentadas en los sólidos, en función de las variables controladas, como la Temperatura y Gas de síntesis, la naturaleza mono y bimetálica de los mismos, así como el papel que juega el carbonato de guanidina como fuente de nitrógeno.

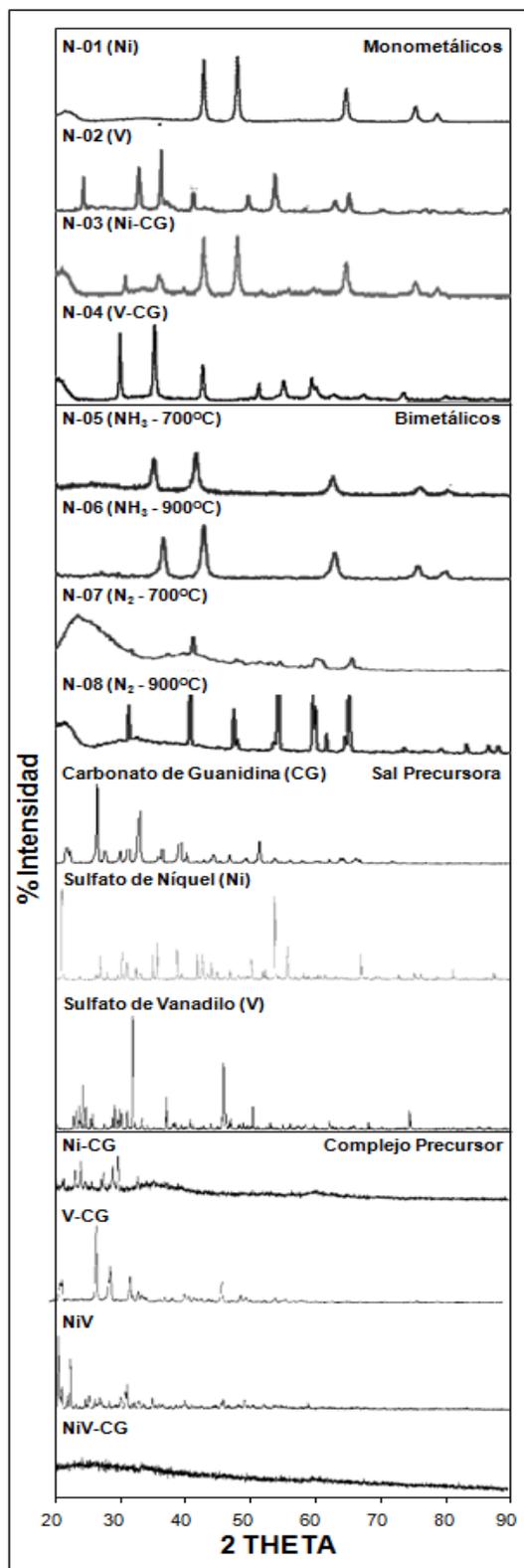
Al estudiar el impacto que representa el tipo de precursor en la formación de los nitruros, se estudiaron dos casos para cada uno de los metales por separado (níquel y vanadio). Una primera sal, el sulfato del metal, representado por los sólidos N-01 y 02; y como segunda sal, la sal orgánica formada por el sulfato del metal y el carbonato de guanidina (N-03 y 04).

Al comparar los sólidos del níquel, se aprecia la formación del nitruro a partir de ambos precursores, sin embargo, el proveniente del precursor orgánico, revela la presencia del óxido metálico. De igual forma, al comparar el grado de cristalinidad de los nitruros formados, se tiene que el formado a partir del complejo presenta picos más anchos, lo que hace inferir que está conformado por partículas más pequeñas; lo cual puede corroborarse con el valor de área superficial (BET) mostrado en la tabla III.

**Tabla II:** Análisis Químico Elemental de los nitruros.

CODIGO NITRURO	ESTRUCTURA PRECURSOR	ANALISIS ELEMENTAL		
		%N	%C	%S
N-01	Ni	10,54	0,00	3,09
N-02	V	8,23	0,00	2,94
N-03	Ni-CG	8,56	0,54	4,59
N-04	V-CG	12,64	0,22	4,15
N-05	NiV-CG	20,5	5,92	7,29
N-06	NiV-CG	12,46	0,04	10,56
N-07	NiV-CG	13,69	0,39	9,41
N-08	NiV-CG	9,89	0,02	12,91

Para el vanadio, se tiene un comportamiento inesperado, ya que no se aprecia la formación del nitruro metálico, sino del  $V_2O_3$  para ambos casos, además de observarse  $VO_2$  en el sólido hecho a partir del sulfato. En el sólido sintetizado a partir del complejo, se tiene una cristalinidad mayor evidenciada por picos más altos y angostos.



**Figura 4:** Patrón de Difracción de Rx de los nitruros sintetizados y sus precursores

Como segundo punto de estudio se tiene la influencia del gas empleado durante la síntesis; donde se evalúan dos fluidos: amoníaco, gas empleado tradicionalmente en la síntesis de estos compuestos, por proporcionar la fuente de átomos de nitrógeno para nitrurar, así como el hidrógeno para reducir la sal metálica; y nitrógeno, gas más económico y poco activo (inerte), cuyo fin sería transportar y hacer fluir, los ligandos que se desprendan del mismo complejo, ya que de esta forma se tiene como hipótesis, el hecho de que el nitrógeno que formara parte del nitruro, proviene del grupo amoniacal de la guanidina. Para tal efecto, al comparar los sólidos N-05 y 07 o N-06 y 08, se tiene que al emplearse amoníaco, se forma el nitruro de los metales donde a mayor temperatura de síntesis (900 °C) se forma un sólido de mayor cristalinidad (picos altos), debido a un mayor tiempo de reacción entre el precursor y NH<sub>3</sub>.

Para los sólidos elaborados empleando nitrógeno, se observa la formación de diversos picos que se atribuyen a diversos compuestos, entre los cuales tenemos: nitruros, carbonitruros y en especial los óxidos (en mayor proporción cristalina). En este caso, la temperatura marca un papel importante en la cristalinidad del sólido, ya que a 700 °C apenas comienzan a surgir los picos observables a 900 °C.

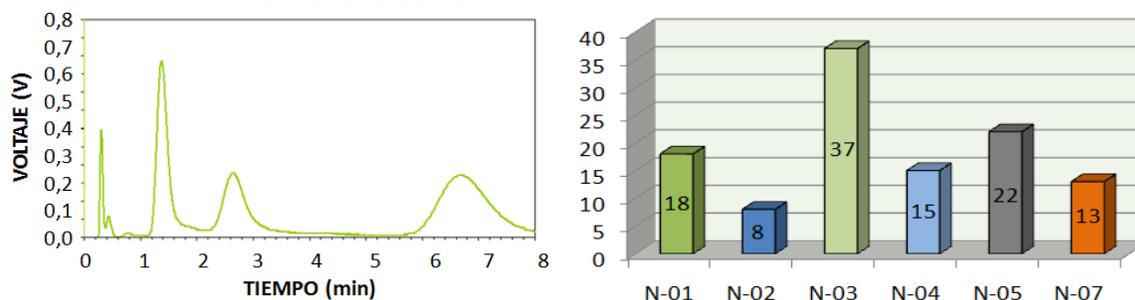
De igual forma, al comparar los resultados vistos en los patrones de difracción con el análisis elemental presente en la tabla II se observan similitudes, ya que si analizamos el sólido N-01 y 03, se observa un mayor contenido de nitrógeno en el sólido másico, mientras que el nivel de azufre es menor; asociados estos a la formación de nitruros y sulfuros (resp.). Caso opuesto a lo ocurrido para el vanadio, en el cual se tiene mayor contenido tanto de nitrógeno como de azufre para el sólido que parte del complejo como precursor. De igual forma se aprecia que para ambos metales, surge el carbono, proveniente de la parte orgánica del precursor, lo que podría explicarse por medio de la formación de compuestos carbonosos o parte del precursor que no reaccionó.

*Evaluación Catalítica en HDS:* Se evalúa de forma catalítica, la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del tiofeno, como molécula modelo; bajo condiciones de 1 atm de presión de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y 350 °C de temperatura, mediante el esquema mostrado en la figura 3, en el cual se realiza una activación *in situ* del catalizador, sulfurándolo con una corriente de disulfuro de carbono previamente al flujo del tiofeno; mostrándose el mecanismo de síntesis del proceso en la figura 3.

**Tabla III:** Conversión y Selectividad en la reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno a 350 °C y 1 atm.

CODIGO NITRURO	ESTRUCTURA PRECURSOR	AREA (m <sup>2</sup> /g)	CONVERSION (%)	SELECTIVIDAD (%)				
				< C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S
N-01	Ni	27	18	6	9	85	0	0
N-02	V	15	8	0	0	50	0	50
N-03	Ni-CG	48	37	12	15	55	18	0
N-04	V-CG	12	15	14	41	10	4	31
N-05	NiV-CG	16	22	3	58	0	39	2
N-07	NiV-CG	9	13	0	15	0	85	8

En la figura 5 se presentan el cromatograma típico de la conversión del tiofeno; el trans-buteno aparece en un tiempo de 1.2 min; seguidamente emerge el pico del cis-buteno a un tiempo de 1.8 min. Un pico (el de mayor intensidad) aparece a los 2.2 minutos correspondiente al butano; el butadieno aparece a 4.6 minutos, a los 5.8 min se visualiza al tiofeno; y en algunas ocasiones a tiempos cercanos a 7.9 aparece la señal del tetrahidrotiofeno, solapándose con el tiofeno. Sin embargo, a tiempos menores de 1 min surgen los picos referentes a aquellos compuestos menores a 4 carbonos (C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> y C<sub>1</sub>) que se producen por el craqueo térmico y/o catalítico de los diversos butenos formados.



**Figura 5:** Cromatograma clásico y Conversión de los nitratos durante la evaluación de HDS.

Al comparar el grado de conversión y selectividad de los diversos compuestos (mostrados en la tabla III), se tiene que el sólido más activo fue el de níquel proveniente del complejo (N-03) con una conversión del 37%. Este comportamiento puede deberse al hecho de ser el níquel un elemento altamente hidrogenante, lo que se evidencia en la alta selectividad hacia el butano frente a los butenos. De igual forma se aprecia que dicho sólido presenta el mayor valor de área superficial ( $48 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Si se compara con el sólido N-01, correspondiente al nitrato del mismo metal, pero formado a partir del sulfato de níquel, se tiene que su actividad es casi la mitad, así como su área superficial. En ambos casos se aprecia la alta selectividad hacia el butano.

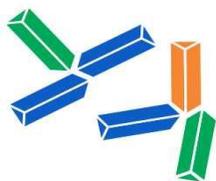
Al analizar el comportamiento del vanadio, se puede visualizar que la conversión no difiere en mucho entre el material de partida; aunque si se ven marcadas diferencias en materia de selectividad, ya que el sintetizado con el complejo metal-orgánico arroja mayor producción de butenos y tiolano, en comparación con el sintetizado a partir del sulfato de vanadilo, que es mucho más selecto hacia el butano y tiolano. Al unir los dos metales en un solo catalizador, se obtiene una conversión intermedia entre los monometálicos y su selectividad varía radicalmente hacia la formación de butenos y dibuteno, disminuyendo la de tiolano (Ver figura 6).

## CONCLUSIONES

En la formación de los diversos compuestos, se tiene que al emplear amoníaco como gas de síntesis, la formación de los nitratos respectivos (mono y bimetalicos), se evidencian mediante el Análisis Elemental y la Difracción de Rayos X; todos estos a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; sin embargo, al analizar el comportamiento del gas de síntesis, se tiene que el nitrógeno no es un buen ente para la formación de los compuestos, tal y como se tiene pensado, pese a la prevalencia en la formación de los óxidos de los metales involucrados frente a sus nitratos; por lo que se tiene que se podría inferir que el partir de complejos metálicos nitrogenados arroja actividades menores en la formación de los nitratos. No obstante, el Análisis Elemental de los mismos arrojan un nivel de nitrógeno considerable, lo que podría discernirse como la formación de un nitrato poco cristalino, incluso invisible a la técnica de DRX.

En materia de actividad catalítica en la HDS de tiofeno, se tiene que la actividad mayor se obtiene para el compuesto de níquel formado a partir del complejo, siendo este el que arroja mayor Área Superficial. Adicionalmente se evidencia el carácter altamente hidrogenante del níquel, ya que el producto formado fue butano, a diferencia del vanadio, que resulto poco activo; aunque al estudiarse el comportamiento bimetalico Ni-V, se observo que el mismo (el vanadio) no influye drásticamente en el envenenamiento de los puntos de níquel, tal y como se presenta en el proceso industrial.

Debido a todo lo antes expuesto se tiene que el sólido más activo resulto ser el nitrato de níquel formado a partir del complejo orgánico a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  empleando adicionalmente el flujo de amoníaco.



jifi-eai 2012



Jornadas de Investigación | Encuentro Académico Industrial

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA FACULTAD DE INGENIERÍA

26 - 30 noviembre 2012

## REFERENCIAS

- [1] S.T. Oyama, Catal. Today 15 (1992) 179.
- [2] P. DaCosta, J.L. Lemberon, C. Potvin, J.M. Manoli, G. Perot, M. Breysse, G. Djega-Mariadassou, Catal. Today 65 (2001) 195.
- [3] S. Ramanathan, S.T. Oyama, J. Phys. Chem. 99 (1995) 16365.
- [4] D.J. Sajkowski, S.T. Oyama, Appl. Catal. A: General 134 (1996) 339.
- [5] K.S. Weil, P.N. Kumta, J. Grins, J. Solid State Chem. 146 (1999) 22.
- [6] K.S. Weil, P.N. Kumta, Mater. Sci. Eng. B 38 (1996) 109.
- [7] C. Thomas, "Catalytic processes and proven catalysts", Academia Press, New York, 1970, p.89.
- [8] G. Aguilar, "Fundamentos de Catálisis", Alfaomega, Barcelona, 2001.
- [9] M. Nagai *Applied Catalysis A: General*, 322, 2007, 178
- [10] M. Ziolek *Catalysis Today*, 78, 1-4, February 2003, 47
- [11] V. Teixeira, et all. *Journal Solid State, Chem.* 124 (1996) 123.
- [12] S. Robinson et all. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1983, 22, p. 461-466.
- [13] P. Afanasiev et all. *Journal of Solid Chemistry*, 2006, 179, p. 3314-3323