

## SÍNTESIS DE CATALIZADORES A BASE DE NITRUROS Y CARBUROS DE Nb Y Mo PARA LA HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

ELIZABETH GARCÍA<sup>1,2</sup>, YOLANDA GONZÁLEZ<sup>2</sup>, YRAIDA DÍAZ<sup>1</sup>, ALBERTO ALBORNOZ<sup>1</sup>, JOAQUÍN L. BRITO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Centro de Química. e-mail: joabrito@ivic.ve

<sup>2</sup>Instituto Universitario de Tecnología “Dr. Federico Rivero Palacio” (IUT-RC), Caracas 1040A. Venezuela

Recibido: noviembre de 2008

Recibido en forma final revisado: febrero de 2009

### RESUMEN

Se sintetizaron nitruros y carburos de Nb y Mo a presión atmosférica, a partir de los compuestos precursores: Oxalato de niobio y amonio, heptamolibdato de amonio y trióxido de molibdeno. Los nitruros se sintetizaron por amonólisis bajo una atmósfera de  $\text{NH}_3$  con un flujo 100 ml/min calentando a razón de 3 °C/min en un rango de temperaturas finales de 700-800 °C. Para la síntesis de los carburos se utilizaron dos métodos: el primero tratando los nitruros de Nb y Mo ya sintetizados bajo corriente de 20%  $\text{CH}_4$  / balance  $\text{H}_2$  con un flujo de 100 ml/min calentando a razón de 5°C/min en un rango de temperaturas finales de 700-800°C; el segundo método consiste de un tratamiento carbotérmico que se realizó sometiendo mezclas mecánicas de los compuestos precursores de Nb o Mo con carbón activado, en relación molar 1:3, a una atmósfera de  $\text{H}_2$  con un flujo de 100 ml/min y 3 °C/min hasta temperaturas finales de 700-800°C. Los sólidos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos-X (DRX), medidas de área superficial específica calculada por el método BET (ASE), Espectroscopia Fotelectrónica de rayos-X (XPS) y finalmente fueron evaluados catalíticamente en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno a presión atmosférica y temperatura de 350°C. De los resultados obtenidos por DRX y XPS se concluye que, a las condiciones a las cuales se sintetizaron los catalizadores se obtienen los nitruros y carburos de Nb y Mo excepto para la mezcla mecánica de carbón activado y la sal de niobio; las medidas de ASE mostraron valores en el rango de 10 a 35 m<sup>2</sup>/g para los carburos y nitruros preparados por nitración y carburación directa y evidenciaron la influencia del carbón activado en las áreas superficiales de los sólidos obtenidos por carboreducción de las mezclas mecánicas, observándose que a mayor área superficial es mayor la actividad del catalizador. De los sólidos sintetizados, los nitruros y carburos de molibdeno resultaron ser los más activos en la reacción de HDS.

*Palabras clave:* HDS, Catalizadores, Carburos, Nitruros, Carbón activado.

### SYNTHESIS OF CATALYSTS BASED ON NITRIDES AND CARBIDES OF Nb AND Mo FOR THIOPHENE HYDRODESULFURIZATION

#### ABSTRACT

Niobium and molybdenum nitride- and carbide-based catalysts were synthesized from the precursor compounds: ammonium and niobium oxalate, molybdenum heptamolybdate and molybdenum trioxide. Nitrides were prepared by ammonolysis under a  $\text{NH}_3$  atmosphere with a flow of 100 ml/min, heating at 3 °C/min up to final temperatures in the 700-800 °C range. For the carbides synthesis two methods were employed: The first treating the Nb or Mo nitrides previously synthesized under flow of 100 ml/min of 20%  $\text{CH}_4$ /balance  $\text{H}_2$  up to a final temperature of 700 or 800 °C, at a rate of 3 °C/min. The second method consisted of a carbothermal treatment of mechanical mixtures of the Nb or Mo precursor compounds with activated carbon, in a molar ratio 1:3, under a 100 ml/min flow of  $\text{H}_2$  and heating at a rate of 3 °C/min up to 700-800 °C. The solid products were characterized by X-ray diffraction (XRD), BET specific surface areas (SSA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and finally were catalytically evaluated in the hydrodesulfurization (HDS) of thiophene at atmospheric pressure and 350 °C. From XRD and XPS results it is concluded that, under the employed experimental conditions, Nb and Mo nitrides and carbides could be synthesized with the exception of the mechanical mixture of activated carbon and the niobium precursor; SSA values were in the range 10 - 35 m<sup>2</sup>/g for nitrides and carbides prepared by direct nitriding

and carbiding, and a strong influence of activated carbon residua in the areas of samples obtained by carboreduction of mechanical mixtures was evident. It was also observed that the higher the SSA, the higher the catalytic activity. Among all the synthesized solids, the molybdenum nitrides and carbides proved to be the more active catalysts in HDS.

**Keywords:** HDS, Catalysts, Carbides, Nitrides, Activated carbon.

## INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, se ha estudiado el impacto que ejercen en el ambiente los productos derivados del petróleo, particularmente de las fracciones residuales de refinación y de crudos pesados y extrapesados. Los altos contenidos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales en forma de compuestos orgánicos, unidos a la alta viscosidad de los petróleos pesados, hacen necesario su mejoramiento, motivo por el cual se utiliza un grupo de procesos desarrollados para la tecnología de la refinación del petróleo y que han sido ampliamente empleados para satisfacer las demandas ambientales cada vez más estrictas. El conjunto de estos procesos se denomina hidrotratamiento y se encuentra constituido por un grupo de reacciones que se nombran de acuerdo al heteroátomo a retirar, por ejemplo, hidrodesoxigenación (HDO), hidrogenitrogenación (HDN), hidrodesulfuración (HDS), entre otras, que están siendo usados extensivamente, tanto para la conversión de fracciones pesadas como para mejorar la calidad de los productos finales. La descomposición de los contaminantes sulfurados y nitrogenados de los combustibles en los motores de vehículos perjudica el ambiente por la generación de óxidos de azufre y de nitrógeno ( $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$ ) (Furimsky, 2003), los cuales tienden a reducir la capa de ozono, originan lluvias ácidas y dan lugar a la corrosión, por lo que se han promovido una gran cantidad de estudios experimentales que incluyen la preparación de catalizadores capaces de remover cada vez más eficientemente los heteroátomos presentes en las fracciones de petróleo.

La hidrodesulfuración de fracciones del petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria petrolera para producir combustibles limpios, porque incide directamente en la reducción del contenido de azufre en los combustibles. Es importante destacar que a medida que el crudo es más pesado el contenido de contaminantes como el azufre es mayor, por lo que se han generado diversos estudios para disminuir su contenido usando catalizadores comerciales a base de Mo en el proceso de HDS. Además de su importancia ambiental, estos catalizadores tienen la capacidad de reducir la corrosión de los equipos y motores

donde se usan estos hidrocarburos.

A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y/o selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se impondrán a los combustibles en cuanto al contenido máximo permisible de aromáticos y azufre. Sin embargo, es conocido que los carburos de metales de transición poseen buenas propiedades para este tipo de reacciones (Chirinos *et al.* 2005). En este orden de ideas, los carburos y nitruros formados por la incorporación de carbono o nitrógeno a las redes cristalinas de los metales de transición para producir materiales con carácter metálico, poseen propiedades físicas y químicas únicas, tales como alto punto de fusión, dureza, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión, propiedades que los hacen ideales para ser utilizados en catálisis (Fruhberger *et al.* 1996).

Esta clase de compuestos es catalíticamente activo para muchas reacciones de transferencia de hidrógeno, ya que los carburos se comportan como los metales de los grupos 8, 9 y 10 para la mayoría de las reacciones (Ramanathan *et al.* 1995). Adicionalmente, poseen propiedades hidrogenantes similares a las de los metales nobles y tienen el potencial para ser utilizados como sus sustitutos, con la ventaja de presentar tolerancia al azufre cuando son usados frente a corrientes con alto contenido de este contaminante. Particularmente, los carburos de molibdeno soportados en alúmina han sido usados para esas aplicaciones (Sayag *et al.* 2002).

Para el caso de la reacción de hidrodesulfuración, los carburos y nitruros de metales de transición de los grupos 4 al 6 son buenos candidatos para ser empleados como catalizadores. En la literatura se reporta un importante volumen de investigaciones relacionadas con la preparación y caracterización de las propiedades físicas y químicas de los carburos y nitruros (Oyama, 2003; O'Brien *et al.* 1996). Todo esto relacionado con el estudio de las superficies de carburos y nitruros por el interés que han despertado en el ámbito internacional, puesto que ellas pueden ser superficies catalíticamente estables en diversas condiciones de reacción en procesos industriales (Chen, 1996).

Especialmente el nitruro de molibdeno ha recibido gran atención por su capacidad de adsorber y activar hidrógeno y transferir las moléculas del reactante, características fundamentales que son deseables en las reacciones de hidrodesulfuración. A pesar de que hay una gran cantidad de información acerca de este catalizador, existe muy poca sobre las ventajas que ofrece en comparación con otros catalizadores (Furimsky, 2003). Por otra parte, los

nitruros y carburos de Mo han sido usados en reacciones catalíticas como las de Fischer–Tropsch, reformación de metano, hidrogenólisis de *n*-butano, hidrodesnitrogenación e hidrosulfuración. Oyama reportó que el Mo<sub>2</sub>C es más activo que Mo<sub>2</sub>N en la síntesis de amoníaco (Oyama, 1992), sin dar información detallada acerca del carburo de molibdeno. Posteriormente, Kojima examinó la actividad y estabilidad de muestras de nitruro de Mo, e intentó mejorar la actividad catalítica con la adición de componentes secundarios (Kojima *et al.* 2001). De igual manera, Medeiros reportó un nuevo método de síntesis de NbC a bajas temperaturas (950°C) para comparar el funcionamiento del carburo sintetizado con uno comercial (Medeiros *et al.* 2002). Díaz *et al.* (2003) sintetizaron carburos y nitruros de Mo para ser evaluados catalíticamente en la reacción de HDS de tiofeno, presentando mayor actividad los catalizadores soportados y promovidos. En este sentido, el presente estudio tiene como objetivo sintetizar catalizadores a base de nitruros y carburos de Nb y Mo con propiedades fisicoquímicas adecuadas y estudiar su comportamiento en la reacción de HDS.

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Se sintetizaron nitruros y carburos de niobio y molibdeno por los métodos de amonólisis directa en el caso de los nitruros, carburación directa y carboreducción para los carburos, partiendo de los compuestos precursores: Oxalato de niobio y amonio (NH<sub>4</sub>(NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)×(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>) para los catalizadores de Nb; heptamolibdato de amonio (HMA) ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>×4H<sub>2</sub>O) y trióxido de Molibdeno (MoO<sub>3</sub>) para los catalizadores de Mo.

### Síntesis de los nitruros

Los nitruros se obtuvieron bajo flujo de 100 ml/min de NH<sub>3</sub>. Para el nitruro de Nb se emplearon dos rampas de calentamiento: la primera con una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 250°C seguido de una velocidad de 3°C/min hasta alcanzar la temperatura final de tratamiento de 800°C. Mientras que con los nitruros de Mo se empleó una velocidad de calentamiento de 3°C/min hasta alcanzar la temperatura de 700°C, en ambos casos las temperaturas finales se mantuvieron por 2h.

### Síntesis de los carburos

Los carburos de Nb y Mo fueron sintetizados por dos métodos: el primero denominado método de carburación directa, partiendo del nitruro obtenido siguiendo la metodología de la sección anterior, tratado bajo una atmósfera de mezcla 20%CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> con un flujo de 100 ml/min y velocidad de calentamiento de 5°C/min. Para obtener el carburo de Nb se

usó una temperatura final de tratamiento de 800°C, mientras que para el de Mo se usó una temperatura de 700°C; estas temperaturas se mantuvieron por un período de 2h.

El segundo método denominado carboreducción, se realizó partiendo de una mezcla mecánica del precursor a utilizar con carbón activado microporoso (CA) en relación 1:3 molar. La mezcla obtenida se sometió a un tratamiento térmico bajo una atmósfera reductora de H<sub>2</sub> con un flujo de 100 ml/min. La mezcla con Nb se llevó a 120°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y seguidamente se aumentó la temperatura a 800°C con una velocidad de 3°C/min, dejándolo reaccionar por 3h. Por otra parte, la mezcla mecánica con Mo fue sometida a una primera rampa desde temperatura ambiente hasta 350°C, con una velocidad de calentamiento de 3°C/min por un período de 1h para luego aumentar a 700°C con la misma velocidad de calentamiento dejando reaccionar por 2h.

Luego de concluidos los tratamientos térmicos y de enfriar hasta 25 °C, se procedió a pasivar los sólidos con una mezcla 1% v/v de O<sub>2</sub>/Ar con flujo de 50 ml/min por 30 min con el objetivo de evitar que los sólidos, que son pirofóricos, reaccionen violentamente al ser expuestos a la atmósfera y de esta manera acondicionarlos para las etapas de caracterización y evaluación catalítica.

### Caracterización

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos-X (DRX) en un difractor Siemens modelo D-5005. Los parámetros de ensayo utilizados fueron radiación Cu-Kα, barrido de difracción con paso de 0,02° y velocidad de barrido de 2θ = 3,0°/min. Las medidas de área superficial de los sólidos previamente desgasificados, se obtuvieron por fisisorción de N<sub>2</sub> a -196°C, en un analizador de adsorción de gas marca Quantachrome, modelo Quantasorb; la superficie específica fue calculada por el método BET. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se realizó en un equipo marca VG Scientific modelo Escalab 220i-XL. El ajuste de las señales obtenidas (“deconvolución”) se hizo con ayuda del software XPSPEAK 4.0.

### Reacción de HDS

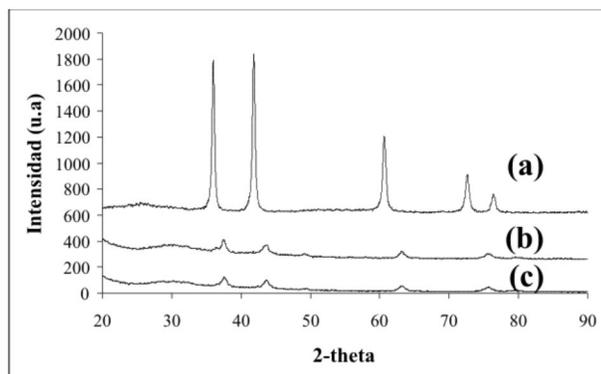
A los catalizadores se les aplicó una etapa de presulfuración *in situ* previamente a los experimentos de reactividad catalítica, con el fin de eliminar óxidos procedentes de la pasivación y así obtener catalizadores activos y estables. Para ello se empleó una mezcla de disulfuro de carbono e hidrógeno, obtenida pasando un flujo de 100 ml/min de H<sub>2</sub> a través de un burbujeador con CS<sub>2</sub> termostatzado a 0 °C.

La misma se introdujo al reactor que contenía el catalizador a evaluar durante un período de 2h a una temperatura de 300°C. La reacción de HDS de tiofeno se realizó incrementando la temperatura hasta 350 °C bajo corriente de  $C_4H_4S/H_2$ , burbujando hidrógeno como gas de arrastre a través de  $C_4H_4S$  líquido termostatzado a 0°C. La conversión de tiofeno sobre los catalizadores carburados y nitrados se determinó por cromatografía de gases usando una columna empacada Porapak 80/100 de 0,91 m de largo instalada en un cromatógrafo de gases Varian 3700 con detector FID. Se tomaron muestras cada 8 min con un tiempo total de reacción de 120 min y se analizaron conociendo los tiempos de retención y los factores de respuesta, previamente determinados con sustancias patrones.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis por DRX

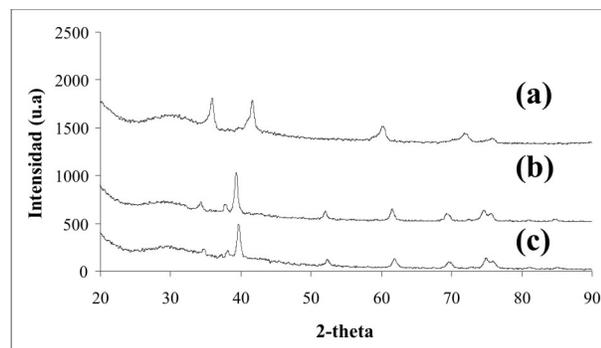
La figura 1 presenta los patrones de difracción hasta  $2\theta$  igual a  $90^\circ$  de los nitruros preparados por amonólisis bajo las condiciones experimentales especificadas en la sección anterior: Nb (figura 1(a)), Mo (HMA) (figura 1(b)) y Mo ( $MoO_3$ ) (figura 1(c)). En el difractograma 1(a) se muestran las señales de la fase cúbica que corresponde a la tarjeta JCPDS 71-0162 que lo identifica como nitruro de niobio (NbN). Este sólido mostró una elevada cristalinidad y ausencia de otras fases. Por otra parte, se observa una gran similitud entre los difractogramas 1(b) y 1(c), identificados como nitruros de molibdeno ( $Mo_2N$ ) por comparación con la tarjeta JCPDS 75-1150. Este resultado sugiere que, independientemente del precursor empleado como material de partida, se obtiene la misma fase nitrada, con menor cristalinidad que en el caso del nitruro de Nb.



**Figura 1.** Patrones de DRX para los nitruros preparados por amonólisis. (a) Nb, (b) Mo (HMA), (c) Mo ( $MoO_3$ ).

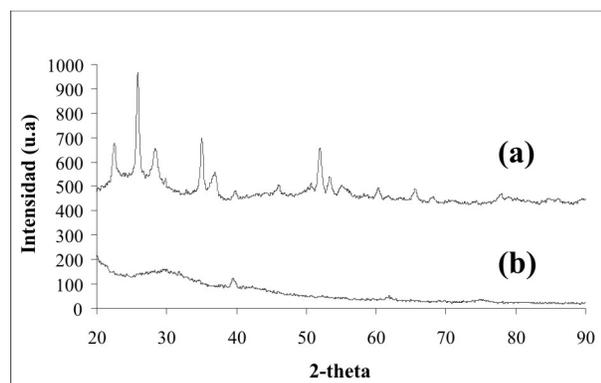
La figura 2 muestra los patrones de difracción hasta  $2\theta$  igual a  $90^\circ$  de los carburos obtenidos por el método de síntesis directa. En el patrón de difracción 2(a) se identificaron únicamente las reflexiones características de la fase de

carburo de niobio (NbC) según la tarjeta JCPDS 74-1222. Análogo a lo observado en el caso de los nitruros, se aprecia una gran similitud entre los difractogramas 2(b) y 2(c), que son carburos de molibdeno sintetizados a partir de los nitruros obtenidos de HMA y  $MoO_3$ , respectivamente. Ambos difractogramas se identificaron por la tarjeta JCPDS 35-0787 como la fase  $\alpha$ - $Mo_2C$ , indicando que independientemente del precursor utilizado se obtiene la misma fase carburada.



**Figura 2.** Patrones de DRX para los carburos obtenidos por carburación a partir de (a) nitruro de Nb, (b) nitruro de Mo (HMA), (c) nitruro de Mo ( $MoO_3$ ).

La figura 3 muestra los patrones de difracción hasta  $2\theta$  igual a  $90^\circ$  del carburo de molibdeno y del carburo de niobio obtenidos por el método de carboreducción. Al comparar sus reflexiones con las recopiladas en la base de datos de difracción se encontró que el difractograma 3(a), corresponde con la tarjeta JCPDS 76-1095 ( $NbO_2$ ) identificada como óxido de Nb (IV). Mientras que el difractograma 3(b) corresponde con la tarjeta JCPDS 35-0787 ( $\alpha$ - $Mo_2C$ ) de carburo de molibdeno, aunque con menor cristalinidad que las muestras preparadas por carburación directa. Estos resultados indican que en el caso del sólido de Nb no se obtuvo el carburo correspondiente bajo las condiciones experimentales empleadas en este



**Figura 3.** Patrones de DRX para los carburos preparados a partir de mezcla mecánica por el método de carboreducción. (a) Nb-CA, (b) Mo-CA.

trabajo. En todos los patrones de difracción de los carburos y los nitruros no se observan señales correspondientes a remanentes de material precursor y/o otra fase distinta a las indicadas anteriormente.

### Análisis por el método BET

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los sólidos por la técnica de adsorción física de N<sub>2</sub> mediante el método de BET, para determinar el área superficial de los catalizadores preparados. Al comparar las áreas superficiales de los nitruros y carburos de molibdeno obtenidos por síntesis directa se observa que los sólidos sintetizados a partir de HMA muestran valores similares, mientras que el carburo obtenido del MoO<sub>3</sub> posee alrededor del doble del área superficial del nitruro correspondiente. En el caso de los catalizadores de Nb obtenidos por síntesis directa se observa que el nitruro y el carburo de niobio también presentan valores de área superficial parecidos. Este comportamiento puede ser originado por el material de partida empleado como precursor y/o las condiciones de preparación de los sólidos, los cuales son determinantes para las características texturales de los catalizadores sintetizados.

**Tabla 1.** Áreas específicas BET de los catalizadores heterogéneos sintetizados.

Catalizador (precursor)	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)
Mo <sub>2</sub> N (HMA)	13
Mo <sub>2</sub> N (MoO <sub>3</sub> )	10
NbN (NH <sub>4</sub> (NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ))	35
α-Mo <sub>2</sub> X (Mo <sub>2</sub> N-HMA)	14
α-Mo <sub>2</sub> C (Mo <sub>2</sub> N-MoO <sub>3</sub> )	22
NbC (NbN)	34
α-Mo <sub>2</sub> C mezcla mecánica HMA-CA)	353
NbO <sub>2</sub> (mezcla mecánica)	836

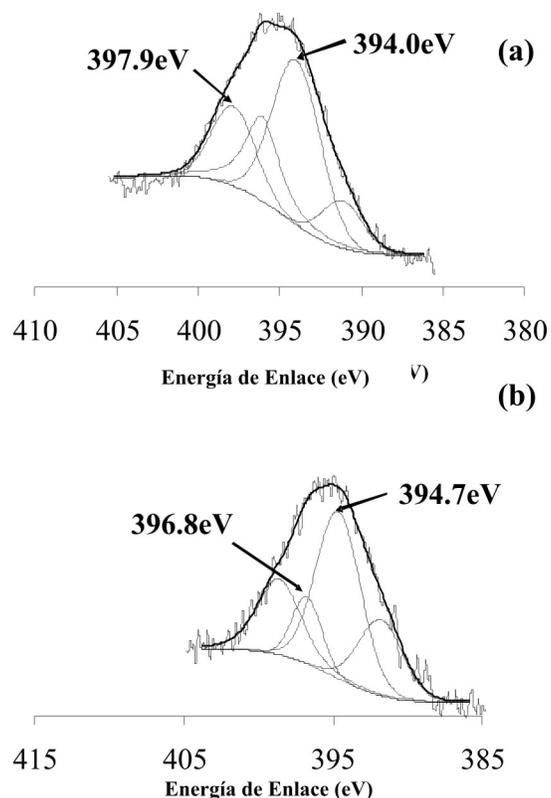
Adicionalmente, es posible observar en la tabla 1 que los catalizadores de Mo (α-Mo<sub>2</sub>C) y Nb (NbO<sub>2</sub>) preparados a partir de la mezcla mecánica con carbón activado poseen un área superficial superior a la de los obtenidos por síntesis directa. En ambos casos, el valor se encuentra muy influenciado por el área del carbón activado empleado en la mezcla precursora, la cual encuentra alrededor de los 920 m<sup>2</sup>/g. Adicionalmente, lo anterior parece indicar, para el caso de la muestra de Nb, que no se consumió el carbón activado para formar la fase carburada, a pesar de encontrarse este material en exceso en la mezcla.

### Análisis por XPS

Las superficies de los catalizadores de nitruro de molibdeno y de niobio obtenidos fueron estudiadas en las regiones del Mo3d y Nb3d, respectivamente, y adicionalmente en las regiones del N1s, O1s y C1s con la ayuda de la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X para verificar la presencia de la fase nitrada a nivel superficial y el estado de oxidación de los elementos presentes en las muestras. En todos los casos se tomó en consideración que los espectros estuviesen referenciados a la señal de C1s a 284.6±0.2 eV.

En la deconvolución de los espectros de los análisis realizados por XPS para el nivel de Mo3d de los catalizadores nitrados, fue necesario tomar en consideración aspectos como distancia entre los centros de pico del doblete de 3.2 eV, relación de intensidad 3:2. Mientras que en el caso del N1s, por tratarse de una única señal, no fue necesario considerar estos aspectos para la deconvolución del espectro.

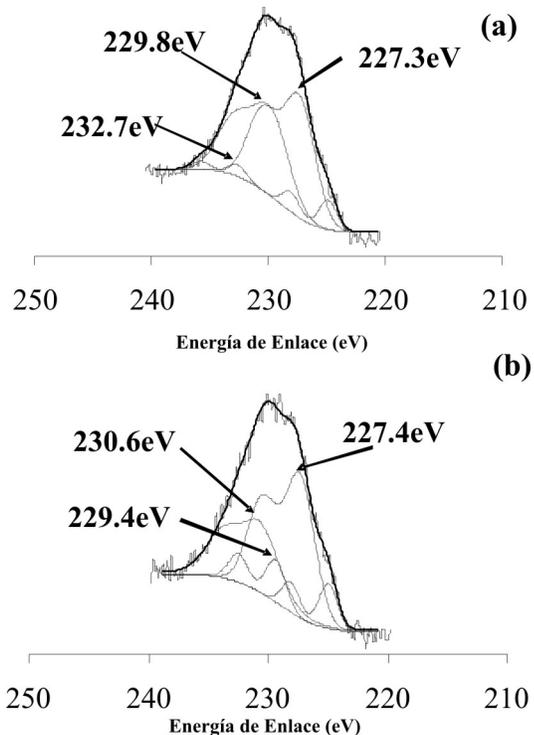
En los espectros de la figura 4 las señales ubicadas a 397.9±0.2 eV en la figura 4(a) y 396.8±0.2 eV en la figura 4(b), son asignadas a la presencia de la fase nitrada de molibdeno en la región del N1s. Asimismo, las señales a 394.0±0.2 eV de la figura 4(a) y 394.7±0.2 eV de la figura 4(b), asociadas a Mo<sup>0</sup> y Mo<sup>4+</sup> según Kim *et al.* (1998), se observan debido a la presencia del pico del Mo3p<sub>3/2</sub> que se



**Figura 4.** Espectros XPS del nitruro de molibdeno en la región N1s, a partir del (a) HMA y (b) MoO<sub>3</sub>.

superpone con la señal del N1s en esta región de energías de enlace, lo cual ha sido reportado previamente por Inumaru *et al.* (2006).

Los espectros de Mo3d de las figuras 5(a) y 5(b) muestran la presencia de varios estados de oxidación del molibdeno. Para la muestra de la figura 5(a) la señal 227.3±0.2 eV representa el estado de oxidación del Mo<sup>0</sup>, es decir, presencia de molibdeno metálico; en la señal 229.8±0.2 eV el estado de oxidación corresponde al Mo<sup>4+</sup> y por último el estado de oxidación del Mo<sup>6+</sup> en la señal 232.7±0.2 eV. Para la muestra de la figura 5(b) la señal 227.4±0.2 eV corresponde al estado de oxidación Mo<sup>0</sup>; la señal 229.4±0.2 eV representa el estado de oxidación Mo<sup>4+</sup>, y la señal 230.64±0.2 eV es atribuible a Mo<sup>5+</sup>, en concordancia con los resultados de Kim *et al.* (1998). Donde los estados de oxidación mas bajos, Mo<sup>0</sup> y Mo<sup>4+</sup>, corresponderían a nitruros y los estados más altos, Mo<sup>5+</sup> y Mo<sup>6+</sup>, se asignan a las fases oxidicas generadas por la pasivación y exposición a la atmósfera.



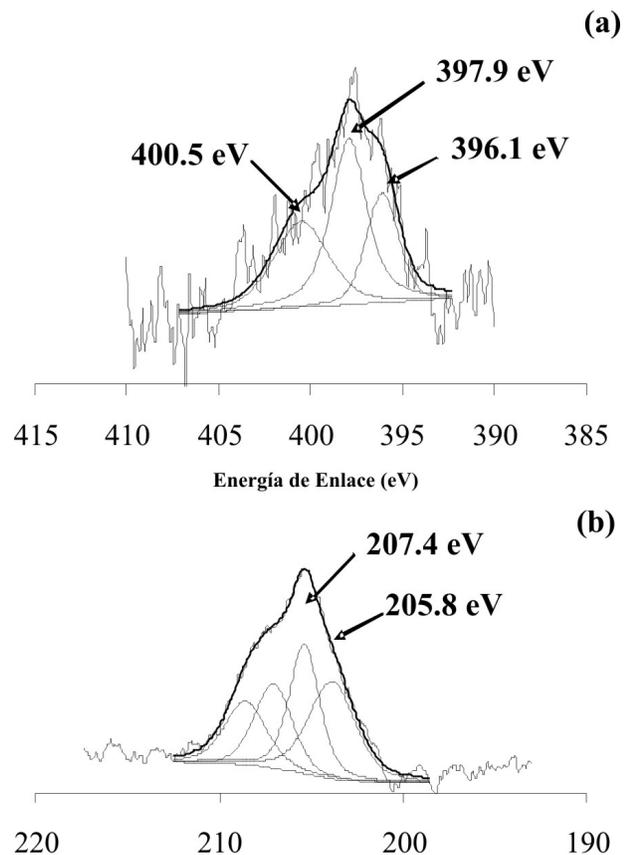
**Figura 5.** Espectros XPS en la región Mo3d del nitruro de molibdeno obtenido a partir de (a) HMA y (b) MoO<sub>3</sub>.

De igual manera, se examinó la superficie del catalizador de nitruro de niobio por XPS. La deconvolución de las señales del N1s y Nb3d se muestra en la figura 6(a) y 6(b), respectivamente.

Para estas deconvoluciones se consideró como distancia entre los centros de pico del doblete del Nb3d la diferencia

de 2.8 eV y la relación de intensidad entre los picos 3:2. En el caso del N1s no fue necesario tomar en consideración estos aspectos por tratarse de un singlete.

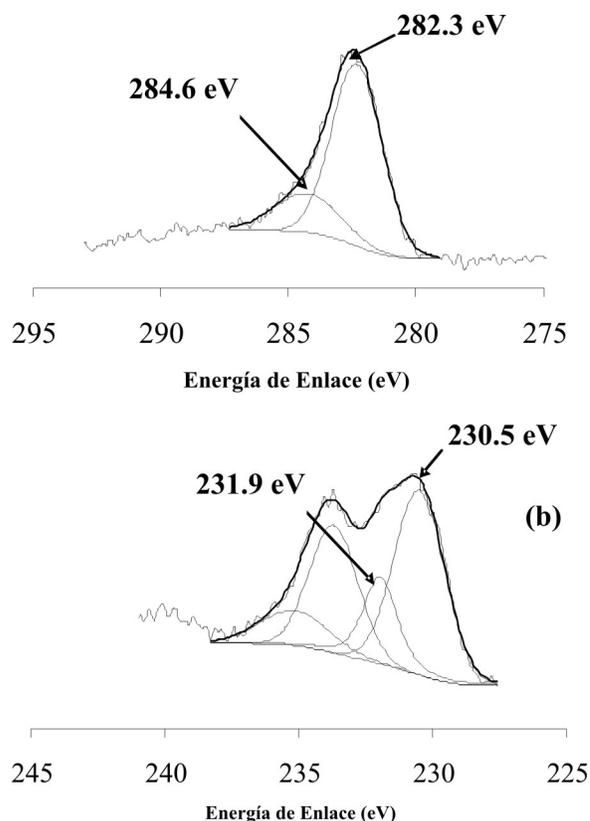
La presencia de la fase nitrada a nivel superficial en el catalizador de niobio es evidenciada en la figura 6(a) con los picos ubicados a 396.1±0.2 eV y 397.9±0.2 eV de acuerdo a lo reportado por Jouve *et al.* (1996). La misma es confirmada en la región del Nb3d (figura 6(b)) con el doblete de señal Nb3d<sub>5/2</sub> situado a 203.8±0.2 eV, seguido por otro doblete identificado por el Nb3d<sub>3/2</sub> a 207.4±0.2 eV relacionado con la presencia de óxido de Nb(V) (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) según Alfonso *et al.* (2008).



**Figura 6.** Espectros XPS del nitruro de niobio en las regiones (a) N1s y (b) Nb3d.

Igualmente, se examinó la superficie de los sólidos carburados obtenidos a partir de las mezclas mecánicas de las sales de Mo y Nb con carbón activado en las regiones del Mo3d y Nb3d, respectivamente. Estos estudios se complementaron con el análisis de las zonas del C1s y O1s, de los cuales sólo son mostrados los espectros de las regiones del Mo3d y C1s para el catalizador de molibdeno (figura 7) y del Nb3d y O1s para el sólido de Nb (figura 8), por considerarse que las mismas son las regiones de mayor significación para demostrar por XPS a nivel superficial la formación de las fases determinadas por DRX.

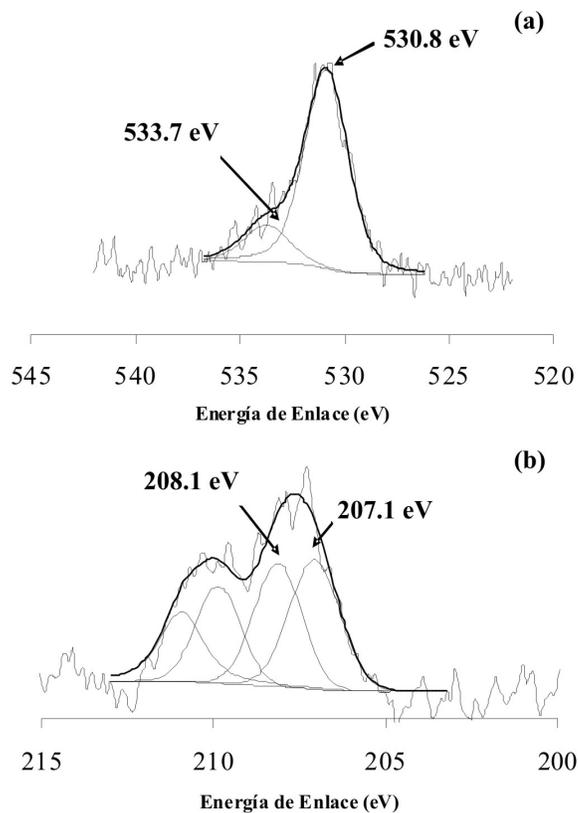
En la región del C1s mostrada en la figura 7(a) es posible observar la presencia de dos señales, una a  $282.3 \pm 0.2$  eV característica del carburo de molibdeno (MoC), que generalmente son reportados entre 282 y 283.5 eV (Ruiz *et al.* 2006) y otra a  $284.6 \pm 0.2$  eV, relacionada con la presencia dentro de la cámara de análisis XPS de carbono proveniente de residuos de los lubricantes empleados por las bombas utilizadas para alcanzar el ultra-alto vacío indispensable en esta técnica espectroscópica. Así mismo, la fase de carburo de molibdeno detectada en la región del C1s es confirmada por el pico del Mo3d<sub>5/2</sub> ubicado a  $230.5 \pm 0.2$  eV en la figura 7(b) (Koós *et al.* 2007) junto a otro doblete con señal Mo3d<sub>5/2</sub> a  $231.9 \pm 0.2$  eV relacionado con una pequeña cantidad de óxido de molibdeno en forma de Mo<sup>6+</sup> (Ruiz *et al.* 2006) formado a nivel superficial posiblemente por la pasivación y la exposición de la muestra a la atmósfera previamente a los estudios por XPS. Estos óxidos no son detectados por DRX, lo que demuestra su carácter superficial.



**Figura 7.** Espectros XPS del sólido carburado a partir de la mezcla mecánica de HMA con carbón activado. (a) Región C1s y (b) Región Mo3d.

En la figura 8 se presentan los espectros de XPS del O1s (figura 8(a)) y Nb3d (figura 8(b)) de la muestra carburada sintetizada a partir de la mezcla mecánica de la sal de

Nb y carbón activado. La señal del O1s (figura 8(a)) muestra dos singletes ubicados a  $530.8 \pm 0.2$  eV y  $533.7 \pm 0.2$  eV atribuidos a óxido de niobio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) de acuerdo a lo reportado por Jouve *et al.* (1996). Lo anterior comprueba que en este caso no se formó la fase carburada sino más bien se obtuvo una mezcla de óxidos de niobio lo suficientemente estable como para no seguir reaccionando a pesar de las altas temperaturas usadas durante la síntesis. Una fase oxidica de NbO<sub>2</sub> ya se había detectado por DRX en la sección anterior (figura 3(a)).

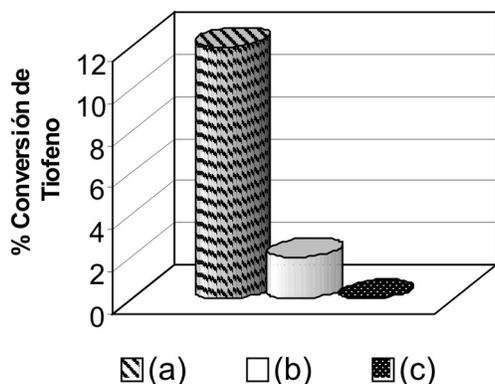


**Figura 8.** Espectros XPS del sólido carburado a partir de la mezcla mecánica de la sal de Nb con carbón activado. Región (a) C1s y (b) Región Nb3d.

Finalmente, el espectro del Nb3d muestra la presencia del óxido Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (observado en la región O1s) que ha sido identificado en la figura 8(b) por los picos del Nb3d<sub>5/2</sub> a  $207.1 \pm 0.2$  eV y  $208.1 \pm 0.2$  eV, respectivamente (Alfonso *et al.* 2008). En este caso se presume que el exceso de carbón activado empleado en la mezcla mecánica reaccionante no funcionó como fuente de carbono para formar el carburo bajo las condiciones térmicas empleadas, sino que más bien la estructura orientada al azar característica del carbón activado empleado se reordenó en láminas para formar carbón gráfico dejando de interactuar con el metal, en este caso el Nb.

## Actividad catalítica en HDS

En la figura 9 se observan las conversiones de tiofeno en estado estacionario para los nitruros de Mo y Nb, donde es posible observar que el nitruro de molibdeno preparado a partir del HMA (figura 9a) presenta una conversión de  $C_4H_4S$  aproximadamente del 12% al alcanzar condiciones estacionarias (60 min de reacción), siendo el más activo de los catalizadores estudiados. En la misma figura se presenta el sólido del nitruro de molibdeno sintetizado a partir del  $MoO_3$  (figura 9b), el cual mostró una conversión de  $C_4H_4S$  del 2% a partir de los 20 minutos de iniciada la reacción química. Bajo estas condiciones la baja conversión de estos catalizadores y la rápida desactivación a los pocos minutos de haberse iniciado la reacción se puede atribuir a que los sólidos no se encuentran soportados y a que la fase activa no esté bien dispersada. Probablemente al incorporar el catalizador a un soporte como sílica y/o alúmina, éste le proporcionaría una mayor área superficial, aumentando así el número de sitios activos expuestos a los reactantes y por ende se podrían obtener mejoras en la conversión. Por otra parte, se observa que el nitruro de niobio (figura 9c) no muestra conversión de  $C_4H_4S$ , probablemente debido a que la fase de niobio nitrada obtenida no sea activa para remover azufre, aunque podría serlo para otro tipo de reacciones.



**Figura 9.** Conversión de  $C_4H_4S$  en estado estacionario para los catalizadores de nitruros. (a)  $Mo_2N$  a partir de HMA (b)  $Mo_2N$  a partir de  $MoO_3$  y (c)  $NbN$ .

En la figura 10 se observa la conversión de tiofeno en estado estacionario de los carburos de molibdeno obtenidos por los métodos de carboreducción (figura 10(a)) y síntesis directa de los nitruros antes descritos (figura 10(b) y 10(c)), respectivamente. La figura 10(a) muestra un aumento considerable de la conversión de  $C_4H_4S$  en el orden de un 35% utilizando el catalizador de carburo de molibdeno sintetizado por carboreducción, siendo este el catalizador que presenta la mayor conversión de todos los sólidos evaluados en este trabajo. Lo anterior se puede atribuir a que

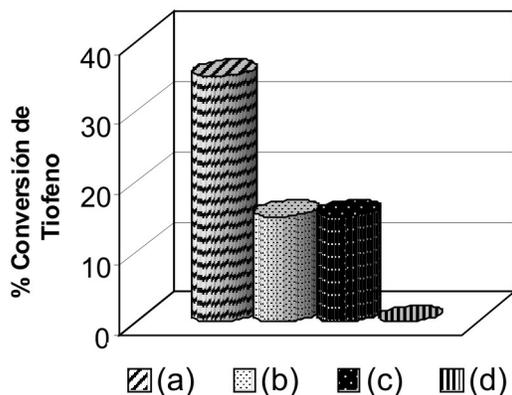
este carburo se preparó a partir a una mezcla mecánica con carbón activado, que por sus características de alta porosidad ayuda a una buena dispersión del metal y su elevada área superficial asegura una mayor superficie de contacto entre el tiofeno y la fase activa del catalizador. Estas características del carbón se observan en el valor de área superficial del catalizador de  $353\text{ m}^2/\text{g}$  por lo que, en este caso, se puede considerar que la presencia del carbón activado incide en el incremento de la actividad del catalizador.

Adicionalmente, en la misma figura se visualiza una conversión de  $C_4H_4S$  del 15% para los catalizadores de carburo de molibdeno sintetizados a partir de los nitruros obtenidos del HMA y  $MoO_3$  (figura 10(b) y 10(c)), respectivamente. Resultado que concuerda con los patrones de difracción de estos catalizadores (mostrados en la figura 2), los cuales indican que ambos sólidos poseen la misma fase carburada y por ende podría esperarse que presenten comportamientos catalíticos similares. Por otra parte, a pesar de que estos sólidos poseen la misma fase cristalina no tienen valores similares de área superficial, probablemente ocasionado por alguna diferencia en la morfología y/o tamaño de la partícula de estos carburos. Sugiriendo que la actividad catalítica mostrada en la reacción de HDS de  $C_4H_4S$  a presión atmosférica se encuentra influenciada mayormente por la fase carburada generada y no por las características texturales.

Por otra parte, en la figura 10 también se muestra que la conversión de  $C_4H_4S$  en estado estacionario para el carburo de Nb (figura 10(d)) fue prácticamente cero. Este catalizador presentó una mínima conversión inicial, desactivándose completamente a los pocos minutos de iniciada la reacción química a pesar de poseer un área de  $34\text{ m}^2/\text{g}$ . Esto induce a pensar que esta fase probablemente no sea activa para este tipo de reacción, al igual que la fase de nitruro de Nb.

Finalmente, y debido a que no se obtuvo el carburo de niobio a partir de la mezcla mecánica, no se realizó la reacción de HDS para esta muestra. Adicionalmente, el que no se haya obtenido este carburo explica el por qué el sólido resultante presento un área superficial de  $836\text{ m}^2/\text{g}$ , prácticamente igual a la del carbón activado de partida. Generalmente se espera que el área superficial de estos catalizadores se encuentre por debajo de los  $500\text{ m}^2/\text{g}$  ya que el carbón activado no está actuando como soporte sino como fuente de carbón para formar el carburo, por lo que a las condiciones que se esta trabajando se consume una cantidad considerable del carbón activado por hidrodegasificación. En cambio cuando actúa como soporte este no cambia tan dramáticamente a medida que se somete al tratamiento térmico para formar el catalizador debido a las interacciones con la fase activa. La elevada área superficial confirma que no se formó el carburo

de niobio, sino más bien un óxido de niobio probablemente disperso en el soporte carbonáceo.



**Figura 10.** Conversión de C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S en estado estacionario para los catalizadores a base de carburos. (a)  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C por el método de carboreducción; y, por síntesis directa: (b)  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C partiendo del HMA, (c)  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C partiendo del MoO<sub>3</sub> y (d) NbC.

## CONCLUSIONES

Los difractogramas de rayos X confirmaron la formación de las fases nitradas y carburadas identificadas como Mo<sub>2</sub>N, NbN,  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C y NbC, respectivamente.

Los espectros fotoelectrónicos permitieron confirmar la presencia de las fases nitradas y carburadas de todos los catalizadores a nivel superficial a excepción del sólido de Nb sintetizado por carboreducción.

Los análisis de área superficial B.E.T. permitieron determinar áreas en el rango de 10 a 35 m<sup>2</sup>/g cuando no se mezcló el precursor con carbón activado, mientras que cuando sí se hizo, los mayores valores de área superficial se atribuyen a la presencia de residuos de carbón activado en las muestras.

Los catalizadores de molibdeno presentaron mayor actividad catalítica en HDS de C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S en comparación a los catalizadores de niobio, la cual fue casi inexistente.

El catalizador del carburo de molibdeno sintetizado a partir de la mezcla mecánica fue más activo en HDS que los nitruros y los carburos sintetizados a partir de los nitruros.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar sus agradecimientos al FONACIT por el financiamiento otorgado a través del proyecto G-2000001357 y la asistencia técnica de Mary

Labady (medidas de área superficial) y Carlos Bastidas (DRX).

## REFERENCIAS

- ALFONSO, J. E., BUITRAGO, J., TORRES, J., SANTOS, B., MARCO, J.F. (2008). Crystallographic structure and surface composition of NbN<sub>x</sub> thin films grown by RF magnetron sputtering. *Microelect. J.* 39:1327-1328
- BASE DE DATOS "Powder Diffraction File of the International Center for Diffraction Data". Newtown. Square, P.A. (1999).
- CHEN, J. (1996). Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces: preparation, characterization and reactivities. *Chem. Rev.* 96: 1477-1498.
- CHIRINOS, J., MALDONADO, R., DÍAZ, Y., BRITO, J. L. (2005). Evaluación de carburos de Mo, Co-Mo y Ni-Mo soportados sobre carbón activado para la hidrodesulfuración de tiofeno. *Rev. Fac. Ing., U.C.V* 20 (4):43-48.
- DÍAZ, B., SAWHILL, S., BALE, D. H., MAIN, R., PHILLIPS, D. C., KORLANN, S., SELF, R., BUSELL, M. (2003). Hydrodesulfuration over supported monometallic, bimetallic and promoted carbide and nitride catalysts. *Catal. Today* 86:191-209.
- FURIMSKY, E. (2003). Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Appl. Catal. A: Gen.* 240:1-28.
- FRUHBERGER, R., CHEN, J. (1996). Modification of the surface reactivity of Mo (100) upon carbide formation. *Surf. Sci.* 342:38-46.
- INUMARU, K., BABA, K., YAMANAKA, S. (2006). Preparation of super conducting molybdenum nitride MoN<sub>x</sub> (0.5 ≤ X ≤ 1) films with controlled composition. *Physics B.: Cond. Mat.* 383:84-85.
- JOUE, G., SEVERAC, C., CANTACUZENE, S. (1996). XPS study of NbN and (NbTi)N superconducting coatings. *Thin Sol. Films*, 287:146-153.
- KIM, D., KAGWADE, S.V., CLAYTON, C.R. (1998). Identification of Mo(V) commonly observed in passive films formed on stainless steels. *Surf. Interface Anal.*, 26:155-159.
- KOJIMA, R., KEN-ICHI, A. (2001). Molybdenum nitride and carbide catalysts for ammonia synthesis. *Appl. Cat. A: Gen.* 219:141-147.
- KOÓS, A., OSZKÓ, A., SOLYMOSSI, F. (2007). A photoelectron spectroscopic study of the carburization of MoO<sub>3</sub>. *Appl. Surf. Sci.* 253:3022-3028.

- MEDEIROS, F.F.P., DA SILVA, A.G.P., DE SOUZA, C.P. (2002). Synthesis of niobium carbide at low temperature and its use in hardmetal. *Powder Technol.* 126:155–160.
- O'BRIEN, R.J., XU, L., BI, X.X., EKLUND, P.C., DAVIS, B.H., in: S.T.Oyama (Ed.) (1996). *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*; Blackie, Glasgow. p. 362-ss.
- OYAMA, S.T. (1992). Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. *Catal. Today* 15:179-200.
- RAMANATHAN, S., OYAMA, S.T. (1995). New catalysts for hydroprocessing: Transition metal carbides and nitrides. *J. Phys. Chem.*, 99:16365-16372.
- RUIZ, F., BENZO, Z., QUINTAL, M., GARABOTO, A., ALBORNOZ, A., BRITO, J.L. (2006). X-ray photoelectron spectroscopy study of pyrolytically coated graphite platforms submitted to simulated electrothermal atomic absorption spectrometry conditions. *Appl. Surf. Sci.* 252:8695-8701.
- SAYAG, C., SUPPAN, S., TRAWCZYŃSKI, J., DJÉGA-MARIADASSOU, G. (2002). Effect of support activation on the kinetics of indole hydrodenitrogenation over mesoporous carbon black composites-supported molybdenum carbide. *Fuel Proc. Technol.* 77-78:261-267.