

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NITRUROS Y CARBUROS DE TITANIO PARA LA HIDRODESULFURACIÓN DEL TIOFENO

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Moncada P, Minela K.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NITRUROS Y CARBUROS DE TITANIO PARA LA HIDRODESULFURACIÓN DEL TIOFENO

TUTOR ACADÉMICO: Dr. Romero Trino
TUTOR INDUSTRIAL: Dr. Brito Joaquín L.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Moncada P, Minela K.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

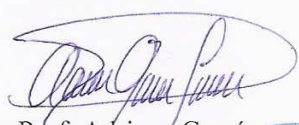
Caracas, 2008

Caracas, Noviembre de 2008

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Minela Moncada, titulado:

“Síntesis y Caracterización de Nitruros y Carburos de Titanio para la Hidrodesulfuración del Tiofeno”

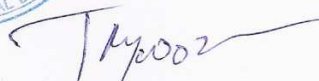
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.


Prof. Adriana García
Jurado


Prof. Johnny Vásquez
Jurado




Dr. Joaquín Brito
Tutor


Dr. Trino Romero
Tutor



Facultad de Ingeniería



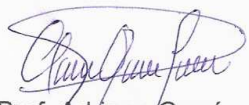
Universidad Central de Venezuela

ACTA

MENCIÓN HONORÍFICA

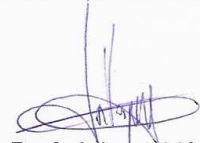
Nosotros los abajo firmantes, miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado "**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NITRUROS Y CARBUROS DE TITANIO PARA LA HIDROGENACIÓN DEL TIOFENO**" realizado por la Bachiller: **Minela Karelly Moncada Parra**, queremos dejar constancia del nivel del trabajo realizado, ya que el mismo en cuanto a su ejecución, presentación y utilidad de los resultados ameritó que se le asignara la nota máxima obtenible en estos casos: **Veinte puntos (20)**. Así mismo, hemos decidido concederle **Mención Honorífica** como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado y por el aporte en la síntesis de nuevos materiales del tipo nitruros y carburos de titanio, mediante el desarrollo de una metodología que permite obtener estos sólidos refractarios a condiciones menos severas contribuyen a un uso más bajo de energía.

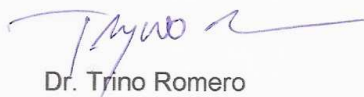
Dado en Caracas, a los cuatro días del mes de noviembre del año dos mil ocho.


Prof. Adriana García
Jurado


Dr. Joaquín Brito
Tutor




Prof. Johnny Vásquez
Jurado


Dr. Trino Romero
Tutor

"Hacia los 50° Aniversario del Aula Magna de la UCV"

Minela Moncada

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NITRUROS Y CARBUROS DE
TITANIO PARA LAHIDRODESULFURACIÓN DEL TIOFENO**

**Tutor: Dr.Trino Romero. Tutor: Dr. Joaquín Brito. Tesis. Caracas, U.C.V
Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química. Año 2008, 94 p.**

Palabras Claves: Catalizador, nitruro, carburo, tiofeno, hidrodeshulfuración, actividad.

Resumen: Los nitruros y carburos de metales de transición han sido un tema de amplio estudio en la catálisis heterogénea, ya que estos materiales demuestran a menudo ventajas catalíticas en procesos de hidrotreatmento, como es el caso de la hidrodeshulfuración. Por tal razón, se sintetizaron catalizadores de nitruros y carburos de titanio y se evaluó el efecto de estos sólidos en la reacción de hidrodeshulfuración de tiofeno. Para ello se emplearon tres precursores, acetilacetato de titanilo, isopropóxido de titanio y una mezcla mecánica de óxido de titanio y carbón activado. En estas síntesis se evaluaron los efectos de temperatura, tiempo de contacto y de exposición, todo ello con la finalidad mejorar las condiciones de síntesis de los catalizadores. Estos fueron caracterizados por técnicas como: DRX, BET, XPS y MEB. Conociéndose mediante por DRX que la fase de nitruro de titanio pura, a partir de los diferentes precursores fue obtenida a 900 °C, luego de 6 horas de tratamiento, calentando a 5 °C/min y bajo un flujo de 500 ml/min de NH₃. Se pudo conocer por XPS que en los nitruros hay aproximadamente 31% de TiN y 69 % de TiO₂ a nivel superficial, con un área superficial máxima de 161 m²/g. Por otra parte en la síntesis de los carburos, no se logró obtener la fase TiC partiendo de los nitruros a 900 °C. Únicamente se obtuvo a partir de una mezcla mecánica TiO₂ + carbón activado a 1500 °C. Por último, se evaluó la hidrodeshulfuración del tiofeno de estos sólidos dando como resultado una actividad catalíticas entre 0,211x10⁻⁵ y 1,54x10⁻⁵ molTh/h*m².

AGRADECIMIENTOS...

A Dios Jesús de Nazaret. Gracias por darme, fortaleza y salud para salir adelante ante las dificultades y obstáculos que se me presentaron durante toda mi vida, y por darme la oportunidad de conocer personas valiosas durante esta etapa de mi vida.

Al Dr. Joaquín Brito, maravilloso profesional y tutor! Gracias por todo su apoyo tanto académico como personal, y por darme la oportunidad de trabajar en el laboratorio de fisicoquímica de superficie en el IVIC y compartir este trabajo de investigación.

A la excelente Ing. Yraida Díaz que no solo me brindo su apoyo, orientación, ayuda técnica, si no que también fue mi amiga durante todo el transcurso de la tesis. Gracias por tenerme mucha paciencia y compartir excelentes y maravillosos momentos durante mi tesis, nunca te olvidare!!!!

A MSc Mary Labady, por su orientación académica, apoyo profesional y asistencia técnica al momento de realizar los análisis de BET, pero sobre todo por compartir pequeños pero valiosos momentos agradables en la salita de reunión del café.

Al Sr. Alberto Albornoz, por su ayuda y orientación en los análisis de XPS, muchas gracias por ayudarme cuando más lo necesitaba. Al Sr. Carlos, por su asistencia técnica y haberme ayudado con los resultados de DRX.

A mis compañeros de laboratorio, David Agüero, Orlanys Wefer, Raquel del Toro, Jonathan Portman, Esneyder Puello, mi apreciada *ami* Andreína Herrera, mi querida amiga Malka Mora, y finalmente Iliana Hernández por ser mi compañera, apoyo, mi consejera y sobre todo mi especial amiga. Gracias de verdad a todas estas personas que de alguna manera pusieron un granito de arena para llevar adelante mi tesis.

A las Ing. Químicos Alida Chirino y Julia Guerra por asistirme y apoyarme en todo momento y compartir conmigo muchos momentos especiales.

A Trino Romero. Gracias por su colaboración y paciencia, y por compartir sus conocimientos y experiencias conmigo.

A mis amigos y compañeros de la escuela de Ingeniería Química de la UCV, que durante toda la carrera compartí con ellos y me ayudaron a enriquecer no solo mis conocimientos si no también personalmente, Nury Guaran, Carmarie Linares, Carina de Sousa, Aura Portman, Eyra Rodríguez y Vicente Romero García.

Al Profesor Humberto Kum, excelente profesional y amigo, por ayudarme cuando era estudiante de cinética y cuando era tesista, siempre le agradeceré todo sus consejos y apoyo. Usted es el papa de todos sus estudiantes!!!!

A mi novio Gerardo Villamizar (*mi pa*), por apoyarme y aconsejarme en mis buenos y malos momentos vividos durante mi tesis y durante mi vida.

A mis padres, Mirian y Nelson (*mimi y gordys*), por educarme, darme apoyo, paciencia, cariño, consejos, valor para seguir adelante, ustedes me llevaron de la mano para lograr esta meta profesional y formarme como ser humano. Gracias por el esfuerzo, sacrificio y dedicación que tuvieron.

ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO	PÁG.
LISTA DE TABLAS	vii
LISTA DE FIGURAS	vii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	2
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 OBJETIVO GENERAL	3
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	4
2.1. ANTECEDENTES	4
MARCO TEÓRICO	8
2.2 GENERALIDADES DE CATÁLISIS	8
2.2.1 Factores Químicos	8
2.2.2 Factores Físicos	9
2.3 CARBÓN ACTIVADO	9
	iii

ÍNDICE GENERAL (CONT)

CONTENIDO	PÁG.
2.4 NITRUROS Y CARBUROS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN	11
2.4.1 Nitruros	11
2.4.2 Carburos	14
2.4.3 Técnicas de preparación de nitruros y carburos	16
2.5 TITANIO Y SUS COMPUESTOS	17
2.5.1 Óxido de Titanio	17
2.5.2 Acetilacetato de Titanio	18
2.6 HIDROTRATAMIENTO	19
2.7 PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS)	20
2.8 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN	21
2.8.1 Difracción de Rayos X (DRX)	21
2.8.2 Medición del Área Superficial (BET)	22
2.8.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	23
2.8.4 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-FT)	23
2.8.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	24
2.8.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)	25
CAPITULO III: METODOLOGÍA	26

ÍNDICE GENERAL (CONT)

CONTENIDO	PÁG.
3.1- PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	26
3.1.1 <i>Precursores</i>	26
3.1.2 <i>Obtención de Nitruros de Titanio</i>	26
3.1.3 <i>Obtención de los Carburos de Titanio</i>	28
3.2- CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	28
3.3- EVALUACIÓN CATALÍTICA	29
3.3.1 <i>Pretratamiento con CS₂/H₂</i>	29
3.3.2 <i>Reacción y análisis de HDS del Tiofeno</i>	30
CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN DE RESULTADOS	31
4.1- CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS	31
4.1.1. <i>Formación de Nitruros de Titanio</i>	31
4.1.1. <i>Nitruros de Titanio como promotores para la formación de TiC</i>	48
4.2- ACTIVIDAD CATALITICA	58
4.2.1. <i>Precursores</i>	58
4.2.2. <i>Nitruros de titanio</i>	58
4.2.3. <i>Carburo de titanio</i>	65
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES	66

ÍNDICE GENERAL (CONT)

<i>CONTENIDO</i>	<i>PÁG.</i>
CAPÍTULO VI: RECOMENDACIONES	67
CAPITULO VII: REFERENCIAS	72
APÉNDICES	¡Error! Marcador no definido.

LISTA DE TABLAS

	PÁG.
Tabla 1. Propiedades Físicas y Químicas del TiN	13
Tabla 2. Propiedades Físicas y Químicas del TiC	15
Tabla 3. Diferentes categorías de reacciones de Hidrotratamiento	20
Tabla 4. Áreas Superficiales de los nitruros sintetizados con acetilacetato	34
Tabla 5. Áreas Superficiales de los TiN sintetizados a partir de la mezcla de TiO ₂ +CA	41
Tabla 6. Áreas Superficiales de los TiN sintetizados bajo flujo de N ₂	45
Tabla 7. Áreas superficiales de la carburación del TiN a diferentes condiciones	49
Tabla 8. Velocidades iniciales para HDS	59
Tabla 9. Velocidades iniciales para HDS	62
Tabla 10. Velocidades iniciales para HDS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Grupos Funcionales del Carbón Activado.	10
Figura 2. Compuestos binarios de Nitrógeno y de su posición en el sistema periódico.	12
Figura 3. Estructura del TiN (Fcc).	13
Figura 4. Carburos y su posición en el Sistema Periódico.	15
Figura 5. Estructura del TiC.	16
Figura 6. Estructura de: (a) Rutilo. (b) Anatasa.	18
Figura 7. Estructura del acetilacetato de titanio.	19
Figura 8. Mecanismos para la Hidrodesulfuración del Tiofeno.	21
Figura 9. Difracción de rayos X producida por un cristal.	22
Figura 10. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).	25
Figura 11. Esquema del equipo nitración de sólidos	27
Figura 12. Sistema de reacción de HDS y análisis cromatográfico	29
Figura 13. Espectro de acetilacetato de titanilo	32

LISTA DE FIGURAS (CONT)

	PÁG
Figura 14. Análisis termogravimétrico del acetilacetato de titanilo	32
Figura 15. Difractogramas del Acetilacetato de titanilo	33
Figura 16. Difractograma de Nitruros de titanio a diferentes flujos con acetilacetato de titanilo	34
Figura 17. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiN-6)	35
Figura 18. Microscopía Electrónica de Barrido para (TiN-6)	36
Figura 19. Comparación del difractograma entre la mezcla mecánica de TiO ₂ + Carbón activado con el isopropóxido de titanio.	36
Figura 20. Comparación de nitruros de titanio con diferentes precursores	37
Figura 21. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiN-11)	38
Figura 22. Espectro de óxido de titanio	39
Figura 23. Difractogramas de los precursor TiO ₂	39
Figura 24. Difractogramas de TiN con la mezcla mecánica de TiO ₂ + CA.	40
Figura 25. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiN-2)	42
Figura 26. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiN-4)	42
Figura 27. Microscopía Electrónica de Barrido para (TiN-2)	43
Figura 28. Microscopía Electrónica de Barrido para (TiN-4)	43
Figura 29. Síntesis de nitruros de titanio.	44
Figura 30. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiN-12)	45
Figura 31. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiN-13)	46
Figura 32. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiN-14)	46
Figura 33. Difractogramas de TiN con TiO ₂ + CA.	47
Figura 34. Carburación del TiN a diferentes condiciones	48
Figura 35. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiC-3)	49
Figura 36. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiC-4)	50
Figura 37. Microscopía Electrónica de Barrido para (TiC-3)	51
Figura 38. Microscopía Electrónica de Barrido para (TiC-4)	51
Figura 39. Difractograma de la síntesis de carburo de titanio.	52

LISTA DE FIGURAS (CONT)

	PÁG
Figura 40. Síntesis de carburo de titanio	53
Figura 41. Síntesis de TiC.	54
Figura 42. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiC-12)	54
Figura 43. Difractograma de la carburación directa de la mezcla mecánica	55
Figura 44. Carboreducción a temperatura programada de la mezcla mecánica $\text{TiO}_2 + \text{CA}$.	56
Figura 45. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiC-10)	56
Figura 46. Síntesis de TiC a partir de la carburación del TiO_2	57
Figura 47. Reacción de HDS para TiO_2	59
Figura 48. Reacción de HDS para los nitruros obtenidos a partir de $\text{TiO}_2 + \text{CA}$	59
Figura 49. Reacción de HDS para los nitruros obtenidos a partir de acetilacetonato de titanilo	60
Figura.50 Reacción de HDS para el nitruro obtenido a partir de la mezcla con isopropóxido de titanio (TiN-11)	61
Figura 51. Reacción de HDS para los sólidos carburados a partir de (TiN-4)	61
Figura 52. Comparación del efecto de la proporción de H_2 en la mezcla carburante sobre la velocidad inicial para los sólidos (TiC-1, TiC-2, TiC-4)	63
Figura 53. Reacción de HDS para el sólido TiC-3 carburados a partir de (TiN-4)	63
Figura 54. Reacción de HDS de (TiC-7 y TiC-8)	64
Figura 55. Reacción de HDS de (TiC-10)	65

INTRODUCCIÓN

Entre los factores más importantes que han ocasionado la contaminación del aire está incluida la combustión de fracciones de petróleo para su uso como combustibles: Diesel y gasolina en vehículos automotores, o bien fuel-oil para la generación de energía. Estando el empleo de combustibles en vehículos entre los que más daños han provocado al ambiente, como consecuencia del creciente parque de vehículos particularmente en los países industrializados.

Para ayudar a solucionar esta problemática, actualmente se emplean en la refinación los procesos de Hidrotratamiento, siendo uno de los más importantes la Hidrodesulfuración (HDS), a la que se le ha prestado mayor atención debido a las restricciones medio ambientales, con el objeto de minimizar ó eliminar las emisiones de compuestos sulfurados a la atmósfera.

Uno de los aspectos más importantes del proceso de hidrodesulfuración es el catalizador, debido que de él depende la eficiencia de la reacción, es por ello que la selección del catalizador es de suma importancia ya que éste debe ser muy efectivo para la eliminación del azufre. Por esta razón, se deben realizar estudios en la búsqueda de la síntesis de nuevos sólidos que presenten mayor actividad catalítica y por ende mejores rendimientos en el proceso de HDS, permitiendo la obtención de combustibles más limpios y de mayor calidad.

En este trabajo se propone la síntesis y caracterización de catalizadores de Nitruros y Carburos de Titanio para su evaluación en la actividad catalítica de HDS usando el Tiofeno, como molécula modelo, y empleando para su caracterización fisicoquímica las técnicas de Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Área Superficial (BET) y espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Para una mejor comprensión de este trabajo especial de grado, se encuentra dividido en cuatro capítulos: en el primero se localiza el planteamiento del problema junto con los objetivos delineados para aportar una posible solución; el segundo capítulo contiene los antecedentes y el marco teórico necesario para dar a conocer la naturaleza del problema planteado; la metodología se ubica en el tercer capítulo, donde se describirá el procedimiento a implementar para cumplir con los objetivos propuestos, y en el cuarto capítulo quedan enmarcadas las referencias bibliográficas empleadas en desarrollo de este trabajo.

CAPÍTULO I

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En los últimos años, se ha incrementado el consumo de los derivados del petróleo a nivel mundial debido a la versatilidad de usos que éstos presentan. Actualmente, las reservas de crudos livianos en Venezuela han disminuido rápidamente, por lo que ha surgido la necesidad de extraer crudos pesados y extrapesados, los cuales tienen como características fundamentales poseer una alta viscosidad y gran cantidad de impurezas, tales como compuestos sulfurados, nitrogenados y organometálicos, trayendo como consecuencia un proceso de refinación más complejo. Adicionalmente, estos crudos son responsables de originar contaminación ambiental y problemas operacionales en los procesos de la industria petrolera, siendo los heteroátomos de azufre y nitrógeno un tipo de impureza difícil de remover. Estos heteroátomos no solo afectan los procesos de conversión media en donde se forman mezclas de sulfuros de hidrógeno y óxidos de azufre que pueden dar lugar a corrosión en las líneas y/o unidades del proceso, sino que también causan la desactivación de los catalizadores en los procesos ulteriores de refinación y en los convertidores catalíticos automotrices.

Para realizar la remoción de estos contaminantes se emplea el proceso de Hidrotratamiento, el cual involucra una serie de reacciones químicas clasificadas de acuerdo al heteroátomo a retirar (S, N, O ó metales, entre otros). La hidrodeshulfuración permite la obtención de fracciones de hidrocarburos con bajos niveles de azufre, tratando el petróleo con hidrógeno a elevadas presiones y temperaturas en presencia de un catalizador. Dado que los catalizadores de sulfuros de Molibdeno y Cobalto o Níquel, soportados en alúmina no poseerán la suficiente actividad, para la obtención de los niveles de remoción de azufre exigidos por las futuras regulaciones ambientales en los grandes consumidores de combustibles fósiles, se propone en este Trabajo Especial de Grado un estudio destinado a sintetizar, caracterizar y evaluar catalizadores novedosos para el proceso de hidrodeshulfuración.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar carburos y nitruros a partir de precursores de Titanio para la hidrodesulfuración del Tiofeno.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- * Sintetizar nitruros de titanio a partir de óxido de titanio y acetilacetonato de titanilo.
- * Sintetizar carburos de titanio a partir de los nitruros de titanio.
- * Sintetizar carburos de titanio a partir de óxido de titanio mediante Carbo-reducción bajo atmósfera inerte.
- * Caracterizar los carburos y nitruros de titanio obtenidos mediante las técnicas de Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Área Superficial (BET) y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).
- * Evaluar la actividad catalítica de los nitruros y carburos de titanio sintetizados en la hidrodesulfuración de tiofeno.

CAPÍTULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. ANTECEDENTES

White y Johnston, estudiaron la reactividad de mezclas de óxido de titanio TiO_2 (fases rutilo y anatasa) y de carbón, para la formación de TiN a partir de la reducción del TiO_2 con carbón bajo atmósfera de nitrógeno a $1150\text{ }^\circ\text{C}$, destacándose la influencia de las propiedades físicas y químicas del TiO_2 y del carbón en la reacción. El estudio muestra un comportamiento similar para las fases anatasa y rutilo, con reactividades adversas que obedecen a la presencia de impurezas que cubren la superficie del TiO_2 . Adicionalmente, se evidencia: (a) los carbones con un contenido de ceniza más alto parecen ser más reactivos, (b) la reactividad del TiO_2 y de los carbones se incrementa generalmente con el aumento del área superficial, según lo medido en métodos de la penetración del gas (adsorción de Nitrógeno BET y la impregnación del gas Blaine) [1].

Cheng y Lin, realizaron estudios sobre la Carboreducción y nitración del óxido de titanio por Difracción de Rayos X y Cromatografía de gases. Los resultados indicaron que la fase anatasa y rutilo fueron transformadas antes de que reaccionaran para producir el nitruro de titanio (TiN). Los productos sólidos de la reacción son TiN y TiC . La fracción de TiN en el producto sólido puede ser aumentada incrementando la temperatura de la reacción o disminuyendo el cociente inicial molar de C/TiO_2 . Los productos del gas de la reacción son CO y trazas de CO_2 . La concentración del CO_2 en el gas puede ser disminuida aumentando el tiempo de reacción o la temperatura de la reacción [2].

Swift y Koc, estudió la formación del carburo de titanio soportado en carbón empleando como precursores óxido de titanio (TiO_2) tanto mezclado con negro de

humo como recubierto con una capa de carbono El gas propileno (C_3H_6) fue la fuente de carbón para el precursor recubierto y negro de humo para el mezclado. Este estudio hace uso de la Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), Difracción de rayos-X (DRX), y Microscopia Electrónica de Barrido y de Transmisión (MEB y MET). Las curvas de DSC demostraron que la muestra recubierta presenta temperaturas más bajas que la mezclada cuando reaccionan. La pérdida de peso determinada por TGA bajo atmósfera de Ar permitió estimar la energía de activación de formación del TiC en 731.6 ± 24.2 kJ/mol. Los análisis de DRX, apoyan la hipótesis que la síntesis de TiC procede por formación de fases con estados de oxidación bajos del titanio [3].

Welham y Williams, estudiaron el mecanismo de carboreducción de la Ilmenita ($FeTiO_3$) mecánicamente activada, por una combinación de las técnicas termoanalíticas estáticas y dinámicas junto con la Difracción de Rayos X. La reacción de reducción de hierro elemental fue rápida, seguida por una reducción lenta de rutilo, formando el Ti_3O_5 . El hierro fue incorporado en el Ti_nO_{2n-1} solamente para los óxidos con $n > 3$. La formación de TiC fue evidenciada a temperaturas de 1100 °C, pero la velocidad de la reacción fue extremadamente lenta debido a una limitación de la difusión en el estado-sólido. El aumento de la temperatura produjo un incremento de la conversión de TiO_2 a TiC, hasta que éste último fue el único producto confirmado. El efecto del hierro en las fases posteriores induce la reducción de Ti_3O_5 [4].

Díaz y colaboradores, sintetizaron polvos micrométricos de TiC por carboreducción en atmósfera de Argón a 1500 °C, partiendo de mezclas mecánicas de TiO_2 con grafito y carbón activado. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados por las técnicas de DRX, MEB, XPS y área superficial BET, a su vez fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a una temperatura de 300 °C. Demostrándose que el catalizador preparado con carbón activado presenta mejores propiedades catalíticas que con el grafito, el área superficial fue incrementándose en

un factor de tres (3), obteniendo fases mas puras y una alta actividad en la hidrodesulfuración del tiofeno [5].

Xin y Yu-Jun, presentaron la síntesis directa en una reacción de un solo paso en autoclave por 8 h, obteniendo nanocristales de carburos de titanio a 500 °C con polvos de TiCl_4 y CaC_2 como material de partida. Los sólidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X, demostrándose que la fase de TiC era cúbica con una constante de red $a = 4.314 \text{ \AA}$. Mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) se observaron cristales poliédricos de tamaño entre 30-60 nm. [6]

Lirong y Reddy (2005), presentaron un análisis termodinámico para predecir las condiciones de la síntesis de polvos de TiC mediante el proceso térmico de plasma, partiendo de titanio y exceso de gas metano. Los resultados experimentales demostraron que los sólidos de TiC pueden ser obtenidos por este método con un tamaño promedio de TiC menor que 100 nm [7].

Aghababazadeh y colaboradores (2007), realizaron estudios sobre la síntesis de polvos de nitruros de titanio haciendo reaccionar óxido de titanio con gas amoníaco. El material de partida fue óxido de titanio en forma de rutilo y anatasa, diferenciados por el tamaño de partícula y área superficial. El tamaño del cristal de los polvos de nitruros de titanio sintetizado a 1000 °C, resultó ser de 40 nm para la muestra de anatasa. El área superficial y tamaño de partícula para la muestra del rutilo fue de $19 \text{ m}^2/\text{g}$, 70 nm y $31 \text{ m}^2/\text{g}$, 39 nm para la muestra de la anatasa, respectivamente. La muestra rutilo mostró una tendencia de aumento en su área superficial durante la conversión del nitruro, mientras que la muestra del anatasa siguió una tendencia contraria. El polvo de TiN sintetizado a partir de la anatasa tenía el área superficial más alta y tamaño de partícula más pequeño debido a la escogencia adecuada del precursor inicial [8].

Young y colaboradores, investigaron la formación de las partículas de carburos de titanio (TiC) mediante la reducción carbotérmica de óxido de titanio (TiO₂). Para ello se hizo reaccionar en un horno a 1500 °C por 45 min bajo atmósfera de Argón. Los polvos fueron caracterizados usando la difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Las partículas parcialmente reducidas de TiO₂ estaban aglomeradas en la etapa inicial de la reducción y el tamaño de este conglomerado se extendió de 500 a 1000 nm. Después de la reacción completa entre el titanio como producto de la reducción y el carbono, los conglomerados grandes se separaron, obteniéndose partículas homogéneas de TiC de 80 nm [9].

MARCO TEÓRICO

2.2 GENERALIDADES DE CATÁLISIS

La catálisis se refiere generalmente a procesos químicos en los que las velocidades de las reacciones químicas están sujetas a la influencia de sustancias llamadas catalizadores que pueden acelerar ó retardar la reacción sin alterar los productos finales. De esta manera el catalizador no cambia ni se consume en el proceso [10].

Los catalizadores sólidos, de composición altamente compleja, generalmente consisten de tres componentes elementales: Fase activa, promotor y soporte. El primero es el responsable de realizar la actividad catalítica, es decir, de la conversión de los reactantes. El segundo es agente que cuando es agregado en pequeñas cantidades, da lugar a efectos deseables en actividad, selectividad y/o estabilidad. El tercero debe presentar una alta área superficial para una mejor distribución del componente activo [11]. De acuerdo a la composición se clasifican los catalizadores en *no soportados* que son sustancias puras, y los *soportados* son aquellos sólidos de alta área específica superficial, con la cual se obtienen una mejor dispersión de la fase activa.

Los requerimientos que debe tener un compuesto para actuar como soporte es: ser químicamente estable bajo las condiciones de uso y tener una alta área superficial. Existen diferentes tipos de soportes, siendo la alúmina uno de los más utilizados, sin embargo, también se emplea la sílica y carbón activado. Para la selección del soporte, se deben considerar los siguientes aspectos:

2.2.1 Factores Químicos: la posible actividad catalítica del soporte, interacción del soporte con la parte activa del catalizador, resistencia al envejecimiento, interacción del soporte con los productos, forma de depositarse la fase activa sobre el soporte, estabilidad bajo las condiciones de operación, entre otros.

2.2.2 Factores Físicos: Área superficial deseada, conductividad térmica, resistencia mecánica y forma final.

2.3 CARBÓN ACTIVADO

Los carbones porosos son preparados para que exhiban un alto grado de porosidad y una alta superficie interna, en el rango de los 300 a 2000 m²/g. Estas características son las que proporcionan propiedades adsorbentes a los carbones, que justifican que estos sean ampliamente utilizados en diversas aplicaciones tanto en fase gas como en fase líquida.

Su estructura está constituida por un conjunto irregular de capas de carbono, los espacios entre las cuales constituyen la porosidad. Esta ordenación al azar de las capas y el entrecruzamiento entre ellas impiden el reordenamiento de la estructura para dar grafito, aun cuando se someta a tratamiento térmico hasta 3000°C. Es, precisamente, esta característica del carbón activado la que más contribuye a su propiedad más importante, la estructura porosa interna altamente desarrollada y, al mismo tiempo, accesible para los procesos de adsorción.

La superficie específica y las dimensiones de los poros dependen del precursor y de las condiciones de los procesos de carbonización y activación utilizados. Los tamaños de los poros van desde los microporos (2 nm), mesoporos (de 2 a 5 nm) hasta macroporos (> 50 nm). La mayor parte de la adsorción tiene lugar en los primeros que son los responsables de más del 90% de la superficie específica, los mesoporos y los macroporos son extraordinariamente importantes, porque son los que facilitan el acceso de las especies que se van a adsorber al interior de la partícula. Sin embargo, las propiedades adsorbentes, no sólo están definidas por su estructura porosa, sino también por su naturaleza química, como los átomos de carbono con valencia insaturada, y además grupos funcionales principalmente oxígeno y nitrógeno, y componentes inorgánicos. Estos grupos funcionales hacen que la

superficie del carbón sea químicamente reactiva, especialmente para moléculas de cierto carácter polar. El carbón activado puede ser considerado en principio como hidrófobo por su poca afinidad por el agua, lo que es muy importante en aplicaciones como la adsorción de gases en presencia de humedad, o de especies en disolución acuosa; la presencia de grupos funcionales en la superficie del carbón activado hace que este pueda interaccionar con el agua, haciendo que la superficie sea más hidrófila.

La oxidación de un carbón, que es inherente a la fabricación del carbón activado, trae como resultado la formación de grupos de hidroxilo, carbonilo, carboxilo, entre otros (figura 1), que le proporciona un carácter anfotérico, es decir que este puede tener un carácter ácido o básico. Además de influir en la adsorción de muchas moléculas, los grupos superficiales de oxígeno, contribuyen a la reactividad de los carbones activados hacia ciertos disolventes en aplicaciones como la recuperación de disolventes [12].

Entre las aplicaciones del carbón activado se tienen, la recuperación de disolventes, control de las emisiones de vapores de gasolina, control de gases industriales, separación de gases, eliminación de olores en depuradoras de aguas residuales, soporte de catalizadores, entre otras.

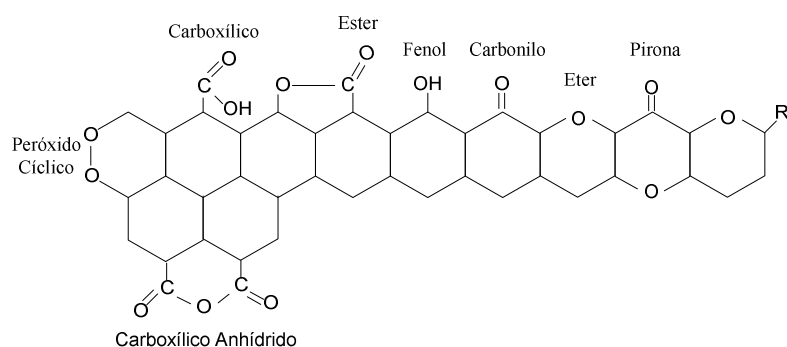


Figura 1: Grupos Funcionales del Carbón Activado [12]

2.4 NITRUROS Y CARBUROS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

Los compuestos de carburos y nitruros tienen propiedades físicas y químicas únicas, que combinan características de tres diversas clases de materiales: sólidos covalentes, cristales iónicos, y metales de transición [13]. Ellos presentan extrema dureza de sólidos covalentes, temperatura de fusión elevada y cristales de estructura simple, típico de cristales iónicos; y tienen características electrónicas y magnéticas similares a los metales de transición, también exponen buena conductividad eléctrica y gran capacidad de calor que hace que sean buenos materiales refractarios para la obtención de cerámicas. Otro uso que se ha ido desarrollando es en la rama de la catálisis heterogénea, ya que estos materiales demuestran a menudo ventajas catalíticas sobre sus metales en actividad, selectividad, y resistencia al envenenamiento [12]. Para conocer un poco más de estos compuestos a continuación se presentan una breve descripción.

2.4.1 Nitruros: de metales de transición son compuestos no-estequiométricos, en los que el nitrógeno atómico ocupa los intersticios de las estructuras compactas de los metales. Es por ello que tienen propiedades físicas y químicas únicas mencionadas anteriormente [14].

Los nitruros de los metales electropositivos poseen estructuras atómicas de nitrógeno discretos y pueden considerarse como iónicos, por ejemplo, $(\text{Ca}^{2+})_3 (\text{N}^{3-})_2$, $(\text{Li}^+)_3 \text{N}^{3-}$, etc. Presentan rápida hidrólisis a amoníaco y a hidróxidos metálicos. Esos nitruros se preparan por interacción directa o por pérdida de amoníaco a partir de amidas por calentamiento.

En la figura 2 se muestran los compuestos binarios de nitrógeno con los elementos del sistema periódico. Estos se pueden clasificar, según sus características químicas y físicas, en cuatro grupos de nitruros importantes: metálicos iónicos y covalentes, con estructura de diamante, y gaseosos.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H ₃ N																	
Li ₃ N	Be ₃ N ₂											BN	(CN) ₂	N	O ₂ N	F ₃ N	
Na ₃ N	Mg ₃ N ₂											AlN	Si ₃ N ₄	PN	SN	Cl ₃ N	
K ₃ N	Ca ₃ N ₂	ScN	Ti ₂ N TiN	V ₂ N VN	Cr ₂ N CrN	Mn ₄ N Mn ₂ N Mn ₃ N ₂	Fe ₄ N Fe ₂ N	Co ₃ N Co ₂ N Co ₃ N ₂	Ni ₃ N Ni ₃ N ₂	Cu ₃ N	Zr ₃ N ₂	GaN	Ge ₃ N ₄	AsN	SeN	Br ₃ N	
Rb ₃ N	Sr ₂ N Sr ₃ N ₂	YN	ZrN	Nb ₂ N Nb ₄ N NbN	Mo ₂ N MoN	TcN					Ag ₃ N	Cd ₃ N ₂	InN	Sn ₃ N ₄	SbN	TeN	I ₃ N
Cs ₂ N	Ba ₂ N Ba ₃ N ₂	LaN	Hf ₂ N HfN	Ta ₂ N TaN Ta ₃ N ₅	W ₂ N WN	Re ₂ N					Au ₃ N	Hg ₃ N ₂	TlN	Pb ₃ N ₄	BiN		

CeN	PrN	NdN		SmN	EuN	GdN	TbN	DyN	HoN	ErN	TmN	YbN	LuN
ThN	PaN ₂	UN U ₂ N UN ₂	NpN	PuN									

- Nitruros metálicos iónicos
- Nitruros metálicos covalentes
- Nitruros covalentes con estructura de diamante
- Nitruros gaseosos y volátiles
- Nitruros metálicos

Figura 2. Compuestos binarios de Nitrógeno y de su posición en el sistema periódico. [12]

Los nitruros metálicos iónicos son aquellos compuestos con una predominante vinculación heteropolar derivados de amoníaco, son caracterizados por su sensibilidad a la hidrólisis. A esta categoría pertenecen los nitruros de los metales alcalinos y de los de las tierras raras, así como los metales del grupo 3, incluyendo los lantánidos y los actínidos. Los últimos, tales como ScN, UN, CeN, representan a los nitruros de los metales de transición. Los nitruros de los grupos del 11 al 17, como Cu₃N, Zn₃N, y Cd₃N, exhiben un bajo grado de polaridad [12].

Los grupos 4 y 6, poseen homogeneidad y carácter metálico, y junto a los carburos, silicatos y boruros, se denominan refractarios duros. Algunos elementos de los grupos 13 y 14, como BN, Si₃N₄, AlN, GaN y InN, son caracterizados por sus enlaces covalentes, pues son químicamente muy estables, y con grados altos de dureza y puntos de fusión, sin embargo son no conductores y son llamados nitruros covalentes con estructura de diamante. En cuanto a los nitruros de los elementos de los grupos 16 y 17 pueden ser gaseosos, líquidos y volátiles o hasta sólidos; algunos de estos compuestos son explosivos, como por el Cl₃N.

Tabla 1. Propiedades Físicas y Químicas del TiN. [12]

Propiedad	Especificación
Color	Amarillo
Estructura	FCC (tipo NaCl)
Densidad (g/cm^3)	5,3
Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$)	2950
Conductividad Térmica (W/m.K)	0.046

El nitruro de titanio ha tenido un creciente interés de investigación, en aplicaciones para varios campos tecnológicos debido a su buena combinación de propiedades físicas y químicas, como se presenta en la tabla 1. Se puede observar que éste compuesto presenta una estructura cúbica centrada en la cara, que es similar a la que presenta el cloruro de sodio mostrado en la figura 3.

Entre las aplicaciones de éste compuesto está el uso para el recubrimiento de herramientas en forma de capa resistente, recubrimiento de artículos de joyería por presentar color similar al oro, amortiguador de la energía solar, reflector de Infrarrojo y debido a sus buenas características físicas, está siendo considerado como un electrodo para sistemas de circuitos, sin embargo como el TiN no es tóxico su uso mas frecuente es como dispositivos de implantes médicos [15].

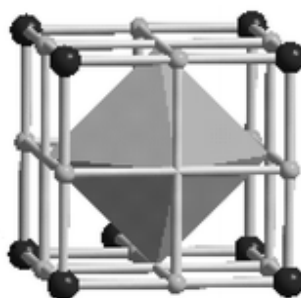


Figura 3. Estructura del TiN (Fcc) [16]

2.4.2 Carburos: Son compuestos binarios de carbono unidos con elementos de menor electronegatividad excepto el hidrógeno. Aunque el carbón es un elemento inerte a temperatura ambiente, a elevadas temperaturas forma carburos con la mayor parte de los elementos del sistema periódico, particularmente con elementos metálicos. En la figura 3 se presentan los carburos según su posición en el sistema periódico [14].

Los carburos metálicos iónicos comprenden los grupos 1-3 de la tabla periódica, estos presentan un carácter fuerte de sal por ser los metales muy electropositivos y el carbono tiene por lo tanto carga negativa. El Be_2C y Al_4C_3 son considerados derivados del anión metano (C^{4-}) y la mayoría con el anión C_2^{2-} son derivados de acetileno. En contacto con agua estos carburos dan el óxido o el hidróxido del elemento y el hidrocarburo (metano, acetileno o propadieno) correspondiente [12] .

Los carburos covalentes de los grupos 13 y 14 se forman ya que esos elementos poseen la misma electronegatividad. Los ejemplos más importantes de este grupo son el carburo de silicio o carborundo (SiC) con estructura de diamante y una dureza en la escala de Mohs de entre 9 y 9,5, y el carburo de boro (B_4C). Estas sustancias suelen ser muy duras debido a los enlaces covalentes tridimensionales. Se utilizan como materiales abrasivos o como recubrimientos en piezas que tienen que resistir abrasiones mecánicas. El carburo de silicio se utiliza también como soporte para catalizadores debido a su alta resistencia y buena conductividad térmica.

Los carburos de los grupos 4, 5 y 6 se forman con metales de transición como el Wolframio (W_2C) o el Titanio (TiC). A menudo no tienen una estequiometría definida. Esto se debe a que el carbono ocupa posiciones libres tetraédricas en la estructura del metal. Las sustancias formadas se caracterizan por su elevada resistencia mecánica y térmica con puntos de fusión típicamente en el orden de 3000 a 4000 °C y se utilizan en la elaboración de utensilios de cerámica y de maquinaria.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H ₂ C ₂																	
Li ₂ C ₂	Be ₂ C											B ₄ C	C	(NC) ₂	OC O ₂ C	F ₄ C	
Na ₂ C ₂	Mg ₂ C ₃ MgC ₂											Al ₄ C ₃	SiC	P ₂ C ₆	S ₂ C	Cl ₄ C	
K ₂ C ₂	CaC ₂	ScC SeC ₂	TiC	V ₂ C VC	Cr ₂₃ C ₆ Cr ₇ C ₃ Cr ₃ C ₂	Mn ₃ C ₆ Mn ₂ C ₃ Mn ₂ C ₂ Mn ₂ C ₃	Fe ₃ C	Co ₃ C Co ₂ C	Ni ₃ C	Cu ₂ C ₂	ZnC ₂			As ₂ C ₆	Se ₂ C	Br ₄ C	
Rb ₂ C ₂	SrC ₂	Y ₃ C Y ₂ C ₃ YC ₂	ZrC	Nb ₂ C Nb ₃ C ₂ NbC	Mo ₂ C Mo ₃ C ₂ MoC					Ag ₂ C ₂	CdC ₂				Te ₂ C	I ₄ C	
Cs ₂ C ₂	BaC ₂	La ₂ C ₃ LaC ₂	HfC	Ta ₂ C Ta ₃ C ₂ TaC	W ₂ C W ₃ C ₂ WC					Au ₂ C ₂	HgC ₂						

Ce ₂ C ₃	PrC Pr ₂ C ₃ PrC ₂	Nd ₂ C ₃ NdC ₂	PmC ₂	Sm ₃ C Sm ₂ C ₃ SmC ₂		Gd ₂ C Gd ₂ C ₃ GdC ₂	Tb ₃ C Tb ₂ C ₃ TbC ₂	Dy ₃ C Dy ₂ C ₃ DyC ₂	Ho ₃ C Ho ₂ C ₃ HoC ₂	Er ₃ C ErC ₂	Tm ₃ C	Yb ₃ C YbC ₂	Lu ₃ C LuC ₂
ThC ThC ₂	PaC ₂	U ₂ C U ₂ C ₃ UC ₂	NpC Np ₂ C ₃ NpC ₂	Pu ₂ C Pu ₂ C ₃ PuC ₂									

- Carburos metálicos iónicos
- Carburos metálicos de los grupos 4 y 5
- Acetiluros
- Carburos covalentes con estructura de Diamante
- Carburos monometálicos volátiles
- Carburos metálicos y de Hierro incluyendo el Mn

Figura 4. Carburos y su posición en el Sistema Periódico. [12]

El TiC es empleado en la fabricación de herramientas de corte, y se pueden combinar con otros sistemas de cerámica como el óxido de aluminio (Al₂O₃), el nitruro de silicio (Si₃N₄) y el carburo de silicio (SiC) en la fabricación de estructuras donde se necesiten altas temperaturas, corrosividad o erosión. También puede sustituir al carburo de tungsteno (WC), en materiales comunes, debido a que ambos poseen propiedades parecidas. [17].

Tabla 2. Propiedades Físicas y Químicas del TiC. [12]

Propiedad	Especificación
Color	Ligeramente gris
Estructura	FCC (tipo NaCl)
Densidad (g/cm ³)	4,93
Punto de Fusión (°C)	3160
Conductividad Térmica (Cal/sec.-cm-°C.)	0.041

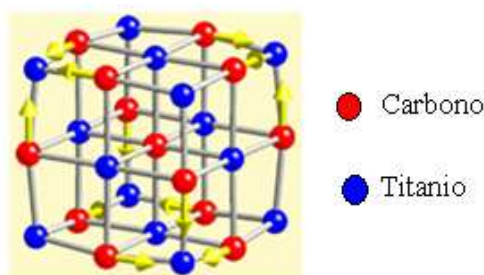


Figura 5. Estructura del TiC. [18]

El carburo de titanio muestra una estructura cúbica ordenada en donde los átomos se alternan entre el titanio y el carbono. Su simetría puede presentar dos arreglos perfectos, el primero de los cuales contiene 13 átomos de C y 14 de Ti, estos últimos están en las ocho esquinas. La segunda posibilidad es que los átomos de carbón se sitúen en las ocho esquinas.

2.4.3 Técnicas de preparación de nitruros y carburos de metales de transición: Uno de los métodos empleado para la preparación de nitruros o carburos requiere el uso de altas temperaturas, utilizando como material de partida las mezclas mecánicas de los elementos, metal y carbono o de los óxidos metálicos y carbono, a los cuales se les hace pasar una corriente gaseosa apropiada. En el caso de los carburos se hace pasar un flujo de CH_4/H_2 y para los nitruros el flujo es de N_2 o NH_3 . La temperatura de reacción puede llegar hasta 1500°C , por tiempos prolongados de reacción, de manera de conseguir fases muy puras con áreas superficiales entre $100\text{-}200\text{ m}^2/\text{g}$. Otro método es el de reacción a temperatura programada, en el cual se obtienen fases puras en atmósferas carburantes o nitrantes, según sea el caso, las cuales producen materiales con áreas superficiales en el orden de los $50\text{-}200\text{ m}^2/\text{g}$ [17].

2.5 TITANIO Y SUS COMPUESTOS

El titanio es un metal blanco-plateado duro, es el menos denso de los metales de transición, es un metal abundante en la naturaleza, se considera que es el cuarto metal estructural más abundante en la superficie terrestre y el noveno en la gama de metales industriales [13]. No se encuentra en estado elemental en la naturaleza, ya que es bastante reactivo frente a la mayoría de los agentes de oxidación, es por ello que se presenta en forma de óxidos, entre los que se pueden mencionar, la ilmenita (FeTiO_3), la cual es un mineral de color negro o gris que se encuentra en rocas metamórficas y generalmente recubierta, por ejemplo, de arena de playa, también se presenta como óxido de titanio (TiO_2) [19]. El titanio posee tres estados de oxidación +II, +III y +IV, siendo ésta último el más estable.

La combinación de sus características de alta resistencia y baja densidad lo convierte en el metal preferido para emplearse en aviones militares y submarinos nucleares, así como para la tecnología aeroespacial, donde es capaz de soportar las condiciones de extremas de frío y calor que se dan en el espacio [14]. Entre otras aplicaciones están en la industria química por ser resistente al ataque de muchos ácidos, asimismo este metal tiene propiedades biocompatibles, porque los tejidos del organismo toleran su presencia, y es por ello que es utilizado en la fabricación de piezas óseas para prótesis ó implantes en seres humanos y animales.

2.5.1 Óxido de Titanio: También llamado titania TiO_2 , se presenta en la naturaleza en tres formas: brookita, rutilo y anatasa. Estos cristales son sustancias puras de titanio pero usualmente contiene pequeñas cantidades de impurezas como hierro, que le da un color oscuro. La brookita es ortorrómbica, mientras que las otras dos formas son tetragonales, como se aprecia en la figura 5. La forma rutilo es térmicamente mas estable y es uno de los minerales más importantes del titanio. Por lo general, se produce como un elemento constitutivo de la arena de playa, en particular en la parte oriental de Australia.

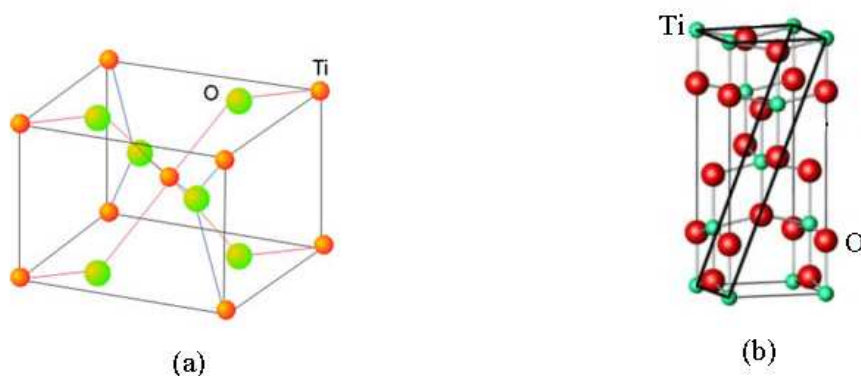


Figura 6. Estructura de: (a) Rutilo. (b) Anatasa. [20].

Entre las aplicaciones de este óxido están la fabricación de dispositivos electrónicos, condensadores de película delgada, guías de ondas ópticas, donde algunas de estas novedosas aplicaciones se basan en la superficie y las propiedades catalíticas. En cuanto a sus aplicaciones por sus propiedades químicas se pueden mencionar la fabricación de electrodos para los procesos de foto-electroquímica que involucra la conversión de luz solar en electricidad y la electrólisis del agua [21].

2.5.2 Acetilacetonato de Titanio: Es un quelato de titanio con acetilacetona como agente quelante, los polvos son de color amarillo y es rojo cuando es líquido, el cual es inflamable. Es relativamente estable en el agua durante cortos períodos de tiempo y reacciona lentamente con ella para formar un precipitado de alcoholes, óxido de titanio hidratado y el dióxido correspondiente. Su uso principal es la promoción a la adherencia, sin embargo, se utiliza con frecuencia para entrecruzamiento de los sistemas acuosos, la modificación de superficie, y en la catálisis, donde en esta última puede actuar como catalizador en Esterificación /Transesterificación.

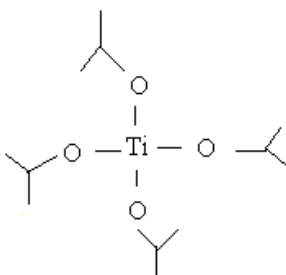


Figura 7. Estructura del acetilacetionato de titanio [23].

2.6 HIDROTRATAMIENTO

La demanda combustibles de alta calidad y con bajos niveles de azufre, está creciendo con el aumento de las preocupaciones relacionadas a la salud pública y para satisfacer nuevas restricciones ambientales, es por ello que el hidrotratamiento involucra una serie de procesos que se mencionan en la Tabla 3 y que cada uno de ellos cumple una función específica en presencia de hidrógeno, la hidrogenación que convierte los compuestos insaturados en saturados, el hidrocrackeo rompe las moléculas orgánicas largas en otras más cortas, la hidrodesnitrogenación que remueve el nitrógeno de una molécula orgánica nitrogenada.

Todos estos procesos emplean catalizadores de óxidos de cobalto y molibdeno sulfurados soportados en alúmina, óxido de níquel, tungsteno y sulfuros de níquel, y sulfuros de vanadio. Los sulfuros de cobalto y molibdeno soportados en alúmina son los más empleados actualmente, ya que son muy selectivos, fáciles para regenerar y son resistentes a los venenos. La reacción de hidrotratamiento se encuentra por lo general, influida por la difusión de los poros de catalizador. Por lo tanto, la elección del catalizador es importante, en cuanto a tamaño, forma y geometría del sistema de poros.

Esto es especialmente cierto en el tratamiento de fracciones más pesadas de crudo, en donde las reacciones pueden ser limitados por la difusión de los reactantes y productos dentro y fuera del sistema de poros [24].

Tabla 3. Diferentes categorías de reacciones de Hidrotratamiento. [24]

REACCIONES	CARACTERISTICAS
Hidrotratamiento Hidrogenación	Esencialmente no cambia la distribución de pesos moleculares.
Hidrocraqueo suave Hidroconversión	Craqueo de gasóleos pesados o residuos bajo condiciones menos severas que las de hidrocraqueo. Cambio menor al 30 % en la distribución de pesos moleculares
Hidrocraqueo	Más del 50 % de la carga es reducida en su distribución de pesos moleculares

2.7 PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS)

Es un importante proceso de la industria petrolera, empleado para extraer de las fracciones de crudo el azufre y eliminarlo como H_2S para obtener combustibles más limpios. Existen varios mecanismos propuestos para explicar las reacciones de hidrodesulfuración los cuales usa como molécula modelo el tiofeno, benzotiofeno o dibenzotiofeno. La reactividad en HDS depende del tamaño molecular y de la estructura que contiene azufre. Se ha encontrado que el orden de reactividad a altas presiones, para las moléculas mencionadas anteriormente, es el siguiente



La reacción de HDS del Tiofeno ocurre en una serie de pasos intermedios, siendo los productos finales butano y sulfuro de hidrógeno. Sin embargo, existen diversos criterios acerca del mecanismo de esta reacción. En la figura 8 se presentan los esquemas de reacción para la hidrodesulfuración del tiofeno, en donde se propone la hidrodesulfuración directa y la hidrogenación, la primera consiste en eliminar butenos para hidrogenar y formar por último el butano, el segundo mecanismo implica la formación de tetrahidrofeno para luego hidrogenarlo y formar el butano, mediante la ruptura del enlace C-S, eliminando directamente el azufre [24].

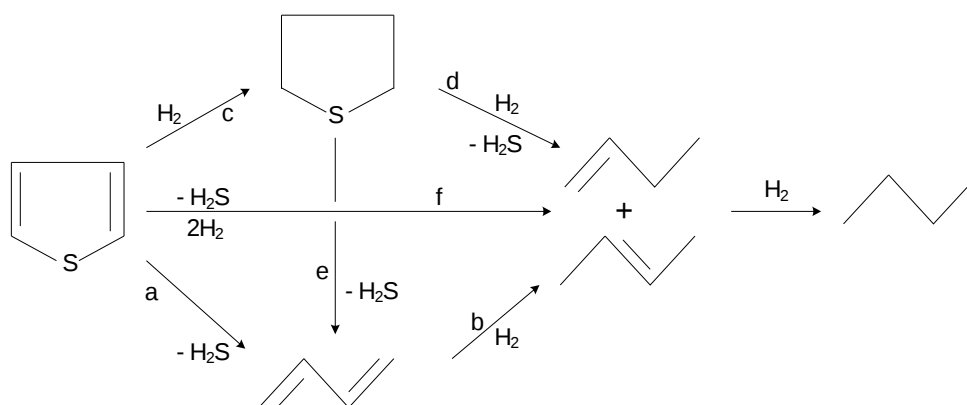


Figura 8. Mecanismos para la Hidrodesulfuración del Tiofeno. [24]

2.8 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

Existen muchas técnicas de caracterización, a través de las cuales se puede conocer e identificar las características fundamentales y superficiales de los catalizadores, con el objetivo de explorar y aportar información sobre sus usos, así como su comportamiento y reactividad. Algunos de los métodos más empleados para la caracterización son la Difracción de Rayos X (DRX), Medición de Área Superficial (BET), Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-FT), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

2.8.1 Difracción de Rayos X (DRX): Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. La difracción se origina cuando los rayos X que inciden en el entorno ordenado de un cristal, y estos en consecuencia son dispersados por interferencia tanto constructiva como destructiva, ya que entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ

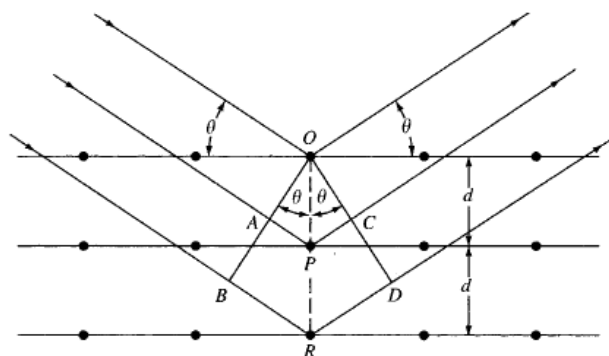


Figura 9. Difracción de rayos X producida por un cristal. [14]

una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa [14]. Todo ello cumple con la ley de Bragg que enuncia que para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, debe seguir la siguiente expresión:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ec. 1}$$

Donde: n = Índice de refracción del medio.

λ = Longitud de onda de la radiación incidente.

d = Distancia entre los planos.

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

Para un determinado material los valores de d están definidos por su estructura, a una longitud de onda λ del haz de rayos X incidente, emergerán radiaciones difractadas sólo a valores particulares del ángulo θ .

2.8.2 Medición del Área Superficial (BET): Brunauer, Emmett y Teller (BET), propusieron una técnica de gran utilidad para la obtención de áreas superficiales específicas y de calores de adsorción de un sólido. La teoría BET se expresa a través de la ecuación 2.

$$\frac{1}{V\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

P_0 = Presión de saturación de Vapor

V_m = volumen de la monocapa

C = constante

V = volumen del gas adsorbido

Usando el volumen de la monocapa, se puede obtener el número de moléculas adsorbidas, si se conoce el área de cada molécula, es posible conocer el área disponible para la adsorción, lo cual se conoce como superficie específica que es una propiedad característica de todo sólido, ya sea catalizadores o adsorbentes.

2.8.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): Esta técnica permite observar la topografía y morfología sobre la superficie de un sólido [14], para ello se hace incidir un delgado haz de electrones, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra produciendo una emisión en la superficie de electrones secundarios y retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente y con ellos se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra. Los segundos sin embargo, son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados y ello revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

2.8.4 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-FT): Esta técnica tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo, siendo su principal utilización la identificación de los grupos funcionales de un compuesto, ya que las sustancias orgánicas e inorgánicas, además de absorber luz en las regiones visibles y ultravioleta, absorben energía en la región infrarroja del espectro

electromagnético. Esa radiación permite que los átomos de los grupos funcionales de los compuestos vibren alrededor de los enlaces covalentes que los unen. Las vibraciones son cuantitativas y a medida que ocurren, los compuestos absorben energía infrarroja en regiones específicas del espectro. El proceso de absorción se produce en el momento en que las frecuencias de la luz atraviesan las muestras.

2.8.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS): Es una técnica para realizar análisis químico que no solo da información acerca de la composición atómica de la muestra sino también sobre la estructura y el grado de oxidación de los compuestos que están siendo examinados [17]. El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto, H y He. En la figura 8 se muestra una representación del proceso físico implicado en ésta técnica; las energías de las capas internas K y L de un átomo están representadas por las tres líneas más bajas E_b , E_b' , E_b'' , las tres líneas superiores representan algunos de los niveles de energía de los electrones de las capas más externas o de valencia. Cuando un fotón de energía conocida $h\nu$ desplaza a un electrón e^- de un orbital K de energía E_b , se puede medir la energía cinética del electrón emitido E_k mediante un espectrómetro de electrones. La energía de enlace del electrón E_b se puede calcular mediante la ecuación [14]:

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad \text{Ec. 3}$$

Donde: E_b = energía de enlace del electrón en el átomo

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

E_k = energía cinética

w = función trabajo del espectrómetro

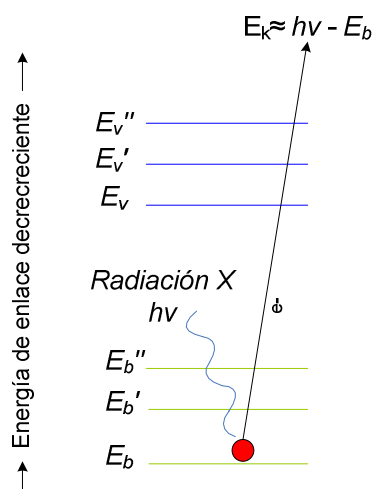


Figura 10. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). [14]

2.8.6 Análisis Termogravimétrico (TGA): La técnica consiste en el registro continuo de la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura de la muestra, que se incrementa de forma lineal con el tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [14]. Las mediciones se utilizan, principalmente, para determinar la composición de materiales y predecir su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1000°C. La técnica puede caracterizar materiales que experimentan pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación, o deshidratación.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1- PREPARACIÓN DE CATALIZADORES: NITRUROS Y CARBUROS DE TITANIO

3.1.1 Precursores: Se utilizaron tres precursores para la síntesis de los catalizadores, el óxido de titanio (TiO_2), isopropóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ y acetilacetonato de titanilo ($\text{TiO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$). En el primer caso se mezclaron mecánicamente 6,5 gr. de TiO_2 con 2,9 gr de carbón activado en relación 1:3, en un molino giratorio a 60 rpm por 4 horas con esferas de tungsteno. Del segundo precursor ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) se mezclaron 15 ml en suspensión con 5 gr. de carbón activado, agregándole como solvente 50 ml de etanol, se dejó 12 horas a temperatura ambiente el sólido y se seco en una mufla a 325 °C por 5 horas por 4 veces. En cuanto al ($\text{TiO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) se realizaron las síntesis partiendo del precursor directamente sin mezclarlo.

3.1.2 Obtención de Nitruros de Titanio: En la nitración con TiO_2 + carbón activado se emplearon dos configuraciones de sistema. En la primera se colocó en un reactor de cuarzo 1,5 gr. de la mezcla mecánica, luego se llevó a un horno tubular vertical provisto de un controlador de temperatura tipo PID (figura 11), bajo un flujo de 500 ml/min de amoníaco anhidro por quince minutos sin calentar, posteriormente se calentó desde la temperatura ambiente hasta 900 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, a varios tiempos finales de tratamiento (2, 6 y 12 horas). Igual procedimiento se realizó para la mezcla con isopropóxido de titanio, para un lapso de 6 horas. Finalmente se procedió al proceso de pasivación a temperatura ambiente con un flujo de 50 ml/min por 2 horas de una mezcla de Ar con 1% de O_2 .

En la segunda configuración (figura 12), se introdujo 1,5 gr de la mezcla mecánica en una caja de grafito dentro de un horno horizontal, bajo flujo de nitrógeno a 480 ml/min a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, hasta una temperatura final entre 900 y 1200 °C por 2 horas. El proceso de pasivación, fue llevado a cabo dejando fluir N₂ hasta después de 30 min de haberse enfriado el horno a temperatura ambiente. Por otra parte, la nitración del acetilacetionato de titanilo fue llevada a cabo de la siguiente manera: al reactor de cuarzo fue cargado con 2 gr de acetilacetionato de titanilo y se le pasó por 15 min un flujo de 500 ml/min NH₃ sin calentar, posteriormente se incrementó la temperatura a 250 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, y se mantuvo por 15 min, para finalmente calentar hasta 900°C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, manteniendo esta temperatura por diferentes tiempos de tratamiento (2, 4 y 6 horas). Una vez culminado el tratamiento, se dejó enfriar las muestras hasta 30 °C bajo el flujo de NH₃, seguidamente se inició la etapa de pasivación con un flujo de 50 ml/min por 2 horas de una mezcla de Ar + 1% de O₂.

El esquema del equipo de nitración es presentado en la figura 11.

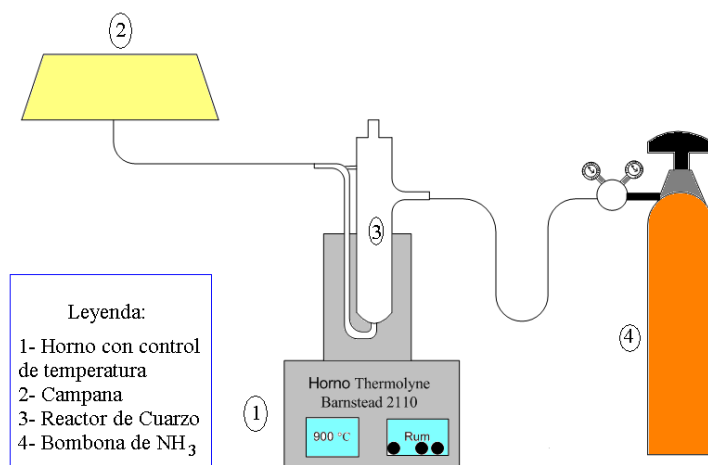


Figura 11. Esquema del equipo nitración de sólidos

3.1.3 Obtención de los Carburos de Titanio. Para la síntesis de estos sólidos se llevaron a cabo tres metodologías. La primera consistió en exponer 1 gr. de TiN a una atmósfera carburante de H₂ y CH₄ en diferentes proporciones, esto se realizó en un reactor de cuarzo dentro de un horno tubular en posición vertical (figura 11), con un flujo de 100 ml/min y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar la temperatura final de 900 °C y calentando a esta temperatura por un lapso entre 2 y 12 horas.

El segundo método empleado fue el carbotérmico, en cual 1,5 gr. de la mezcla mecánica de TiO₂ con carbón activado fue colocado en un horno de forma horizontal, dentro de una caja de grafito bajo atmósfera inerte de Argón a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, hasta alcanzar los 1500 °C manteniéndose por 1½ h en exposición. En la última configuración, el TiO₂ mezclado mecánicamente con carbón activado fue introducido en una canoa de cuarzo con cintas de magnesio en relación 2:1 (figura 12), en el horno tubular en posición horizontal, haciéndoles pasar en dos síntesis diferentes una con corriente de Ar y otra en atmósfera de CH₄, ambos a 100 ml/min a razón de 20 °C/min por 1 hora.

3.2- CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los sólidos preparados mediante los procesos de carburación y nitración fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), área superficial (BET), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). Mediante estas técnicas de análisis se determinaron las fases presentes en las muestras para así verificar si se obtuvieron los catalizadores deseados (DRX), se corroboró la composición de la muestra, así como también se su morfología y porosidad (MEB).

Se midió el área del catalizador por el método de BET, además se reconocieron los grupos funcionales presentes en las muestras mediante FT-IR y por último se obtuvo información sobre la composición atómica de la muestra y también sobre la estructura y el grado de oxidación de los compuestos examinados, para lo cual se empleará XPS.

3.3- EVALUACIÓN CATALÍTICA

Los sólidos sintetizados serán previamente pretratados con una mezcla de CS_2/H_2 para eliminar la capa pasivante y permitir la formación de sulfuros activos antes de realizar la reacción in-situ de HDS del tiofeno.

3.3.1 Pretratamiento con CS_2/H_2 : Se introduce una muestra de 250 mg. en un reactor de Pyrex de lecho fijo, posteriormente se le hace pasar un flujo de H_2 de 100 cc/min a través de un burbujeador con disulfuro de carbono (CS_2) a 0 °C, de manera de transportar la cantidad apropiada de CS_2 para la sulfuración de los sólidos, este tratamiento se realizó 300 °C por 2 horas.

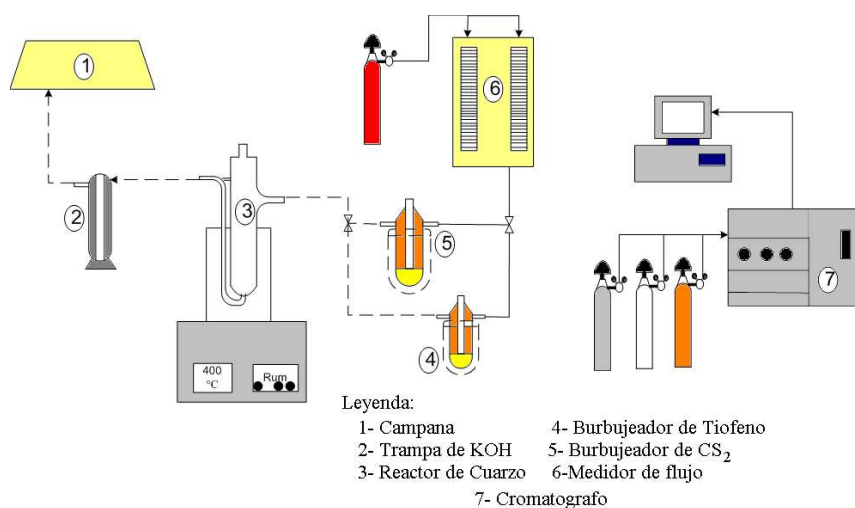


Figura 12. Sistema de reacción de HDS y análisis cromatográfico

3.3.2 Reacción y análisis de HDS del Tiofeno: La reacción de HDS del tiofeno se realizó en condiciones in-situ luego de la sulfuración del catalizador, introduciendo tiofeno (C_4H_4S) mediante un burbujeador con un flujo de H_2 de 100 cc/min a 400 °C. Una vez alcanzada esta temperatura se comienza a inyectar los productos de reacción al cromatógrafo, el cual no está conectado en línea. Para cada inyección se determina la conversión de tiofeno mediante la ecuación 4.

$$\% \text{ Conversión} = \left[\frac{C_o - C_f}{C_o} \right] \times 100 \quad \text{Ec. 4}$$

Donde: C_o = Concentración inicial de tiofeno

C_f = Concentración final de tiofeno

La conversión se determina a partir de los valores de área bajo la curva del pico correspondiente a tiofeno.

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1- CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

4.1.1. Formación de Nitruros de Titanio: Para obtener los nitruros de titanio se emplearon tres precursores acetilacetato de titanilo, Isopropóxido de titanio y óxido de titanio mezclado mecánicamente con carbón activado.

a) Acetilacetato de titanilo ($\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3)_2$):

Para este precursor, se realizaron estudios de caracterización con la finalidad de conocer su comportamiento térmico y composición química. Mediante la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) (figura13) se determinó un doblete alrededor de ~ 1576.8 y 1531.9 cm^{-1} correspondientes a los modos vibracionales $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{O})$, demostrando así que los ligandos acac están enlazados directamente al titanio [25]. Otras bandas asociadas al ligando acetilacetato-titanio son las de la región $1275\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$. Por último, se puede notar una banda de grupo OH entre $3500\text{-}3200$ que evidencia que el precursor se encontraba hidratado.

En la figura14 se muestra la curva del análisis termogravimétrico (TGA) realizado para el acetilacetato de titanilo en atmósfera reductora ($10\% \text{ H}_2$ y $90\% \text{ N}_2$), el cual representa la pérdida de masa en función del aumento de la temperatura. La muestra muestra presenta un solo cambio de peso asociado a una pérdida total de masa de 5 mg a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, evidenciando la descomposición del ligando acetilacetato para así dar lugar a la formación de óxido de titanio TiO_2 [26]. Por otra parte, el área superficial es $163 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que demuestra que la pérdida del ligando acetilacetato origina un óxido de alta área superficial.

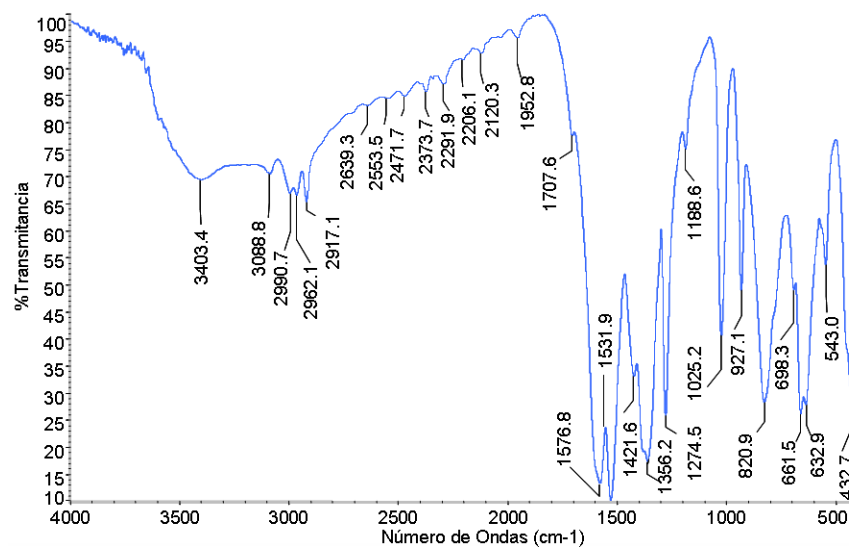


Figura 13. Espectro de acetilacetionato de titanilo

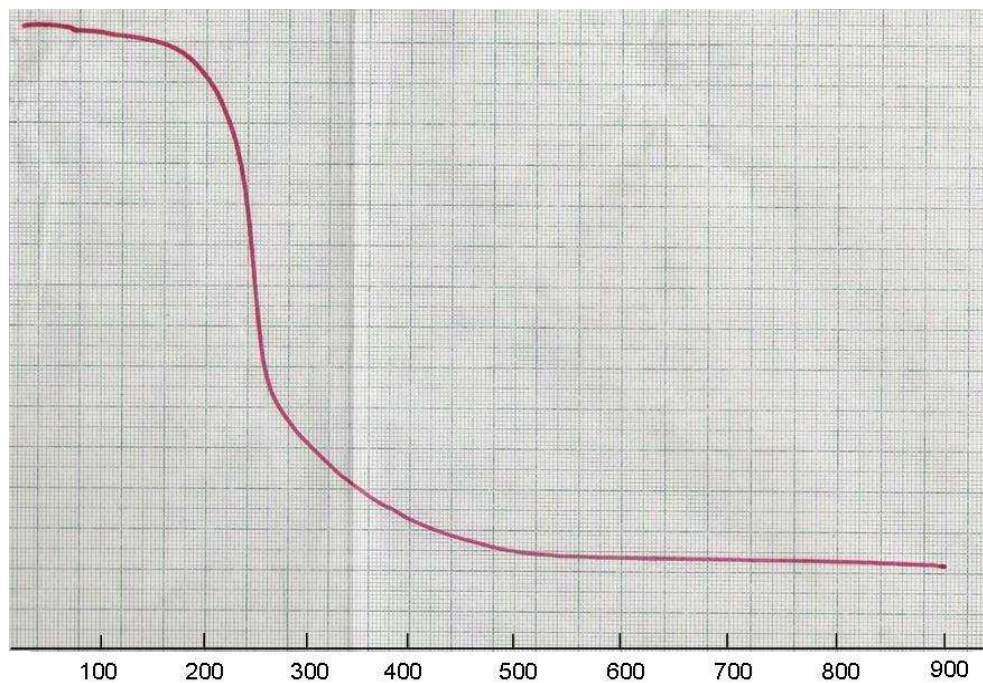


Figura 14. Análisis termogravimétrico del acetilacetionato de titanilo

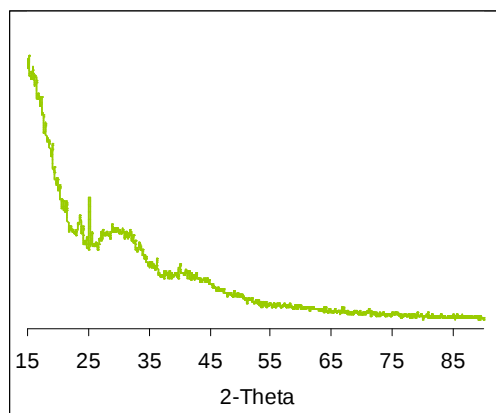


Figura 15. Difractogramas del Acetilacetato de titanilo

En el patrón de difracción de rayos X del Acetilacetato de titanilo (figura15), se puede observar líneas anchas debido a que es un sólido amorfo. Por otra parte, entre 15-20° existe una señal característica del porta muestra donde se realiza este análisis, el cual es fabricado de policarbonato.

En cuanto a la síntesis de los nitruros a partir de este precursor con amoníaco anhídrido para un flujo y temperatura de 500 ml/min y 900°C respectivamente, se puede observar lo siguiente:

- Efecto del tiempo de exposición:

En la figura 16 se indican los resultados de los difratogramas de la síntesis del nitruro de titanio a partir del acetilacetato de titanilo a 2, 4 y 6 horas de exposición con amoníaco anhídrido. Estos resultados muestran que independientemente del tiempo de exposición se observa la formación del TiN como lo demuestran las líneas de difracción $2-\theta = 43,14; 37,16; 62,56; 74,94$. Para un tiempo intermedio de 4 horas de igual manera se obtiene la fase de nitruro de titanio pero con ligeras trazas de óxido, por la cual se puede decir que la temperatura de 6 horas es la óptima en esta síntesis. La menor calidad del difractograma a un tiempo de 6 h se debe a la baja cantidad de muestra empleada en esa medida en particular.

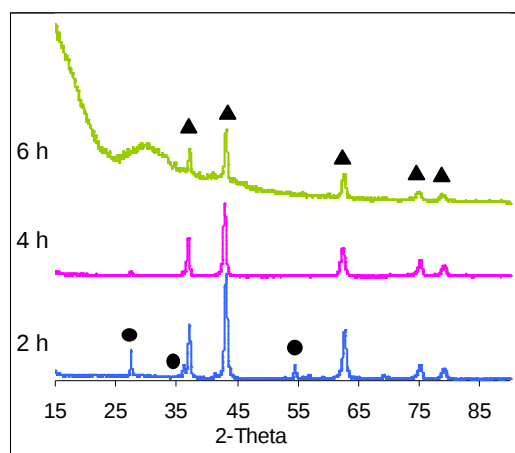


Figura 16. Difractograma de Nitruros de titanio a diferentes flujos con acetilacetonato de titanilo (▲) TiN (●) TiO₂

En la tabla 4 se observó que a medida que el tiempo de exposición de las muestras a la atmósfera nitrante aumenta, el área superficial disminuye. Esto se puede atribuir a la formación de cristales grandes de TiN.

Tabla 4. Áreas Superficiales de los nitruros sintetizados con acetilacetonato

Catalizador	Tiempo (h)	Área Superficial (m ² /g)
TiN-3	2	102
TiN-5	4	86
TiN-6	6	51

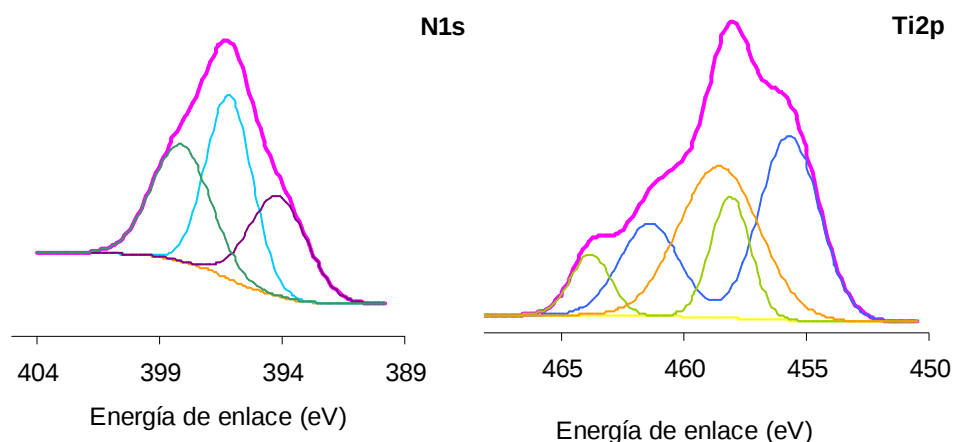


Figura 17. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiN-6)

En la figura 17 se presentan los resultados obtenidos mediante la caracterización superficial de los sólidos por la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), en todos los casos los espectros fueron referenciados a la señal de C1s de $284 \pm 0,2$ eV. En la deconvolución de los espectros realizados se analizó la señal correspondiente a los niveles $Ti2p_{3/2}$ y $Ti2p_{1/2}$, y las de N1s. La presencia de la fase de TiN es confirmada por los picos a 455.7 eV en $Ti2p_{3/2}$ y 396.1 eV para la región N1s. Por otra parte se determinó comparando las intensidades relativas, las proporciones aproximadas en que se encuentran las fases de los compuestos en la superficie, obteniéndose 31% de TiN y 69% de TiO_2 . El mayor porcentaje de óxido en la superficie se puede presumir que se debe al tratamiento de la muestra bajo una atmósfera con oxígeno, a la cual el sólido está expuesto durante el proceso de pasivado. En la figura 18 se puede observar el análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB), en donde se evidencian estructuras amorfas, sobre los cuales se encuentran partículas submicrométricas suspendidas sobre una superficie lisa.

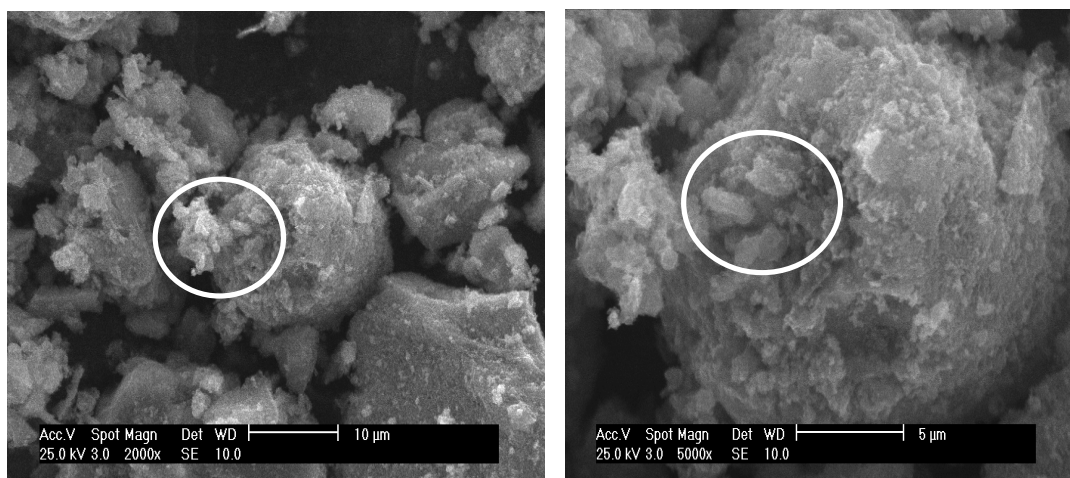


Figura 18. Microscopía Electrónica de Barrido para TiN-6

b) Isopropóxido de titanio, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$.

El isopropóxido de titanio mezclado con carbón activado en suspensión, precipita como óxido de titanio sobre carbón activado por incorporación de etanol, lo que se verificó mediante el análisis de difracción de rayos x. En la figura 19 se observa que este por este método se puede obtener una mezcla de TiO_2 + carbón activado, ya que los difractogramas de la mezcla mecánica de TiO_2 + carbón activado, presentan similares señales a la mezcla isopropóxido + carbón activado.

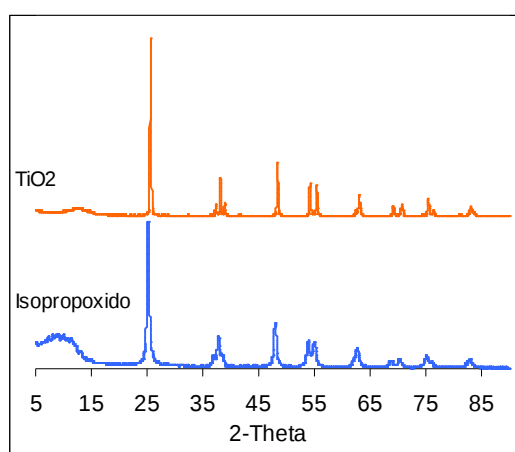


Figura 19. Comparación del difractograma entre la mezcla mecánica de TiO_2 + Carbón activado con el isopropóxido de titanio.

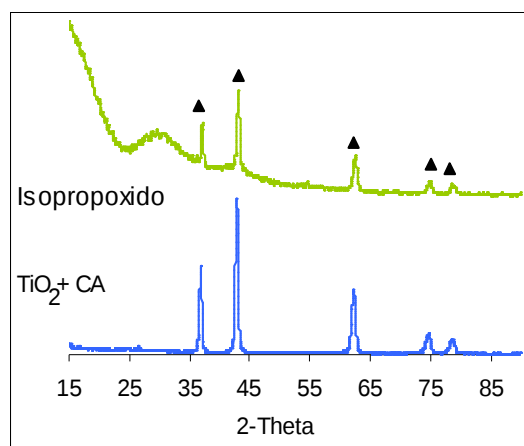


Figura 20. Comparación de nitruros de titanio con diferentes precursores. (▲) TiN

La nitración de la mezcla obtenida con este precursor, se realizó a 900°C y a un flujo de 500 ml/min de NH_3 , obteniéndose la fase de nitruro de titanio como se evidencia en la figura 20. De igual manera se puede observar que entre 15-20° se presenta la señal del porta muestra de policarbonato, debido a la baja cantidad de muestra. Los resultados demuestran que el nitruro obtenido a partir de la mezcla mecánica con carbón activado es más cristalino que el sintetizado a partir de la mezcla con el isopropóxido. En la figura 21 se presentan los espectros de XPS, que evidencian la presencia de la fase nitrada en los niveles $\text{Ti}2p_{3/2}$ con la energía de enlace de 455.1 eV [27] y para $\text{N}1s$ la señal 397.5 eV, corroborándose así los resultados por DRX. En cuanto a las proporciones aproximadas de las fases presentes se tiene un 13% TiN y 87% de TiO_2 .

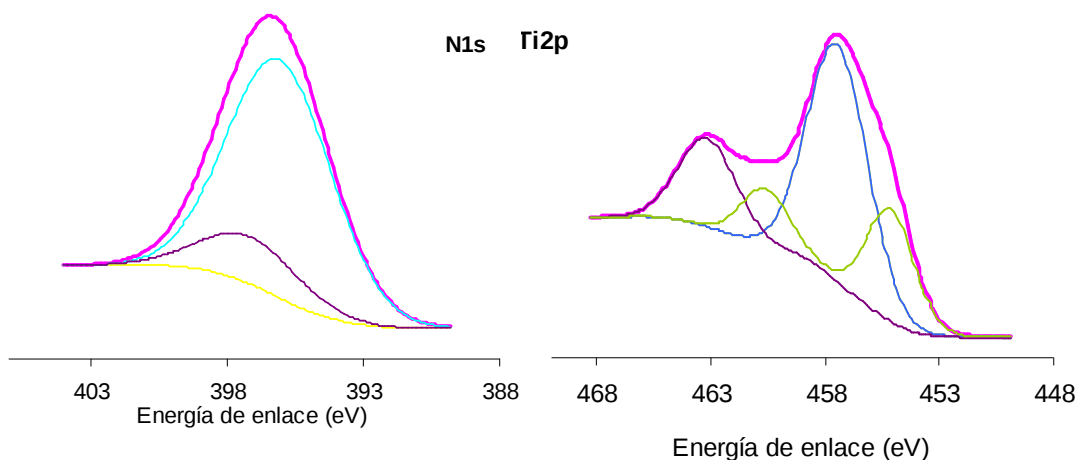


Figura 21. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiN-11)

c) Mezcla mecánica:

La mezcla mecánica empleada para la síntesis de los sólidos fue realizada a partir de óxido de titanio y carbón activado, es por ello que a continuación se presenta un breve estudio de caracterización del TiO_2 , con la finalidad de obtener información sobre este precursor.

En la figura 22 se presenta el espectro del óxido de titanio, donde se puede observar una banda ancha en la región entre $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ que junto con el pico 3300 cm^{-1} es atribuida a los grupos hidroxilos (OH) provenientes de aguas de hidratación y de los modos coordinados simétrico y asimétrico del agua molecular con el catión Ti^{+4} [26]. La banda entre $1700\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones de torsión del agua adsorbida en la superficie del TiO_2 [27], otros picos de las bandas entre $900\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ asociados a la fase anatasa del óxido de titanio.

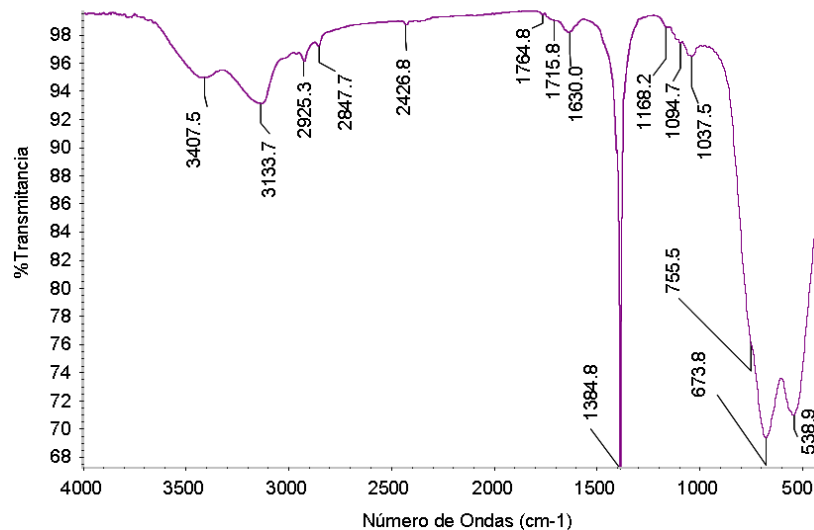


Figura 22. Espectro de óxido de titanio

En la figura 23 se observa el difractograma del óxido de titanio TiO_2 , en la cual se identificó por las señales a $2\theta = 25,686; 37,528; 38,396; 48,791; 54,775$, que la fase correspondiente es anatasa (tarjeta # JCPs 75-1537). En cuanto al área superficial que posee este precursor, es aproximadamente $36 \text{ m}^2/\text{g}$ y es relativamente baja en comparación al óxido obtenido de la descomposición del $\text{Mo}(\text{acac})$.

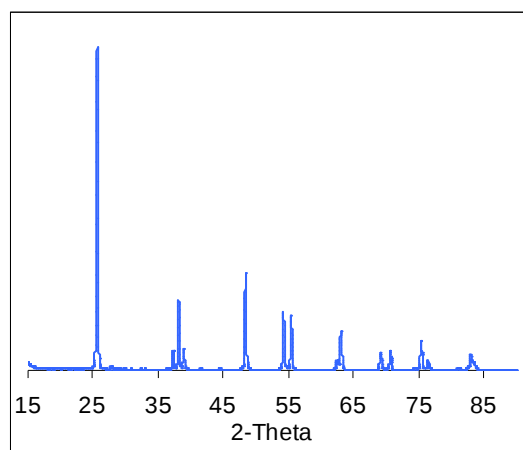


Figura 23. Difractogramas de los precursor TiO_2

Dos efectos fueron estudiados en la síntesis de los nitruros de titanio a partir de este precursor:

- Efecto del tiempo de exposición:

En la figura 24 se reportan los nitruros de titanio (TiN) sintetizados a partir de la mezcla mecánica de TiO_2 con carbón activado en relación 1:3 a diferentes tiempos de exposición, manteniendo la temperatura, flujo de amoníaco anhidro y velocidad de calentamiento a 900 °C, 500 ml/min y 5°C/min, respectivamente. En la figura 24 se puede observar que para 6 horas (TiN-4) y 12 horas (TiN-2) se obtuvo la fase correspondiente a nitrato de titanio puro, mientras que para 2 horas (TiN-1) se obtuvo un sólido amorfo que no se pudo identificar. La fase de nitrato fue identificada por las señales a $2\theta = 42,853; 36,871, 62,246; 74,582; 78,596$, (tarjeta # JCPS 38-1420) determinándose que el tiempo óptimo para llevar a cabo dicha síntesis es de 6 horas.

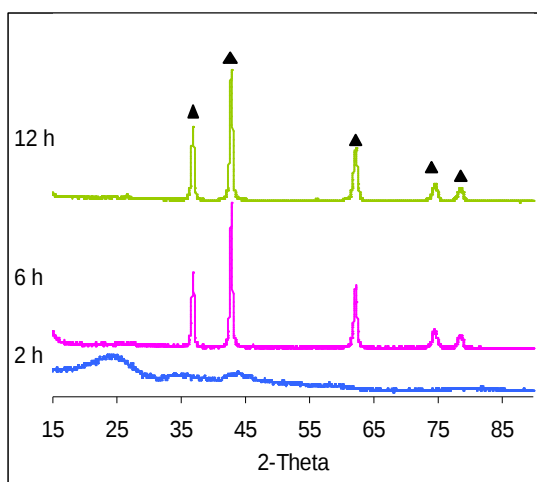


Figura 24. Difractogramas de TiN con la mezcla mecánica de TiO_2 + CA. (▲) TiN

Tabla 5. Áreas Superficiales de los TiN sintetizados a partir de la mezcla de TiO₂+CA.

Catalizador	Tiempo (h)	Área Superficial (m ² /g)
TiN-1	2	195
TiN-2	12	96
TiN-4	6	161

En cuanto al área superficial que presentaron estos sólidos, en la tabla 5 se puede observar que a medida que aumentó el tiempo de tratamiento disminuyó el área superficial, esto se puede atribuir a que el incremento del tiempo de tratamiento produce la formación de cristales mas grandes del sólido.

En las figuras 25 y 26 se presentan los espectros de XPS de los nitruros sintetizados con TiO₂ + CA a 12 horas (TiN-2) y 6 horas (TiN-4), respectivamente. En ellos se pueden observar varios estados de oxidación del titanio, en el primero se evidencia la presencia de óxido de titanio atribuida a Ti⁺⁴ por la energía de enlace 457.5 eV en el espectro de Ti2p_{3/2}, lo que se debe a que la muestra es expuesta a una atmósfera oxidante al ser pasivada. Los picos a 454.9 eV y 455.7 eV en la región Ti2p_{3/2} corresponden a Ti⁺³ y se pueden atribuir a la fase nitrada del titanio TiN. Por otra parte, en el nivel N1s las señales mostradas se encuentran en el rango de 398-400 eV, las cuales son señales típicas atribuidas a fases de los nitruros [27]. Adicionalmente, se estimó calculando la relación de intensidades para esta caracterización, las proporciones de TiO₂ y TiN que están presentes en la superficies de los sólidos, obteniéndose que para ambas muestras TiN-2 y TiN-4 se tiene aproximadamente 31% de TiN y 69 % de TiO₂, este último resultado se presume que es alto debido al proceso de pasivación a la cual esta expuesta la muestra durante la síntesis.

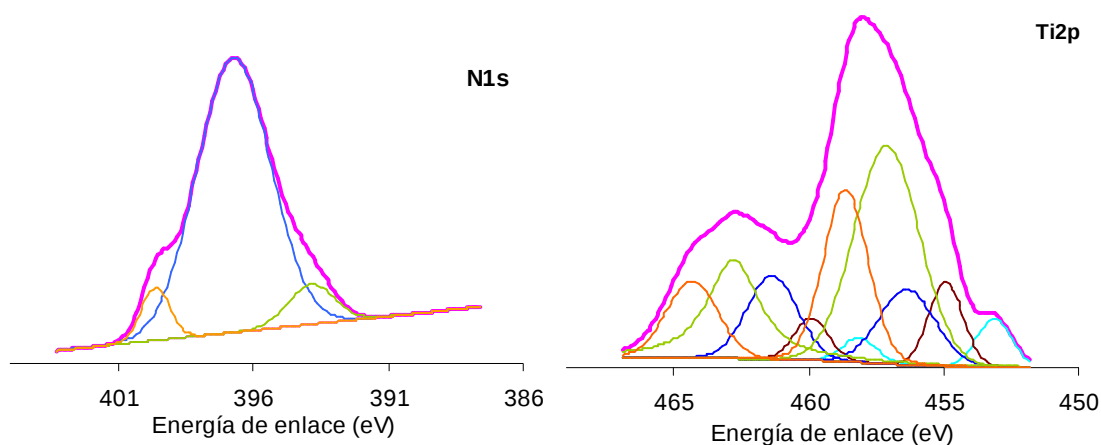


Figura 25. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiN-2)

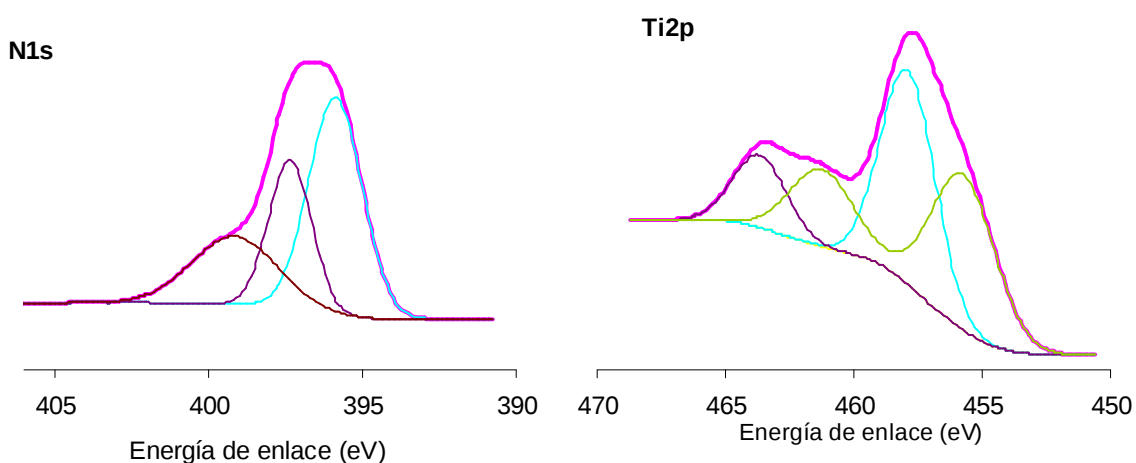


Figura 26. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiN-4)

Para observar la morfología superficial de los sólidos obtenidos, se realizó microscopía electrónica de barrido (MEB). En las figura 27 y 28 se presenta la micrografías de los nitruros de titanio sintetizados, en ellos se evidencian partículas disgregadas de nitruro de titanio así como la presencia de trazas de carbón activado. Estas partículas disgregadas muestran cristalitas isomorfas poliédricos de tamaño submicrométrico que son característicos de estos sólidos.

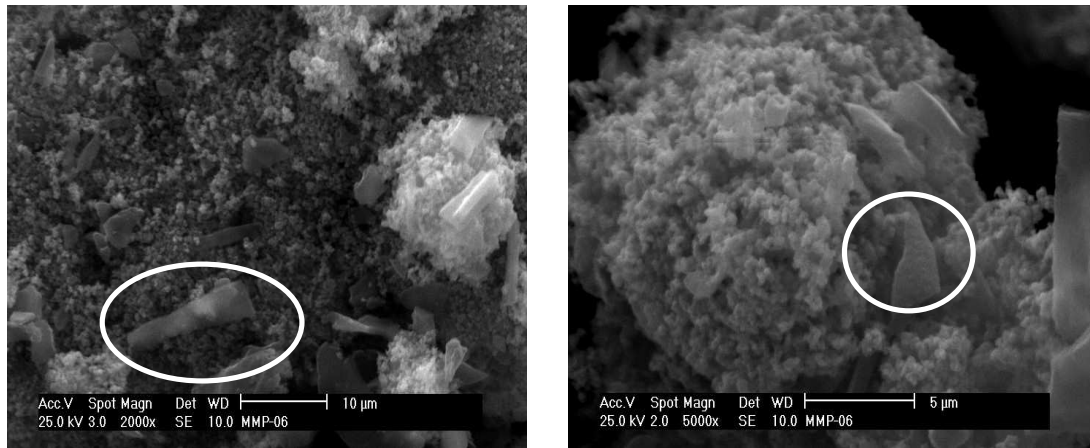


Figura 27. Microscopía Electrónica de Barrido para TiN-2

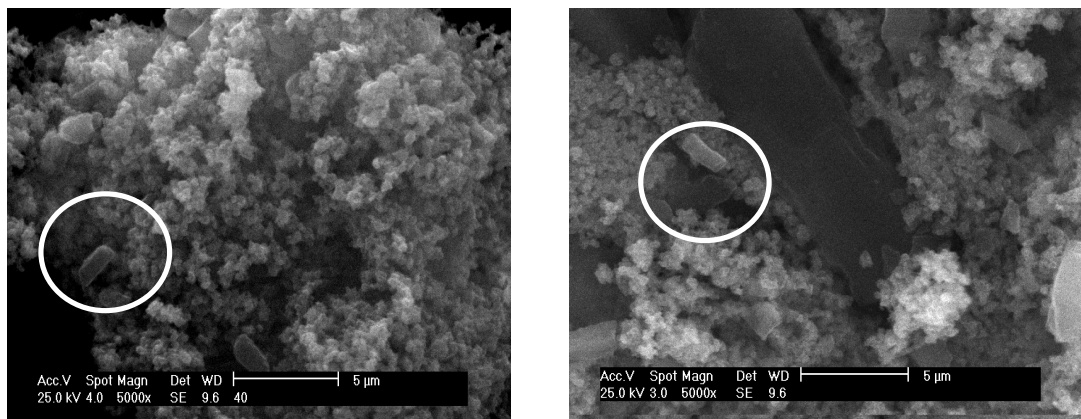


Figura 28. Microscopía Electrónica de Barrido para TiN-4

- Efecto de la temperatura:

Un proceso térmico fue empleado para sintetizar nitruro de titanio, con un sistema de horno en posición horizontal con una caja de grafito conteniendo el catalizador, bajo flujo de argón de 480 ml/min, a 10°C/min por 2 horas de tratamiento, variando la temperatura. En la figura 29(a) se observa que a 900 °C se obtuvo una mezcla de óxidos de igual manera para 1100 °C figura 29(b). Para una temperatura de 1200 °C se obtuvo la fase nitrada pero trazas de TiO_2 , lo que evidencia que para la síntesis del nitruro de titanio el tiempo de tratamiento y temperatura son variables fundamentales. En la nitración del TiO_2 se forman una series de compuestos intermedios que a medida que la reacción tiene lugar evolucionan hacia el TiN. Se ha reportado que a menor tiempo de exposición mayor debe ser la temperatura y viceversa. [30]

Las áreas superficiales medidas para los sólidos obtenidos con el horno en posición horizontal bajo flujo de N_2 son mostrados en la tabla 6. Como puede observarse el área superficial de estos sólidos aumenta a medida que se incrementa la temperatura, si se exceptúa el sólido generado a 900 °C, posiblemente esto se debe a la reorganización de la fase oxidada a medida que se transforma en el nitruro.

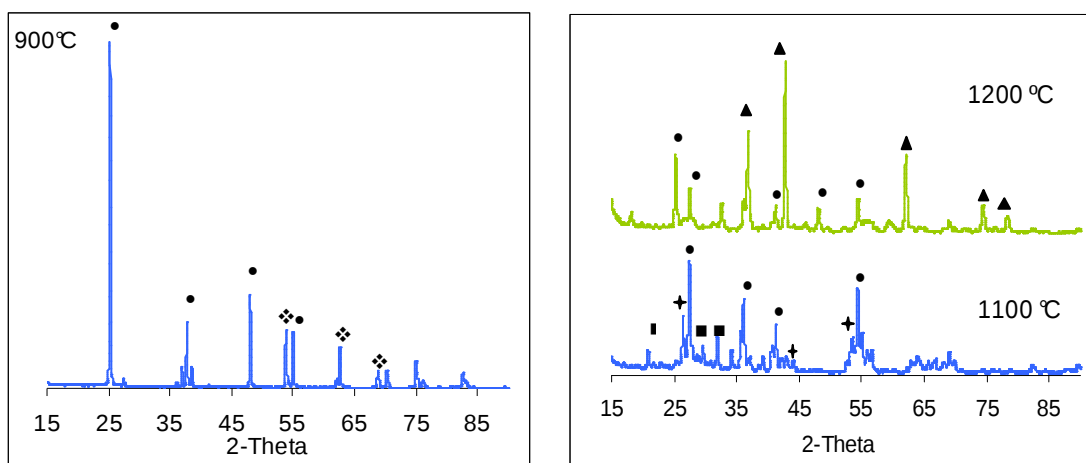


Figura 29. Síntesis de nitruros de titanio.
(●) TiO_2 ; (◆) Ti_2O_3 ; (▲) TiN ; (■) Ti_4O_7 ; (+) Ti_3O_5

Tabla 6. Áreas Superficiales de los TiN sintetizados bajo flujo de N₂

Catalizador	Temperatura (°C)	Área Superficial (m ² /g)
TiN-12	900	195
TiN-13	1100	96
TiN-14	1200	161

En las figuras 30, 31 y 32 se presentan los espectros de XPS para los sólidos realizados a partir de TiO₂ + CA bajo flujo de N₂, (TiN-12, TiN-13 y TiN-14, respectivamente). En ellos se puede observar las energías de enlace entre 529-531 eV en el nivel O1s que puede ser atribuida a los óxidos de titanio TiO₂, Ti₂O₃ y Ti₃O₅ cuya presencia es confirmada por el análisis de DRX. En la región Ti2p_{3/2} en las figura 30 y 31 indican la presencia de óxidos de titanio en la señal 459.1 eV [31] y para la muestra de la figura 32 se presenta la señal 456.1 eV en baja proporción, que corresponde a la señal de TiN en Ti2p_{3/2} y en N1s con el pico 396,9 eV, por la cual se puede decir que en este catalizador hay presencia de TiN con óxidos. Por otra parte la proporción se acerca al 100% de oxido de titanio en la superficie de los sólidos lo que comprueba que esta metodología no es la mas apropiada para la obtención del TiN.

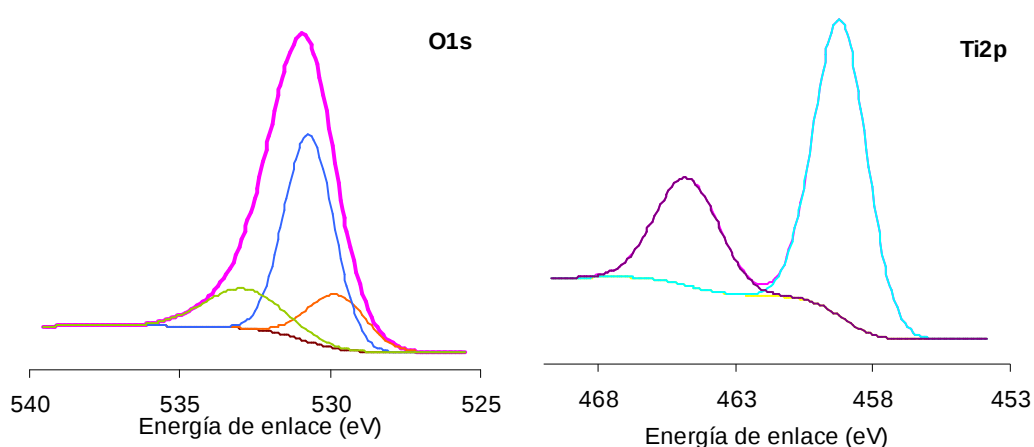


Figura 30. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiN-12)

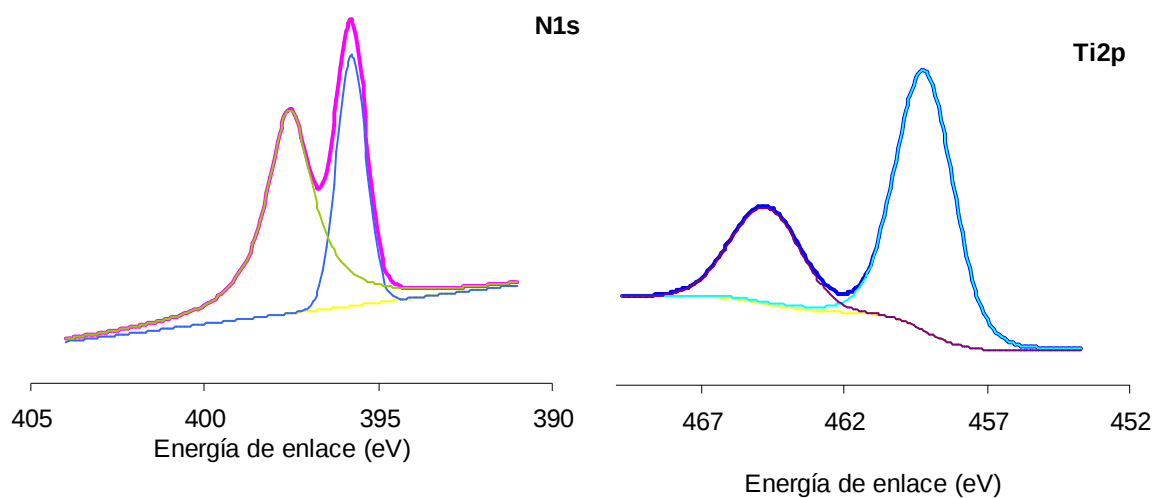


Figura 31. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiN-13)

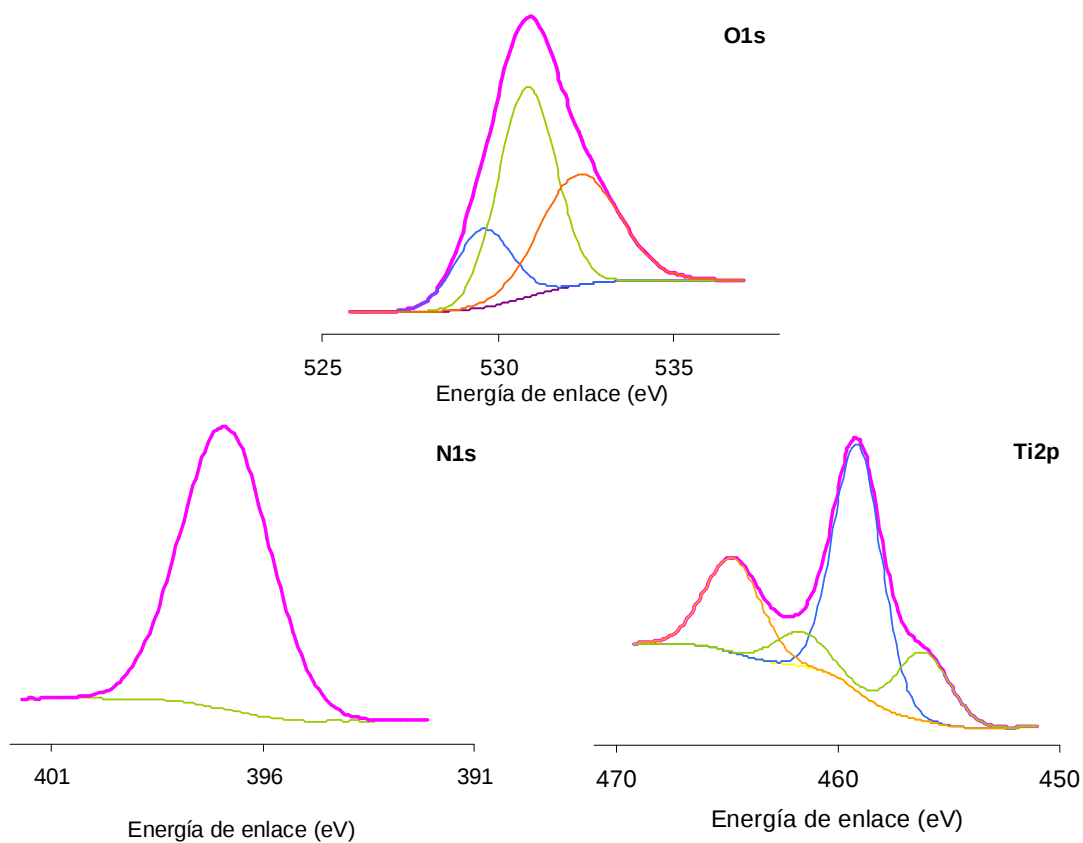


Figura 32. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiN-14)

- Efecto del tiempo de contacto:

Una vez verificada la presencia de nitruro de titanio se procedió a optimizar el flujo de gas de amoníaco anhidro, encontrando que al disminuirlo de 500 ml/min a 300 ml/min se identificaban mediante DRX la presencia de los mismos picos de nitruro de titanio puros sin la necesidad de cambiar las otras variables de operación. figura 33. Por otra parte, este sólido sintetizado a 300 ml/min, presenta una área superficial ligeramente superior a la del nitruro sintetizado bajo las mismas condiciones con un flujo de 500 ml/min, para el primero es de 161 m²/g y el segundo fue de 180 m²/g. Se concluye que un mayor flujo de gas de reacción influye en una ligera disminución del área superficial. Al comparar este estudio con el realizado por Aghababazadeh y colaboradores (2007), se puede destacar que estos investigadores obtuvieron la fase de nitruro de tanio a 1000 °C con un flujo de 500 ml/min, mientras que este trabajo especial de grado se sintetizó a 900 °C con un flujo de 300 ml/min, por la cual se puede decir que se obtuvieron mejores condiciones de operación en la síntesis de nitruro de titanio, partiendo de la mezcla mecánica de óxido de titanio mas carbón activado.

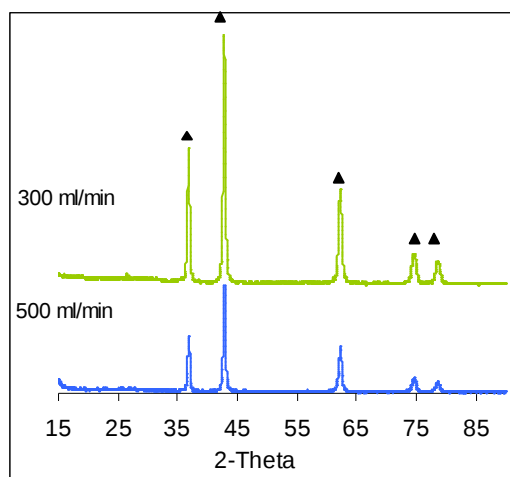


Figura 33. Difractogramas de TiN con TiO₂ + CA. (▲)TiN

4.1.1. Nitruros de Titanio como promotores para la formación de TiC:

a) A partir de Nitruro de Titanio (TiN) como precursor:

La síntesis de los carburos de titanio se llevó a cabo con los distintos nitruros que se obtuvieron en diferentes condiciones y a partir de los diversos precursores.

- sólido: TiN-4

Este nitruro de titanio, que fue obtenido a partir la mezcla mecánica de $\text{TiO}_2 + \text{CA}$ (6 h, 500 ml/min de NH_3 y 5 °C/min), se empleó como precursor para sintetizar carburo de titanio. En la figura 34(a) se presenta la carburación a 900 °C durante 6 horas bajo flujo de 100 ml/min de una mezcla de gases con 20% CH_4 y 80% H_2 a 5 °C/min en la cual no se observaron cambios en la fase nitrada. Posteriormente se redujo con H_2 , durante 12 horas y de igual manera la fase nitrada no presentó cambios. Un tercer intento de síntesis de carburo (TiC-3) a 100 ml/min con una mezcla de gases con 20% CH_4 y 80% a 6 horas y 1,5 °C/min, no presentó de igual manera que los casos anteriores cambio en la fase de TiN, esto se puede observar en el difractograma de la figura 34(b), y una última carburación (TiC-4) donde se varió la composición de la mezcla de gases a 50% CH_4 y 50% H_2 a 6 horas y no se identificaron cambios o presencia de carburos en estos catalizadores figura 34(b).

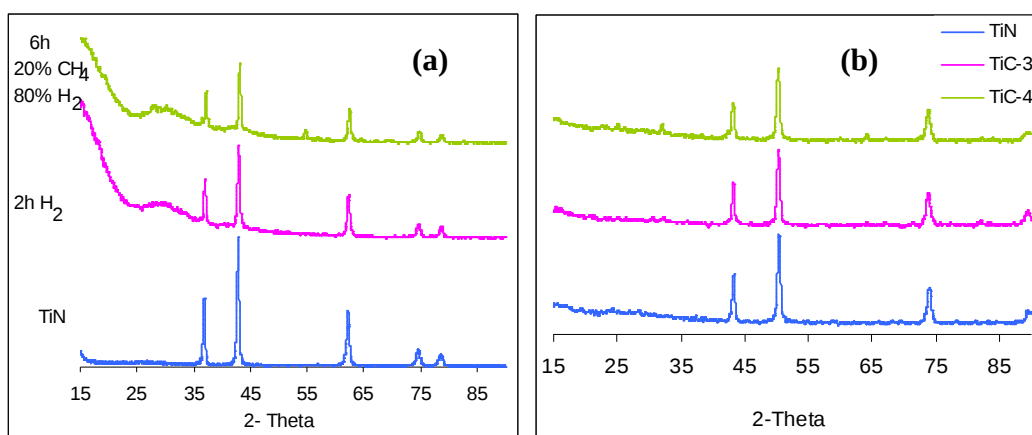


Figura 34. Carburación del TiN a diferentes condiciones

Tabla 7. Áreas superficiales de los productos de la carburación del TiN a diferentes condiciones

Catalizador	Área Superficial (m ² /g)
TiC-1	162
TiC-2	95
TiC-3	206
TiC-4	98

En la tabla 7 se presentan las áreas superficiales medidas para estos sólidos. Se observa que el sólido TiC-3 posee mayor valor de área que el resto de los sólidos. La velocidad de calentamiento para este sólido fue de 1,5 °C/min, la menor, mientras que por ejemplo la muestra TiC-2 se sintetizó a 5 °C/min bajo las mismas condiciones de temperatura, flujo y composición de gases, sugiriendo una relación inversa del área con la velocidad de calentamiento. Por otra parte, se evidencia un efecto de la proporción de H₂ en la mezcla carburante, ya que al disminuir el % de H₂ decrece el área superficial.

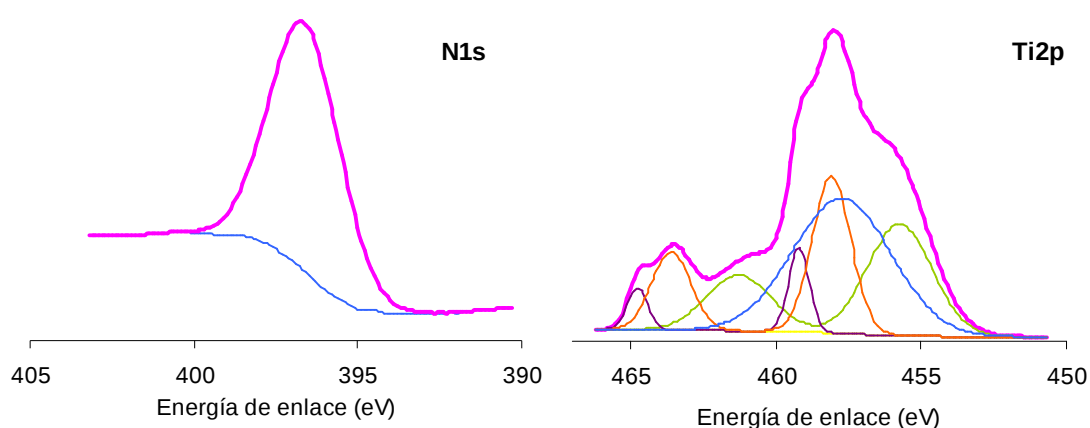


Figura 35. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiC-3)

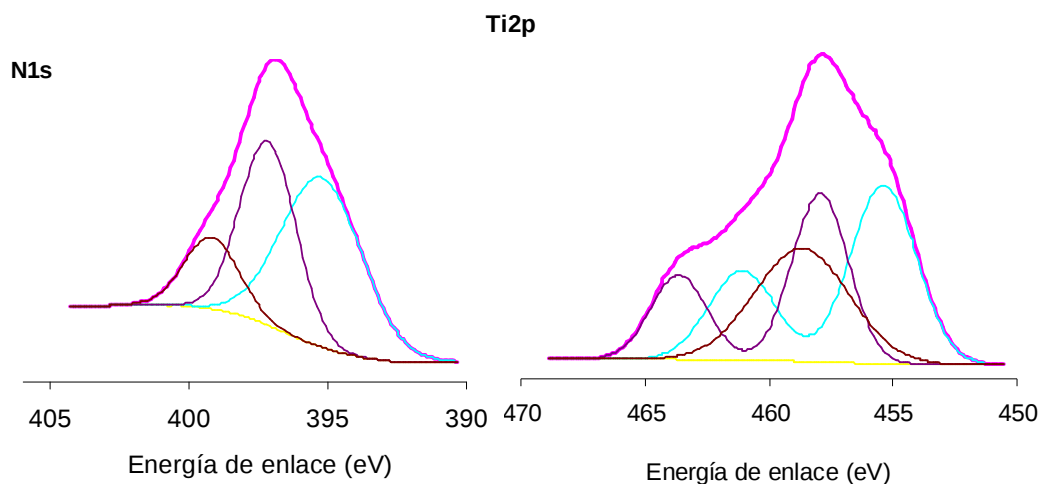


Figura 36. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiC-4)

Los espectros de las figuras 35 y 36 son los sólidos sintetizados TiC-3 y TiC-4 respectivamente. En la primera figura 35 se puede observar que para el nivel N1s la señal 396.6 eV representa la fase de nitruro de titanio al igual para la región Ti2p_{3/2} 455.73 eV, indicando esto que en las carburaciones de los nitruros no se obtuvo la fase deseada ya que no había presencia de la fase carburo a nivel superficial, por consiguiente en los análisis de DRX arrojan los mismos resultados. En la figura 36 de igual manera que la anterior, la fase carburada no se obtuvo ya que el nitruro de titanio está presente tanto a nivel superficial determinando por XPS como por DRX. Adicionalmente se pudo conocer que las proporciones aproximadas en la superficies de estos sólidos es para ambos de 70 % TiO₂ y 30 % TiN, siendo esta la misma proporción obtenida para el precursor de partida TiN-4.

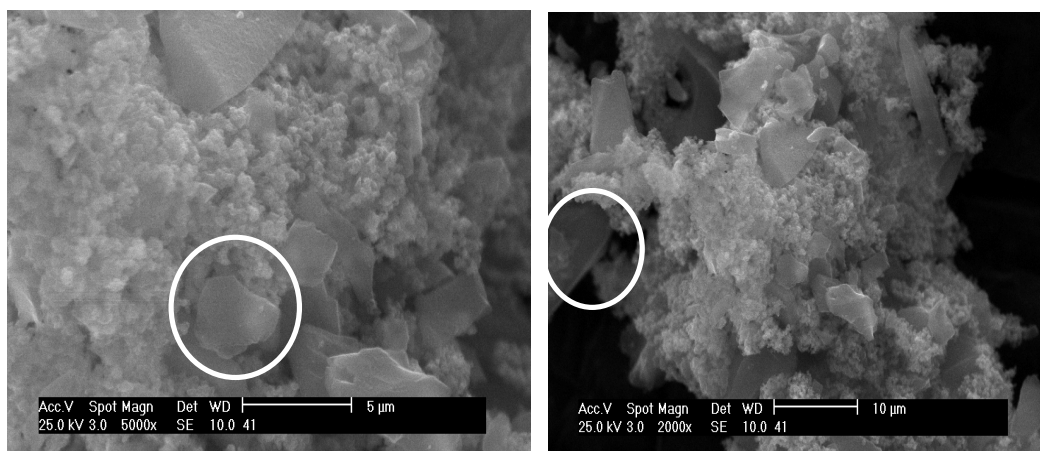


Figura 37. Microscopía Electrónica de Barrido para TiC-3

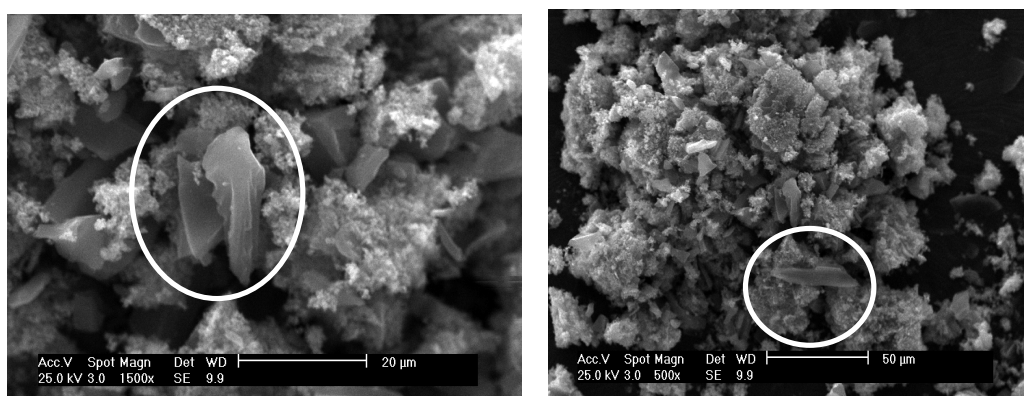


Figura 38. Microscopía Electrónica de Barrido para TiC-4

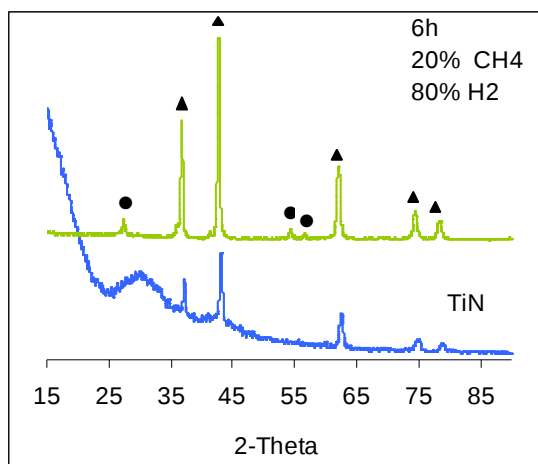


Figura 39. Difractograma de la síntesis de carburo de titanio. (▲) TiN; (●) TiO₂

En las figuras 37 y 38 se observan las micrografías de los carburos sintetizados a partir de TiN-4, sin embargo se demuestra que la fase nitrada no presentó cambios, y no hubo formación de carburo al comparar con las micrografías de los nitruros de titanio ya que presentan la misma microestructura fina con presencia de trazas de carbón activado.

- Sólido: TiN-6

Este nitruro fue sintetizado con el acetilacetato a 6 horas y se empleó como precursor en la síntesis del TiC-8, encontrándose en la figura 39 que las reflexiones presentadas están solo relacionadas con las señales de los nitruros de titanio de acuerdo con la tarjeta JCPS 38-1420, por otra parte los picos de óxido de titanio son identificados por la tarjeta JCPS 84-1284, poniendo en evidencia que estas condiciones de síntesis no son favorables para sintetizar el carburo de titanio

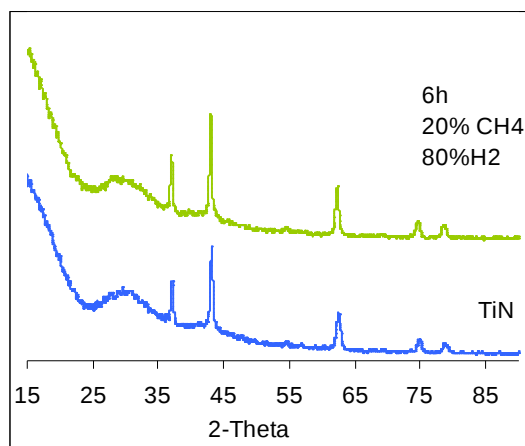


Figura 40. Síntesis de carburo de titanio

- Sólido: TiN-11

En la figura 40 se presenta el difractograma de la muestra obtenida de la síntesis del carburo de titanio a partir del nitruro sintetizado con el isopropóxido de titanio bajo las mismas condiciones de la síntesis mencionada con el acetilacetato. De igual manera, bajo estas condiciones, el nitruro no presentó evidencias de cambio en su fase, su área superficial es de $87 \text{ m}^2/\text{g}$, siendo casi igual a su precursor TiN-11 que es de $86 \text{ m}^2/\text{g}$.

b) Mezcla mecánica $\text{TiO}_2 + \text{CA}$:

La mezcla mecánica empleada para esta síntesis fue la obtenida a partir de $\text{TiO}_2 + \text{CA}$, para ello se empleó de un horno en posición horizontal donde la muestra fue colocada en una canoa de cuarzo en el centro del reactor con unas cintas de magnesio metálico en relación 2:1. En la figura 41 se observa una variedad de picos con óxidos de titanio y magnesio, que demuestran que el magnesio no se removió completamente con el lavado post-síntesis realizado con HCl , sino que se encuentra parcialmente como MgO y además formando un complejo con el titanio del tipo Mg_2TiO_4 , siendo esto último comprobado por los picos de la tarjeta JCPDS 79-0830.

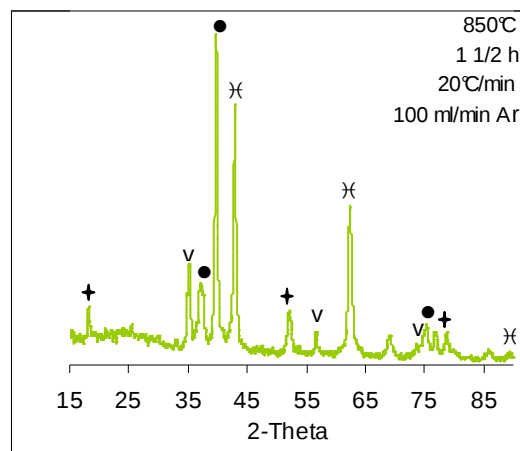


Figura 41. Síntesis de TiC. (•) TiO_2 ; (X) MgO ; (+) Ti_3O_5 ; (v) Mg_2TiO_4

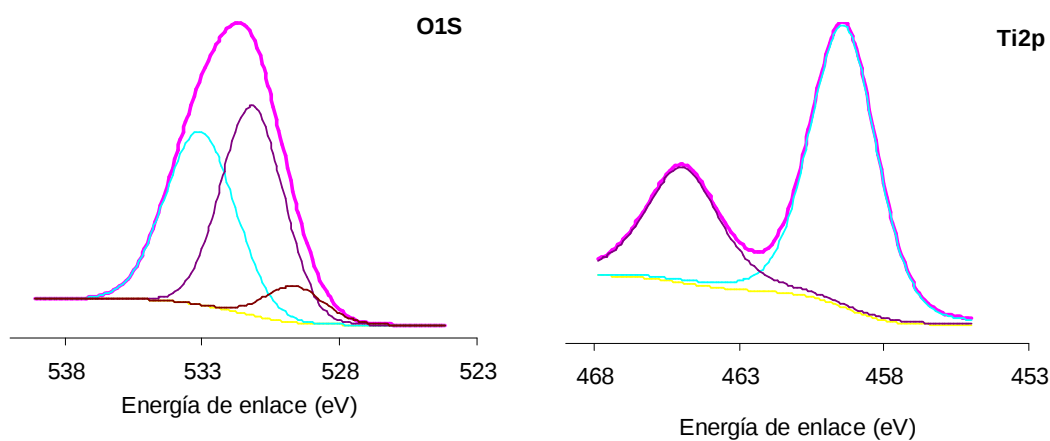


Figura 42. Espectros de XPS para el nitrato de titanio (TiC-12)

El área superficial de este sólido es de $93 \text{ m}^2/\text{g}$, y en cuanto al análisis de XPS en la figura 42 se puede observar que no se obtuvo la fase carburo, sino una serie de óxidos de titanio como el TiO_2 que se encuentra representado por el pico 464.9 eV en el nivel $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$, de igual manera se pudo determinar que en la superficie de este sólido hay únicamente óxido de titanio.

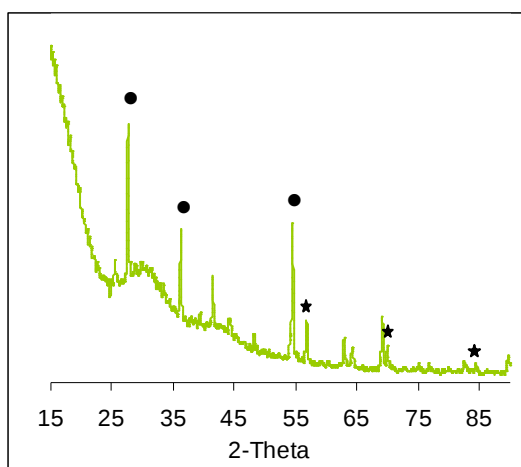


Figura 43. Difractograma de la carburación directa de la mezcla mecánica
(●) TiO_2 ; (★) TiC

Otra síntesis constó en carburar directamente la mezcla mecánica a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 6 horas, bajo flujo de 100 ml/min de una mezcla de gases con $20\%\text{ CH}_4$ y $80\%\text{ H}_2$ a $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Como se puede observar en la figura 43 se logró obtener carburo de titanio, en baja proporción, comprobado mediante la tarjeta JCPS 74-1219, acompañado por picos de óxido de titanio identificados por la tarjeta JCPS 76-1938. El área superficial que presenta este sólido es de $88\text{ m}^2/\text{g}$.

Una última síntesis de carburo de titanio fue realizada con la mezcla mecánica de $\text{TiO}_2 + \text{CA}$ en un horno horizontal dentro de una caja de grafito mediante el método de carboreducción a temperatura programada bajo flujo de 480 ml/min de Ar a razón de $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ hasta alcanzar los $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la figura 44 se muestran las reflexiones del carburo de titanio obtenido en su fase pura (tarjeta JCPS 73-0472) con lo cual se comprueba que bajo un flujo de Ar a altas temperaturas es posible conseguir la fase carburada pura del titanio a partir de la mezcla mecánica $\text{TiO}_2 + \text{carbón activado}$.

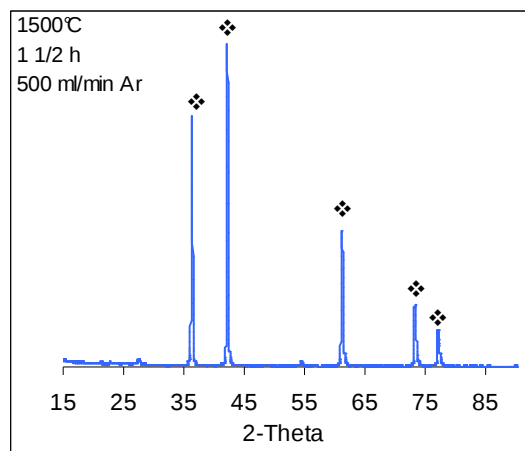


Figura 44. Carboreducción a temperatura programada de la mezcla mecánica TiO_2 +CA. (◆) TiC

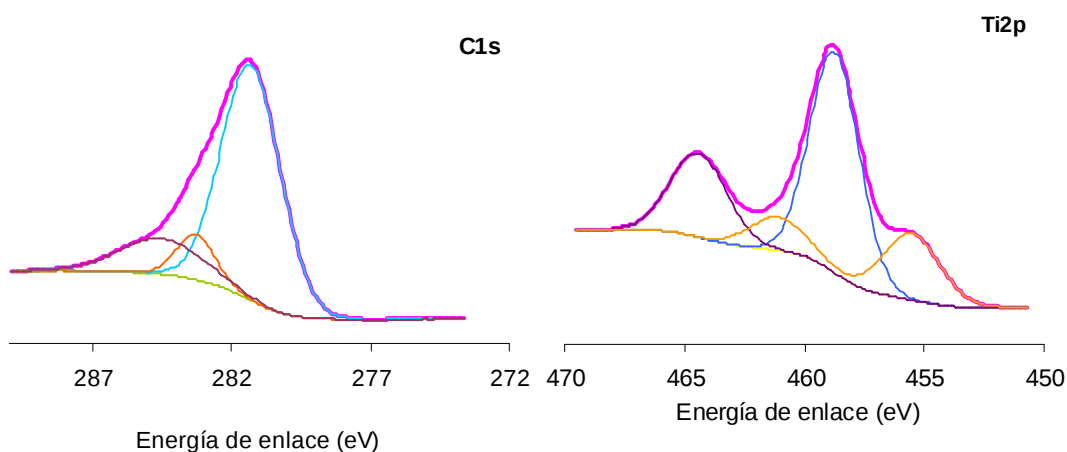


Figura 45. Espectros de XPS para el nitruro de titanio (TiC-10)

En la figura 45 se observan los espectro de XPS donde se confirma que para el nivel C1s las energías de enlace 281.3 eV y 283.3 eV y para $\text{Ti}2p_{3/2}$ el pico 455.5 eV corresponden a la fase de carburo de titanio, adicionalmente se calculó que en la superficie hay aproximadamente 16 % de TiC y 84 % TiO_2 .

c) Óxido de titanio TiO_2 :

Para realizar esta síntesis se utilizó el horno en posición horizontal donde la muestra fue colocada en una canoa de cuarzo en el centro del reactor con unas cintas magnesio metálico en relación 2:1, bajo flujo de CH_4 . En la figura 46 se verifica la presencia de un sólido amorfo ya que los picos del patrón de difracción no se encuentran bien definidos por lo que no se puede decir con certeza cual compuesto esta presente. En cuanto al área superficial presentada por este sólido fue de $98 \text{ m}^2/\text{g}$.

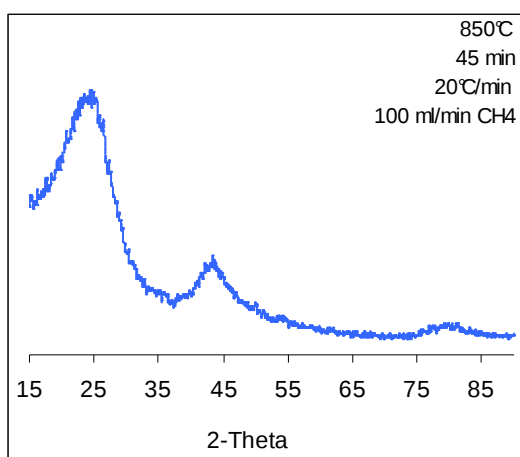


Figura 46. Síntesis de TiC a partir de la carburación del TiO_2

4.2- ACTIVIDAD CATALITICA

En esta parte se reporta la actividad catalítica de los precursores y sólidos sintetizados.

4.2.1. Precursores:

En la figura 47 se presenta la actividad para el óxido de titanio sometido a sulfuración. Se observa que la actividad disminuye a medida que transcurre el tiempo. En cuanto al precursor acetilacetionato de titanilo, no se pudo medir su actividad catalítica, ya que durante la presulfuración con CS_2 la salida del reactor se taponó con un sólido amarillo, presumiblemente azufre elemental, impidiendo el flujo del gas de reacción

4.2.2. Nitruros de titanio:

La medida de la actividad catalítica para los nitruros sintetizados con la mezcla de $\text{TiO}_2 + \text{CA}$ se puede observar en la figura 48, en la cual el nitruro sintetizado a 12 h (TiN-2) presenta un comportamiento estable similar al sintetizado por 6 h (TiN-4), pero con una actividad ligeramente mayor. Una segunda medida de actividad se realizó para el TiN-4 pero en este caso disminuyendo el flujo de H_2 a 60 ml/min, con esto se mejoro un poco la actividad, pero con ligera disminución de la estabilidad.

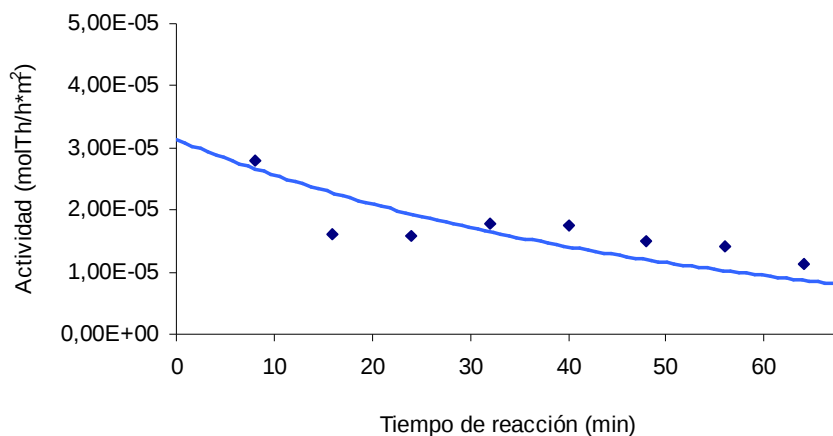


Figura 47. Reacción de HDS para TiO_2

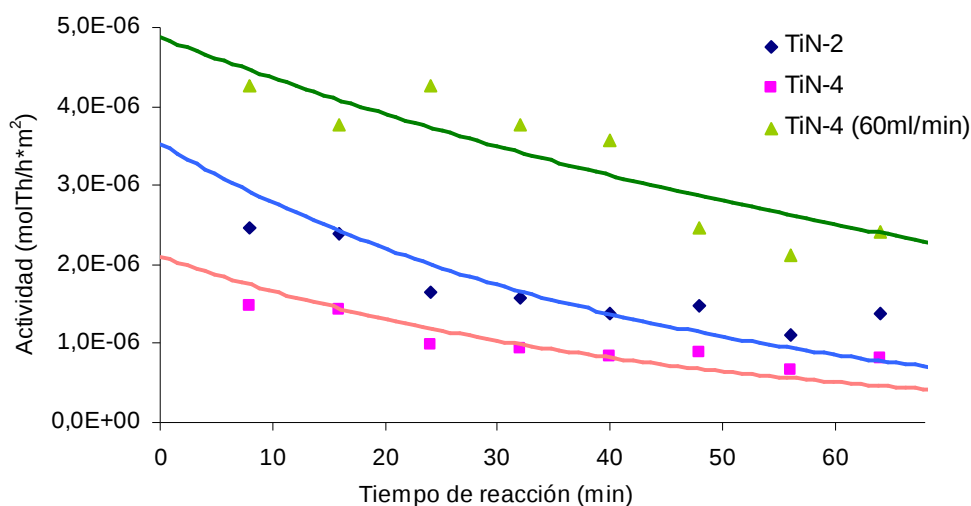


Figura 48. Reacción de HDS para los nitruros obtenidos a partir de $\text{TiO}_2 + \text{CA}$

En la tabla 8 se puede observar las diferentes velocidades iniciales de los nitruros sintetizados con la mezcla de $\text{TiO}_2 + \text{CA}$, conociéndose que el disminuir el flujo de gas de H_2 de 100 ml/min a 60 ml/min para un mismo catalizador, la velocidad inicial aumenta al doble, esto se debe a que el tiempo de residencia es mas alto y en consecuencia el tiempo de contacto se incrementa entre el reactivo y la fase activa del catalizador.

Tabla 8. Velocidades iniciales para HDS

Catalizador	Velocidad inicial (molTh/h*m ²)*10 ⁵
TiN-2	0,553
TiN-4	0,211
TiN-4 (60ml/min)	0,487
TiN-5	0,860
TiN-6	1,54
TiN-11	0,519

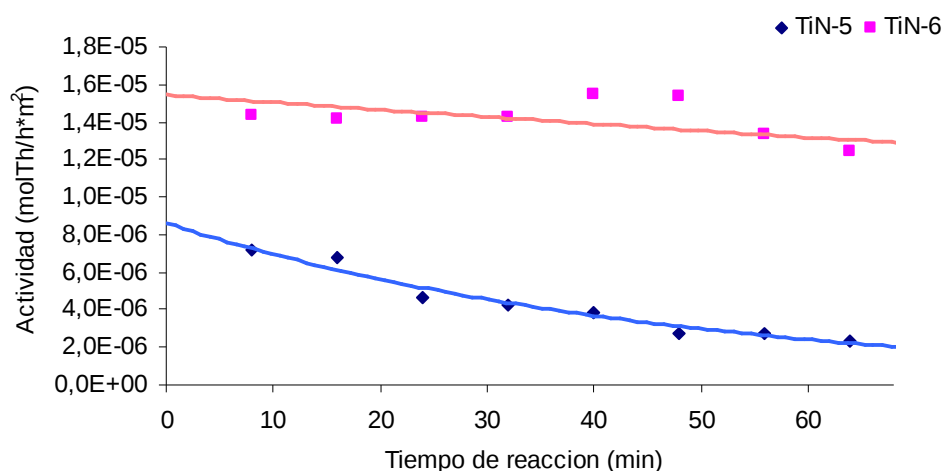


Figura 49. Reacción de HDS para los nitruros obtenidos a partir de acetilacetionato de titanilo

La figura 49 muestra la actividad de los nitruros sintetizados a partir de acetilacetionato de titanilo, en la cual se evidencia que para el sólido obtenido para 6 h (TiN-6) presenta una actividad mayor que el de 4 h. Esto también se puede observar en la tabla 4 donde se aprecia que la velocidad inicial del TiN-6 es mayor que la del TiN-5. En cuanto al nitruro sintetizado con isopropóxido de titanio (TiN-11) en la figura 50 se puede observar que la actividad no es estable y tiende a fluctuar y aumentar a medida que transcurre el tiempo, sin embargo cabe destacar que este nitruro presenta una actividad catalítica y velocidad inicial mayor que el TiN-4 a igualdad de condiciones. Esto puede ser consecuencia de que el primero posee un área superficial ligeramente mayor, de 183 m²/g mientras que el área del TiN-4 es de 161 m²/g.

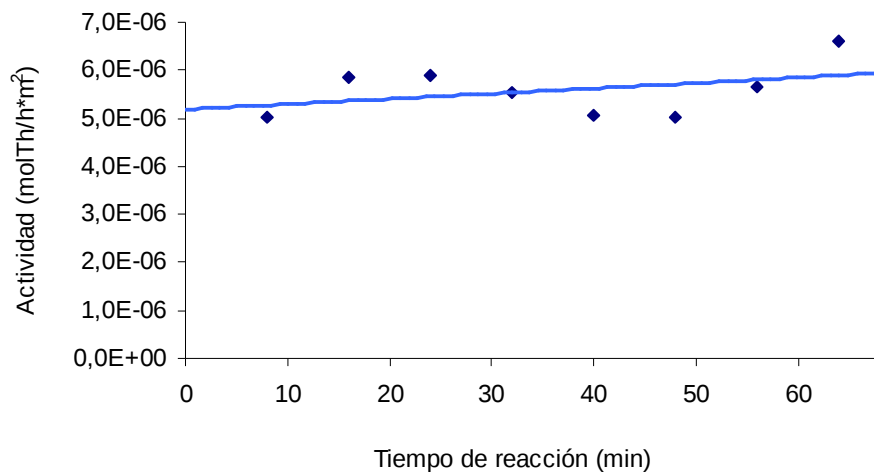


Figura.50 Reacción de HDS para el nitrato obtenido a partir de la mezcla con isopropóxido de titanio (TiN-11)

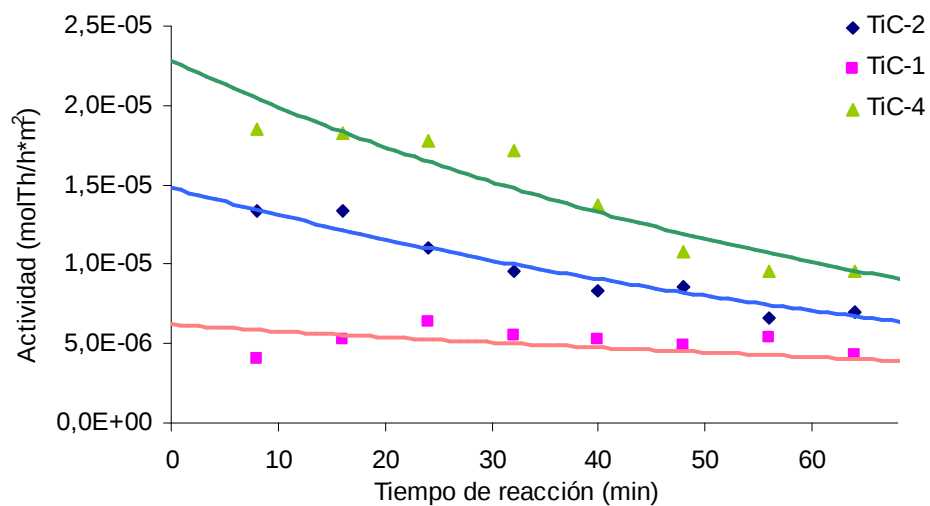


Figura 51. Reacción de HDS para los sólidos carburados a partir de TiN-4

En la figura 51 se presenta la reacción de hidrodesulfuración de los sólidos obtenidos al someter a TiN-4 bajo una atmósfera carburante a diferentes condiciones de operación, en ella se observa que la actividad tiende a disminuir a medida que transcurre el tiempo de tratamiento para las muestras TiC-2 y TiC-4, mientras que para TiC-1 es mayor la estabilidad. En la tabla 9 se puede observar que la velocidad inicial para TiC-4 es mayor que el resto de los sólidos, lo que se puede atribuir a que esta muestra fue sintetizada con la menor relación en H_2 , es decir 50% H_2 y 50% CH_4 . Esto evidencia que la proporción de H_2 en la mezcla carburante tiene influencia sobre las propiedades catalíticas ya que a medida que se incrementa la relación de H_2 disminuye la velocidad inicial, como se observa en la figura 52.

Tabla 9. Velocidades iniciales para HDS

Catalizador	Velocidad inicial (molTh/h*m ²)*10 ⁵
TiC-1	0,619
TiC-2	1,48
TiC-3	0,481
TiC-4	2,28

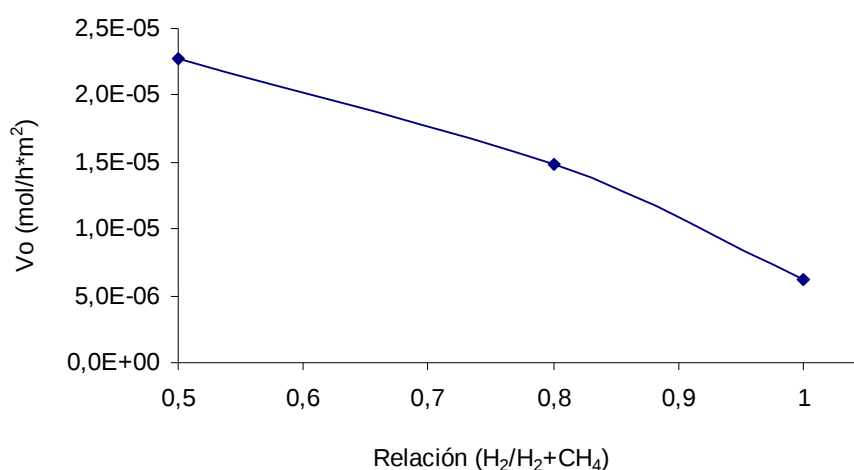


Figura 52. Comparación del efecto de la proporción de H_2 en la mezcla carburante

sobre la velocidad inicial para los sólidos TiC-1,TiC-2,TiC-4

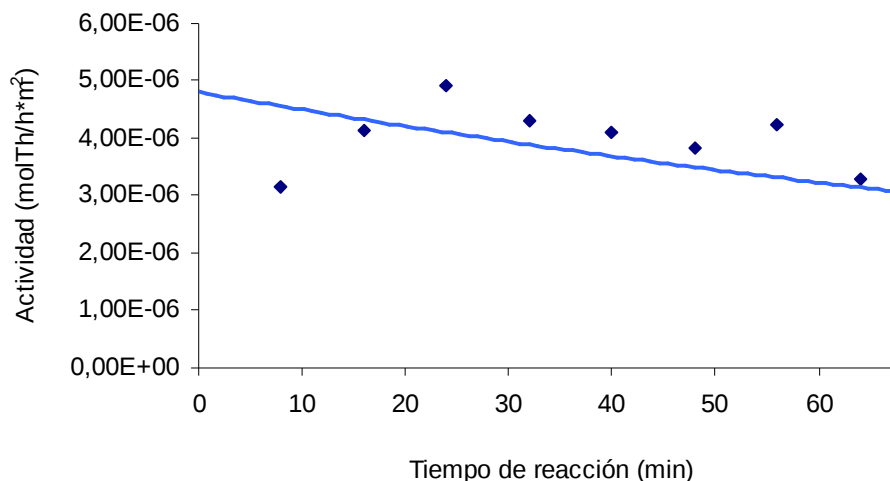


Figura 53. Reacción de HDS para el sólido TiC-3 carburados a partir de TiN-4

En cuanto al sólido TiC-3 la reacción de hidrodesulfuración es mostrada en la figura 53, en la cual se evidencia la inestabilidad del comportamiento catalítico y una velocidad inicial menor en comparación a los sólidos mencionados anteriormente. Esto se puede atribuir a que esta muestra fue obtenida a una velocidad de calentamiento de 1,5 °C/min, mientras que las otras se realizaron a 5 °C/min, trayendo como consecuencia que la fase del precursor de partida que era TiN se organizaran para dar un producto mas cristalino, ocasionando así una menor actividad en la reacción de hidrodesulfuración.

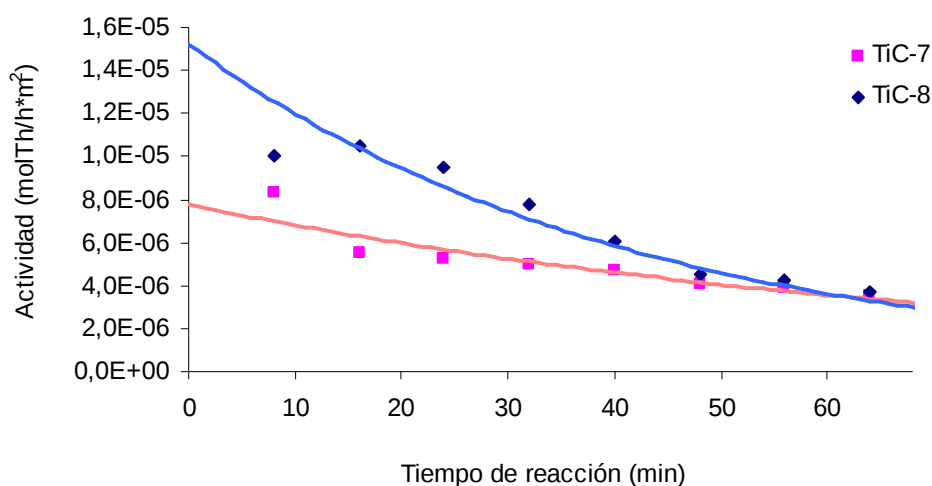


Figura 54. Reacción de HDS de TiC-7 y TiC-8

En la figura 54 se presenta la actividad catalítica para los sólidos TiC-7 y TiC-8, el primero fue sintetizado a partir del nitrato TiN-11 (con isopropóxido) y el segundo con el TiN-6 (acac). Para ambos catalizadores la actividad disminuye a medida que transcurre la reacción de hidrodesulfuración, sin embargo para la muestra TiC-7 el catalizador se desactiva más rápidamente en los primeros 20 minutos, mientras que el TiC-8 evidencia una mayor estabilidad. De igual manera se puede observar que la velocidad inicial del TiC-8 es mayor que la del TiC-7. En este caso parece haber una relación inversa entre el área superficial y la velocidad inicial, ya que para el TiC-7 el área es de 126 m²/g y para TiC-8 es de 90 m²/g.

Tabla 10. Velocidades iniciales para HDS

Catalizador	Velocidad inicial (molTh/h*m ²)*10 ⁵
TiC-7	0,775
TiC-8	1,09
TiC-10	0,701

4.2.3. Carburo de titanio:

Para la muestra de carburo de titanio obtenida por el método de carboreducción a temperatura programada, en la figura 55 se presenta la reacción de hidrodesulfuración, donde se puede observar que la actividad catalítica disminuye a medida que se incrementa el tiempo de reacción, así mismo se evidencia que en los primeros minutos de reacción hay una desactivación brusca del catalizador y aproximadamente a partir de los 50 minutos ésta se hace más estable.

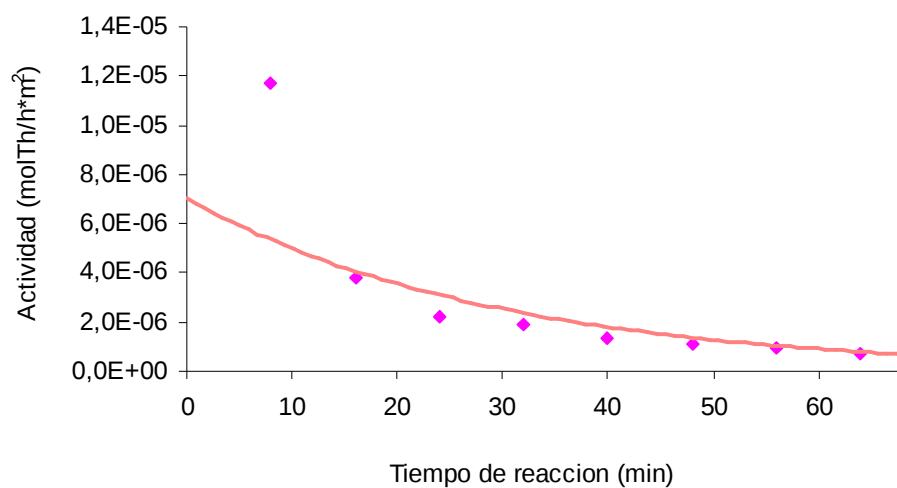


Figura 55. Reacción de HDS de TiC-10

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- Para obtener nitruro de titanio a 900 °C a partir de precursores diferentes, con gas amoníaco anhidro el tiempo de tratamiento óptimo fue de 6 horas.
- La fase de nitruro de titanio no depende del flujo de gas de amoníaco anhídrido, para 6 horas de tratamiento a 900 °C, partiendo de la mezcla mecánica de óxido de titanio mas carbón activado.
- En la síntesis de nitruro de titanio bajo flujo de nitrógeno, la temperatura es una variable que tiene influencia sobre la formación del nitruro, evidenciándose que a medida que aumentó la temperatura se logró obtener el TiN aunque no con 100% de pureza.
- Para sintetizar carburo de titanio no es factible partir del nitruro de titanio a 900 °C, ya que no se logró su obtención a pesar de realizar cambios en algunas variables de operación como velocidad de calentamiento y relación de gases.
- En la metodología para obtener el carburo de titanio, empleando el horno en forma horizontal, no se debe usar magnesio como agente reductor ya que se forma un óxido mixto estable de Mg_2TiO_4 .
- El método de carboreducción a temperatura programada fue exitoso en la síntesis de carburo de titanio a 1500 °C a partir de la mezcla mecánica de oxido de titanio mas carbón activado.
- Los nitruros de titanio son menos activos catalíticamente para la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno que los correspondientes carburos y que el óxido de titanio sulfurado.

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

- Sintetizar el nitruro de titanio a partir de la mezcla mecánica de óxido de titanio mas carbón activado a mayor tiempo de reacción (p. ej., 4 horas) a fin de ver si se obtiene la fase pura de nitruro de titanio.
- Variar el flujo de gas de amoníaco anhidro (p.ej., usar flujos menores que 300 ml/min) en la síntesis de nitruro de titanio con los diferentes precursores.
- En la obtención del carburo de titanio partiendo de nitruro de titanio, emplear una temperatura mayor de 900 °C, por ejemplo a 1500 °C, a fin de verificar si se puede sintetizar el carburo de titanio por este método.
- Promover los nitruros de titanio como elementos, para mejorar su actividad por posibles efectos sinérgicos.
- Sintetizar titania mesoporosa, a fin de determinar si presenta mayor reactividad que la empleada para la mezcla mecánica con carbón activado.
- Probar los nitruros de titanio en fotocátalisis, ya que el oxido de titanio dopado con nitrógeno presenta buena actividad en este tipo de reacción.

CAPITULO VII

REFERENCIAS

1. WHITE, G. & JOHSTON, J. (1992) Carbothermal synthesis of titanium nitride. *Journal of Materials Science*, 27, 4287-4293.
2. CHENG, K. & LIN, C. (1998). Carbothermal reduction and nitridation of titanium dioxide intermediates and products. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31 (5), 804-807.
3. SWIFT, G.A & KOC, R. (1999). Formation studies of TiC from carbon coated TiO₂. *Journal of Materials Science*, 34, 3083-3093.
4. WELHAM N, WILLIAMS J.S (1999). Carbothermic reduction of Ilmenite (FeTiO₃) and Rutile (TiO₂). *Metallurgical and Materials Transaction B*. 30B, 1075-1081.
5. DÍAZ, Y., CABEZAS, M., ARENAS, F., ALBORNOZ, A., BRITO, J.L. (2004). Síntesis y caracterización de TiC y su uso en HDS. Artículo publicado en las actas del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Yucatán, México
6. XIN, F. & YU-JUN, B. (2004). Easy synthesis of TiC nanocrystallite. *Journal of Crystal Growth*, 264, 316-319
7. LIRONG, T. & REDDY, R.G. (2005). Synthesis of titanium carbide nano-powders by thermal plasma. *Scripta Materialia*, 52, 1253-1258.

8. AGHABABAZADEH, MIRHABIBI, RAND, BANIJAMALI, POURASAD, GHAAHARI. (2007). Synthesis and characterization of nanocrystalline titanium nitride powder from rutile and anatasa as precursors. *Surface Science*, 601, 2881-2885.
9. YOUNG, KANG, KIM, (2007). Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO₂. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 719-722.
10. PERRY, R. & GREEN, D. (2001). *Manual del ingeniero químico*. (7^a ed.) (Vol II) España: McGraw Hill.
11. JAMES, T (1992). *Principles of catalyst development*. New York and London: Plenum Press.
12. OTHMER, K. (1966). *Encyclopedia of Chemical Techonology*. (2da ed.) (Vol. 13 y 29, pp 416-417, 814-824) New York: Wiley.
13. RAYNER, G. (2000). *Química Inorgánica*.(2da ed). España: Prentice Hall.
14. SKOOG, HOLLER, NIEMAM. (1994). *Análisis Instrumental*. (4ta ed.). México: Mc Graw Hill.
15. KASKEL, S. & SHLICHTE, K. (2004). Catalytic properties of high surface area titatium nitride materials. *Journal of molecular catalysis A. Chemical*, 208, 291-298.

16. <http://www.rsc.org/ejga/JM/2003/b209685d-ga.gif> - Revisado última vez en Septiembre 2008.
17. KOC, R. (1998). Kinetics and phase evolution during carbothermal synthesis of titanium carbide from ultrafine titania/carbon mixture. *Journal Materials Science*, 33, 1049-1055.
18. <http://www.access.ncsa.uiuc.edu> – Revisado última vez en Septiembre 2008.
19. CHEN, J. (1996). Carbide and nitride overlayers on early transition metal surface preparation, characterization and reactivities. *Chemical Reviews*, 96, 1477.
20. <http://www.research.ibm.com/journal/rd/433/campb3.jpg> - Revisado última vez en Septiembre 2008.
21. CHRISTEN, H. (1977). *Fundamentos de la Química Inorgánica*. España: Reverte.
22. JOSHI, K. (2007). Electronic structure and momentum density distribution of titanium dioxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 440, 51-56.
23. <http://www.chemblink.com/products/3087-37-4.htm> - Revisado última vez en Octubre 2008.

24. CLAUSEN, B; TOPSOE, H. y MASSOTH, F.E. (1996) “Hydrotreating Catalysis”, en “Catalysis Science and Technology”. (vol 11). Editores J. Anderson y M. Boudart. New York: Springer-Verlag.

25. WANG, SALMONES, NAVA, CASTILLO, MORÁN-PINEDA, ROJAS. (2004). Studies of sol–gel TiO₂ and Pt/TiO₂ catalysts for NO reduction by CO in an oxygen-rich condition. *Applied Surface Science*, 230, 94-105.

26. WOO LEE & SUNG LEE. (2006). Formation of TiO₂ Hollow Nanoparticles via Gas Phase Synthesis using Titanium Oxide Acetylacetonate as a Precursor. *Journal of Ceramic Society of Japan*, 114, 923-928.

27. DRYGA, CZOSNEK, PAINE, JANIK. (2006). Two-Stage Aerosol Synthesis of Titanium Nitride TiN and Titanium Oxynitride TiO_xN_y Nanopowders of Spherical Particle Morphology. *Chemistry of Materials*, 18, 3122-3129.

28. YAN, XUEFENG, FUMIN, SIYANG, JUN, YINONG, QIJIE. (2005). Synthesis of Ti-containing MCM41 using Ti(SO₄)₂ as Ti. *Materials Letters*, 59, 3099 – 3101

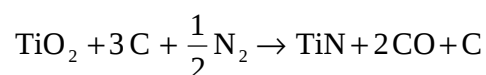
29. DVORANOVÁ, BREZOVÁ, MILAN, MOUNIR. (2002) Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 91–105.

30. YU, C.K. & LIN, C.I.(1998). Carbothermal Reduction and Nitridation of Titanium Dioxide —Intermediates and Products. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31, 5, 804-807.
31. RAIC, M & EPURESCU G. (2007). Preparation and characterization of titanium oxy-nitride thin Films. *Applied Surface Science*, 253, 8210-8214.

APÉNDICES.

APENDICE N° 1

Cálculos para realizar la mezcla mecánica con TiO_2 + CA



- Si se quiere 5 gr de TiN

$$\text{Moles de TiN} = 5 \text{ gr de TiN} \times \frac{1 \text{ mol}}{61,88 \text{ gr}} = 0,0808 \text{ moles}$$

$$\text{Masa de TiO}_2 = 0,0808 \text{ moles TiN} \times \frac{1 \text{ mol TiO}_2}{1 \text{ mol TiN}} \times \frac{79,88 \text{ gr TiO}_2}{1 \text{ mol TiO}_2} = 6,45 \text{ gr}$$

$$\text{Masa de Carbón activado} = 0,0808 \text{ mol TiN} \times \frac{3 \text{ mol C}}{1 \text{ mol TiN}} \times \frac{12 \text{ gr C}}{1 \text{ mol C}} = 2,90 \text{ gr}$$

APENDICE N° 2

Actividad de los catalizadores en la Hidrodesulfuración de Tiofeno

1. De la ecuación de gas ideal se despeja la concentración:

$$C = \frac{P(\text{atm})}{R \left(\frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) T(\text{K})}$$

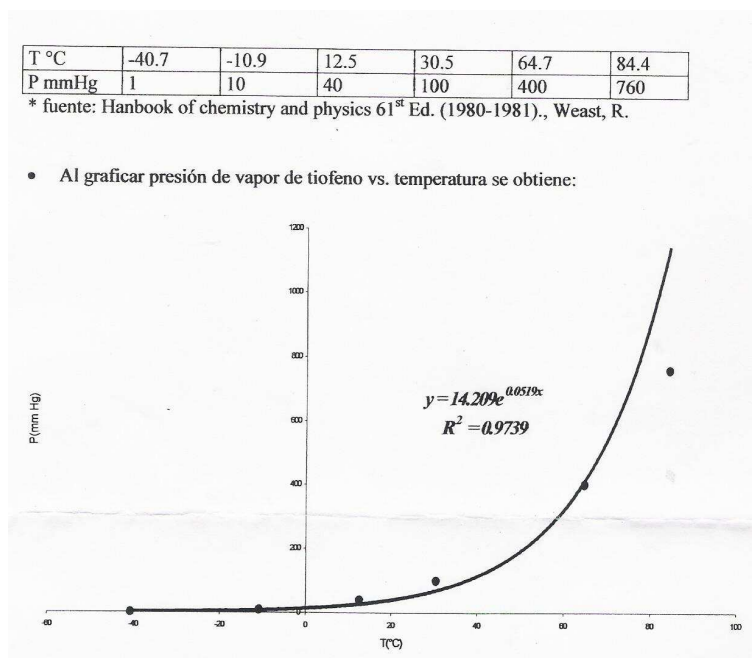
donde: C= concentración de Tiofeno

R= constante de gas universal

T= temperatura del Tiofeno (°C)

P= presión de vapor del Tiofeno @ 0°C

2. Para encontrar la presión de vapor del Tiofeno a 0°C se emplea la siguiente grafica:



$$P^V = 14,201 \text{ mmHg} = 0,0187 \text{ atm}$$

Una vez encontrada la P^v del Tiofeno se determina la concentración:

$$C = \frac{0,0187 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} * 273\text{K}} = 8,35 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 8,35 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{ml}}$$

3. Cálculo del flujo de Tiofeno

$$F_i = C \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) * F_T \left(\frac{\text{ml}}{\text{min}} \right)$$

Donde: F_i = flujo de tiofeno

F_T = flujo total (100 ml/min)

C = concentración de Tiofeno

$$F_i = 8,35 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{ml}} * 100 \frac{\text{ml}}{\text{min}} * 1 \frac{\text{min}}{60 \text{seg}} = 2,319 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{seg}}$$

4. Actividad catalítica.

La actividad para la reacción de hidrodesulfuración de Tiofeno se expresa de la siguiente manera:

$$v = \frac{\% \text{ conversión} * F_i}{\text{masa cat (g)} * \text{area específica} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right)}$$

Para el catalizador TiN-6 por ejemplo, alcanzo una conversión del 6% aproximadamente, por lo que se tiene una actividad de:

$$v = \frac{6 * 2,319 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{seg}}}{0,250 \text{g} * 86 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}} = 6,471 \times 10^{-9} \frac{\text{molTh}}{\text{m}^2 * \text{g}}$$

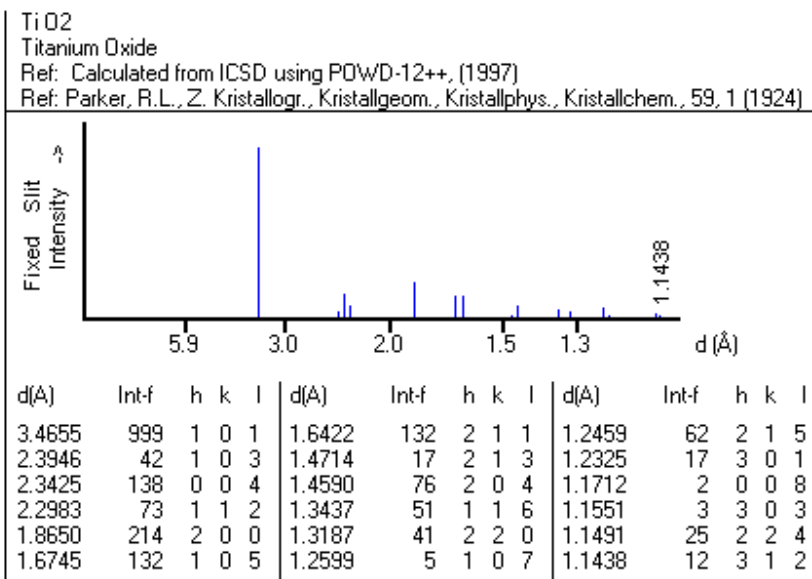
APENDICE Nº 3

Tarjetas de los patrones de difracción

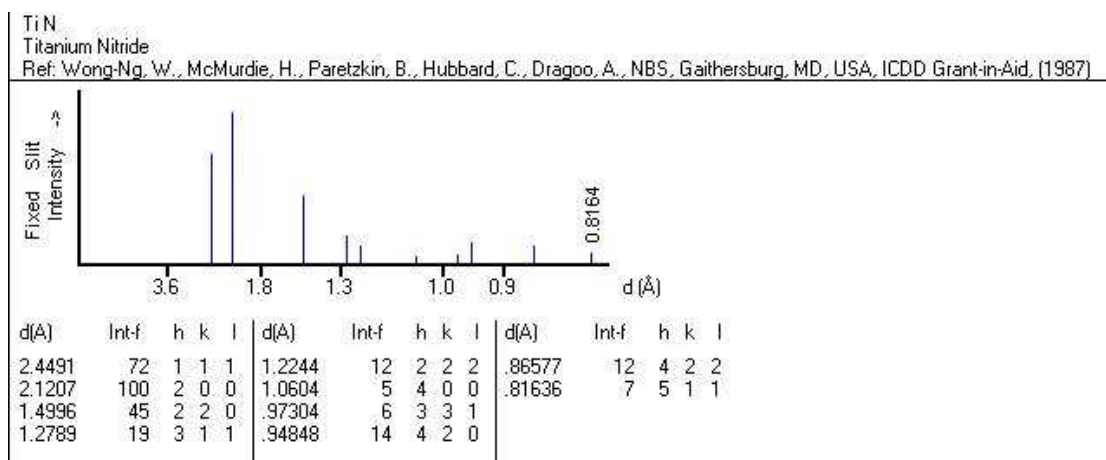
Las tarjetas de los patrones de difracción, que se presentan a continuación son las publicados en la base de datos de la Powder Difracción File of the Internacional Center for Difracción Data.

Ficha JCPS 75-1537

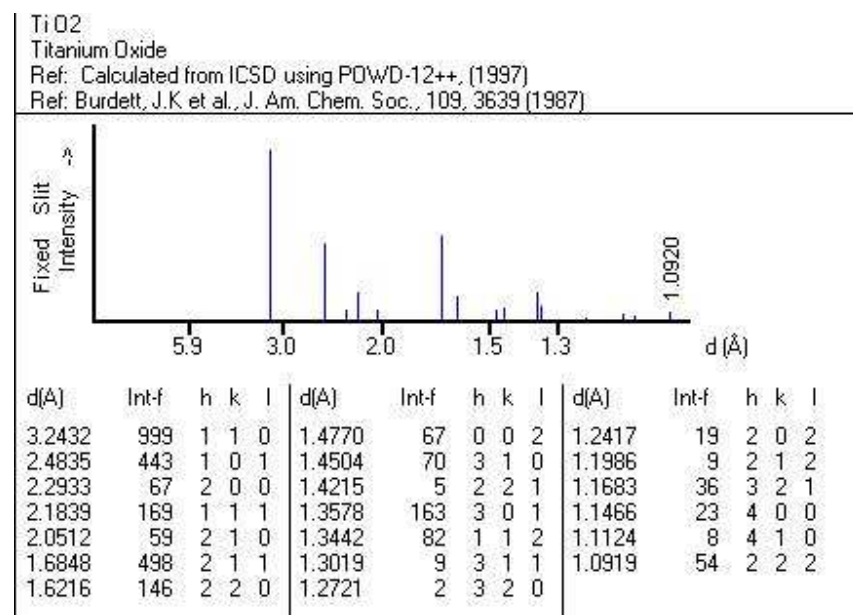
TiO₂ en la fase Rutilo



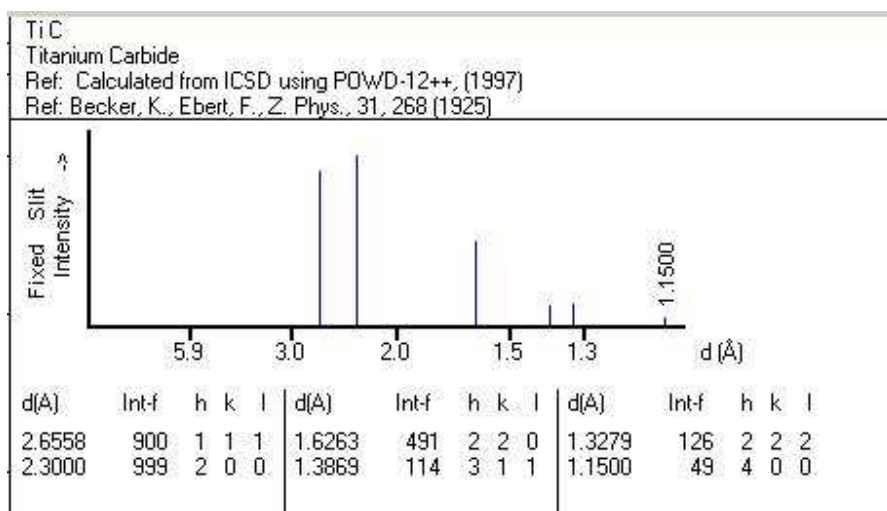
Ficha JCPS 38-1420



Ficha JCPS 84-1284

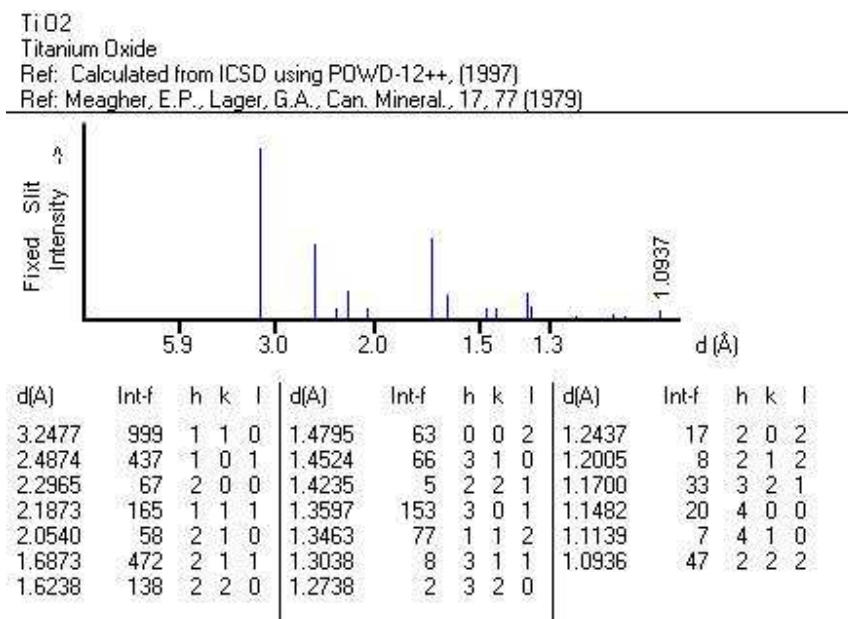


Ficha JCPS 74-1219



Ficha JCPS 76-1938

TiO₂ en la fase Rutilo



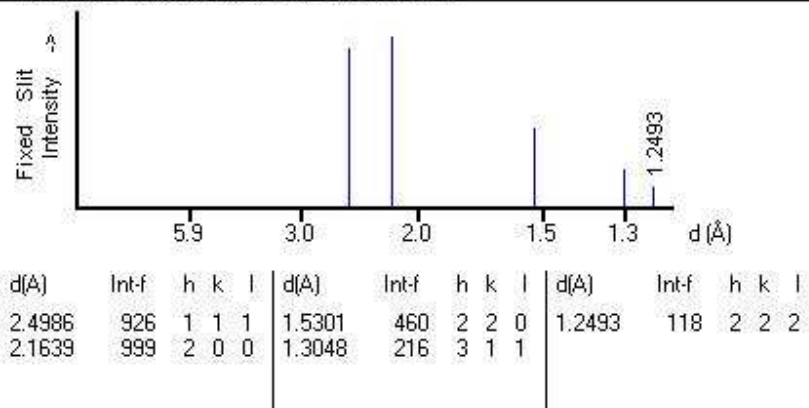
Ficha JCPS 73-0472

TiC

Titanium Carbide

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Metcalfe, A.E., J. Inst. Met., 73, 591 (1947)



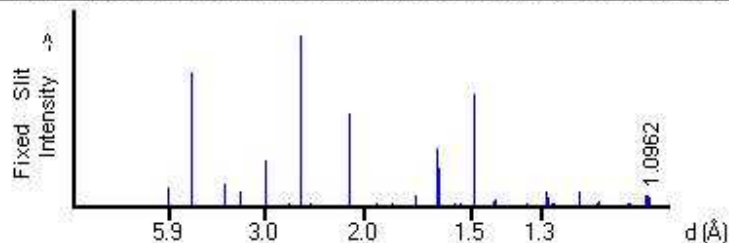
Ficha JCPS 79-0830

Mg₂TiO₄

Magnesium Titanium Oxide

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

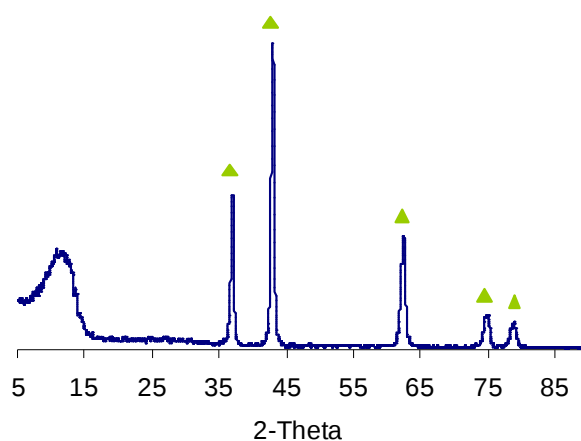
Ref: Wechsler, B.A., von Dreele, R.B., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 45, 542 (1989)



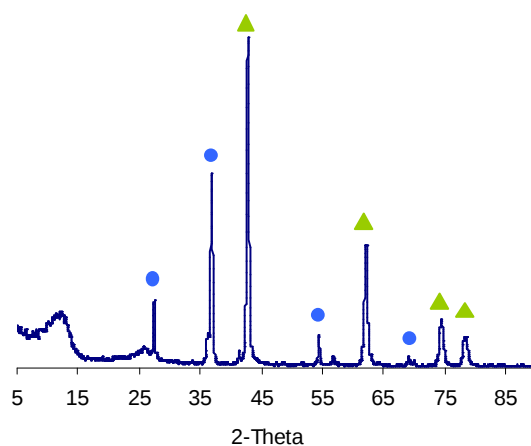
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
5.9748	109	1	0	0	1.6528	6	2	1	4	1.2853	50	3	0	5
4.8715	779	1	0	1	1.6258	336	3	2	1	1.2733	22	4	2	2
4.2248	2	1	1	0	1.6197	221	1	0	5	1.2694	18	2	0	6
3.7755	135	1	1	1	1.5670	3	3	1	3	1.2566	8	3	1	5
3.4398	84	1	0	2	1.5633	15	1	1	5	1.2417	1	2	1	6
2.9810	269	2	0	0	1.5418	21	3	2	2	1.2178	82	4	0	4
2.9810	269	1	1	2	1.4937	305	4	0	0	1.2061	4	4	2	3
2.8152	8	2	0	1	1.4905	657	2	2	4	1.1949	2	5	0	0
2.6720	18	2	1	0	1.4707	3	4	0	1	1.1933	1	4	1	4
2.5466	999	2	1	1	1.4661	2	2	0	5	1.1830	14	5	0	1
2.5388	974	1	0	3	1.4491	2	4	1	0	1.1807	25	3	2	5
2.4357	21	2	0	2	1.4462	3	3	0	4	1.1783	12	1	0	7
2.3366	8	1	1	3	1.4280	29	4	1	1	1.1717	1	5	1	0
2.2555	7	2	1	2	1.4266	31	3	2	3	1.1702	1	3	3	4
2.1124	538	2	2	0	1.4239	35	2	1	5	1.1683	1	2	2	6
2.1035	325	0	0	4	1.4082	1	3	3	0	1.1605	3	5	1	1
2.0447	3	2	0	3	1.4082	1	4	0	2	1.1494	5	5	0	2
1.9916	2	3	0	0	1.4056	1	3	1	4	1.1466	3	3	0	6
1.9841	4	1	0	4	1.3889	6	3	3	1	1.1287	14	5	1	2
1.9345	15	2	1	3	1.3701	5	4	1	2	1.1277	14	4	2	4
1.8894	1	3	1	0	1.3652	4	1	0	6	1.1260	19	3	1	6
1.8894	1	2	2	2	1.3360	16	4	2	0	1.1171	1	4	0	5
1.8830	1	1	1	4	1.3360	16	3	3	2	1.1151	1	2	0	7
1.8434	20	3	1	1	1.3309	11	1	1	6	1.1094	2	5	2	0
1.8000	1	3	0	2	1.3194	3	4	2	1	1.0993	67	5	0	3
1.7235	60	3	1	2	1.3194	3	4	0	3	1.0980	67	4	1	5
1.7199	57	2	0	4	1.3162	2	2	2	5	1.0961	55	2	1	7
1.6873	1	2	2	3	1.3017	2	3	2	4					
1.6571	3	3	2	0	1.2874	81	4	1	3					

APENDICE N° 4

1. Difractograma del nitruro sintetizado a partir de la mezcla $\text{TiO}_2 + \text{CA}$, con 500 ml/min de NH_3 , 900°C a 5°C/min. Este nitruro TiN-8 evidencia la reproducibilidad del TiN-4 obtenido a las mismas condiciones.



2. Difractograma (TiC-5) de la carburación del TiN-9 con 100ml/min de 20% CH_4 y 80 % H_2 , 6 horas, 900 °C y 5 °C/min.



APENDICE N° 5

Tablas de datos de Figuras presentadas en el trabajo.

Tabla 1. Porcentajes de conversión y actividad del TiO_2

Tiempo (min)	Conversión %	Actividad ($\text{molTh/h}\cdot\text{m}^2$) $\times 10^5$
8	3,03	2,81
16	1,75	1,62
24	1,70	1,57
32	1,93	1,78
40	1,89	1,75
48	1,61	1,49
56	1,54	1,43
64	1,23	1,14
72	0,62	0,57
80	0,48	0,44

Tabla 2. Porcentajes de conversión y actividad del nitruro sintetizado a partir de la mezcla de TiO_2 +CA a 2 horas, 500 ml/min de NH_3 , 900 °C y 5 °C/min (TiN-2)

Tiempo (min)	Conversión %	Actividad ($\text{molTh/h}\cdot\text{m}^2$) $\times 10^5$
8	0,71	0,24
16	0,69	0,23
24	0,47	0,16
32	0,45	0,15
40	0,40	0,13
48	0,42	0,14
56	0,32	0,11
64	0,39	0,13
72	0,38	0,13
80	0,04	0,02

Tabla 3. Porcentajes de conversión y actividad del nitruro sintetizado a partir de la mezcla de $\text{TiO}_2 + \text{CA}$ a 6 horas, 500 ml/min de NH_3 , 900 °C y 5 °C/min (TiN-4)

-Reacción de HDS a 100 ml/min de H_2

Tiempo (min)	Conversión %	Actividad ($\text{molTh/h}\cdot\text{m}^2$) $\times 10^5$
8	0,71	0,14
16	0,69	0,14
24	0,47	0,07
32	0,45	0,09
40	0,40	0,08
48	0,42	0,08
56	0,32	0,06
64	0,39	0,08
72	0,38	0,07
80	0,04	0,01

-Reacción de HDS a 60 ml/min de H_2

Tiempo (min)	Conversión %	Actividad ($\text{molTh/h}\cdot\text{m}^2$) $\times 10^5$
8	2,06	0,42
16	1,82	0,47
24	2,06	0,42
32	1,82	0,37
40	1,72	0,35
48	1,19	0,24
56	1,02	0,21
64	1,16	0,24
72	1,16	0,23
80	1,00	0,20

Tabla 4. Porcentajes de conversión y actividad del nitruro sintetizado a partir de del acetilacetionato de titanilo a 4 horas, 500 ml/min de NH₃, 900 °C y 5 °C/min (TiN-6)

Tiempo (min)	Conversión %	Actividad (molTh/h*m ²) x10 ⁵
8	1,85	0,71
16	1,75	0,67
24	1,21	0,46
32	1,10	0,42
40	1,00	0,38
48	0,71	0,27
56	0,70	0,27
64	0,61	0,23
72	0,53	0,20
80	0,37	0,14

Tabla 5. Porcentajes de conversión y actividad del nitruro sintetizado a partir de del acetilacetionato de titanilo a 6 horas, 500 ml/min de NH₃, 900 °C y 5 °C/min (TiN-6)

Tiempo (min)	Conversión %	Actividad (molTh/h*m ²) x10 ⁵
8	3,71	1,44
16	3,64	1,41
24	3,69	1,43
32	3,68	1,43
40	4,00	1,55
48	3,96	1,54
56	3,45	1,34
64	3,21	1,24
72	3,15	1,22
80	3,11	1,21

Tabla 6. Porcentajes de conversión y actividad del nitruro sintetizado a partir de de isopropóxido de titanio a 6 horas, 500 ml/min de NH₃, 900 °C y 5 °C/min (TiN-11)

Tiempo (min)	Conversión %	Actividad (molTh/h*m ²) x10 ⁵
8	2,76	0,50
16	3,21	0,58
24	3,23	0,58
32	3,04	0,55
40	2,78	0,50
48	2,76	0,50
56	3,10	0,56
64	3,63	0,61
72	3,51	0,44
80	3,22	0,88

Tabla 7. Porcentajes de conversión y actividad del sólido sintetizado a partir del TiN-4, bajo flujo de H₂, 6 horas, 900 °C y 5° C/min. (TiC-1)

Tiempo (min)	Conversión %	Actividad (molTh/h*m ²) x10 ⁵
8	1,95	0,40
16	2,55	0,53
24	3,04	0,63
32	2,66	0,54
40	2,53	0,52
48	2,36	0,49
56	2,61	0,54
64	2,04	0,42
72	2,03	0,42
80	1,11	0,23

Tabla 8. Porcentajes de conversión y actividad del sólido sintetizado a partir del TiN-4, con 100 ml/min de 80% H₂ y 20 % CH₄, 6 horas, 900 °C y 5° C/min.(TiC-2)

Tiempo (min)	Conversión %	Actividad (molTh/h*m ²) x10 ⁵
8	7,36	1,34
16	7,35	1,34
24	6,06	1,10
32	5,24	0,95
40	4,59	0,83
48	4,71	0,85
56	3,61	0,65
64	3,85	0,70
72	3,53	0,64
80	3,11	0,56

Tabla 9. Porcentajes de conversión y actividad del sólido sintetizado a partir del TiN-4, con 100 ml/min de 80% H₂ y 20 % CH₄, 6 horas, 900 °C y 1,5° C/min.(TiC-3)

Tiempo (min)	Conversión %	Actividad (molTh/h*m ²) x10 ⁵
8	1,95	0,33
16	2,55	0,41
24	3,04	0,49
32	2,66	0,43
40	2,53	0,40
48	2,36	0,38
56	2,61	0,42
64	2,04	0,33
72	2,03	0,32
80	1,11	0,18

Tabla 10. Porcentajes de conversión y actividad del sólido sintetizado a partir del TiN-4, con 100 ml/min de 50% H₂ y 50 % CH₄, 6 horas, 900 °C y 5° C/min.(TiC-4)

Tiempo (min)	Conversión %	Actividad (molTh/h*m ²) x10 ⁵
8	5,43	1,85
16	5,39	1,83
24	5,24	1,78
32	5,03	1,71
40	4,03	1,37
48	3,18	1,08
56	2,80	0,095
64	2,83	0,096
72	2,67	0,090
80	2,27	0,077

Tabla 11. Porcentajes de conversión y actividad del sólido sintetizado a partir del TiN-11, con 100 ml/min de 20% H₂ y 80 % CH₄, 6 horas, 900 °C y 5° C/min.(TiC-7)

Tiempo (min)	Conversión %	Actividad (molTh/h*m ²) x10 ⁵
8	3,15	0,83
16	2,09	0,55
24	1,99	0,52
32	1,89	0,50
40	1,79	0,47
48	1,53	0,40
56	1,46	0,38
64	1,34	0,35
72	1,04	0,27
80	1,11	0,29

Tabla 12. Porcentajes de conversión y actividad del sólido sintetizado a partir del TiN-6, con 100 ml/min de 20% H₂ y 80 % CH₄, 6 horas, 900 °C y 5° C/min.(TiC-8)

Tiempo (min)	Conversión %	Actividad (molTh/h*m ²) x10 ⁵
8	2,71	1,00
16	2,84	1,05
24	2,57	0,95
32	2,11	0,78
40	1,65	0,60
48	1,22	0,45
56	1,16	0,42
64	1,01	0,37
72	0,87	0,32
80	0,43	0,16

Tabla 13. Porcentajes de conversión y actividad del sólido sintetizado a partir de la mezcla mecánica de TiO₂+CA, con 480 ml/min de Ar, 5°C/min y 2 horas de exposición.

Tiempo (min)	Conversión %	Actividad (molTh/h*m ²) x10 ⁵
8	6,52	1,17
16	2,12	0,38
24	1,23	0,22
32	1,06	0,18
40	0,73	0,13
48	0,60	0,10
56	0,55	0,097
64	0,39	0,099
72	0,40	0,071
80	0,39	0,070