

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO-MOLIBDENO SOPORTADOS EN ALÚMINA Y SÍLICA EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br.: Analuisa P., Mayra R.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO-MOLIBDENO SOPORTADOS EN ALÚMINA Y SÍLICA EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN.

TUTOR ACADÉMICO: MSc. Carolina Pfaff

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br.: Analuisa P. Mayra R.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

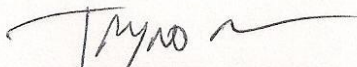
Caracas, 2009

Caracas, Noviembre de 2009

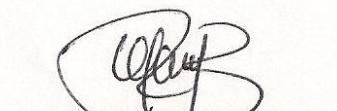
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Mayra Analuisa, titulado:

“Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de carburos y nitruros de niobio-molibdeno soportados en alúmina y sílica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno”

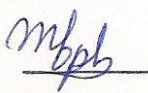
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



Prof. Trino Romero
Jurado



Prof. Luis García
Jurado



Profa. Carolina Pfaff
Tutor Académico

*A mi madre,
...pilar fundamental.*

*A Maite, Ernesto, Carlos, Simón, Lisbeth y Miguel Ángel,
...mis seres queridos.*

AGRADECIMIENTOS

A mi querida, reconocida y admirada Universidad Central de Venezuela por permitirme culminar mis estudios y darme la oportunidad de formarme profesionalmente.

*A mi profe (Carolina Pfaff), gracias por ser siempre tan paciente, comprensiva, colaboradora, **excelente tutora** y gracias por confiar en mí y darme la oportunidad de realizar juntas esta investigación.*

A los Ingenieros Yraida Díaz y Pedro Rosales por el entrenamiento brindado en gran parte de mi trabajo en el IVIC, por su colaboración en cualquier momento y buenos consejos.

Al Dr. Joaquín Brito, por su ayuda incondicional y por sus valiosas recomendaciones y razones para explicar ciertos análisis.

A Franklin, Raquel y a la Sra. Julia por su gran colaboración desinteresada en todo momento, por compartir parte de sus conocimientos conmigo y sobre todo por ser excelentes personas. Gracias!!!

Al Dr. Trino Romero, por brindarme su colaboración para el entendimiento de cualquier análisis, por estar pendiente de mi trabajo y sobre todo por ser comprensivo conmigo. Excelente profesor.

Al Profesor Humberto Kum, por siempre estar pendiente del trabajo, darme consejos y por ser una excelente persona y amigo.

Al Profesor Mendoza y Aponte por ser excelentes educadores y sobre todo por ayudarme a tener una buena base en mi educación, por siempre recordarme y estar pendiente de mí. Gracias!!

A Daniela, Annabelle, Alejandra, Polanco, Ronald y Víctor por compartir conmigo gran parte de la universidad, por siempre aguantarme y sobre todo por ser buenos amigos y excelentes personas!!!

A Dayana por ser mi compañera y amiga de casi toda mi carrera, por estar y compartir juntas este reto y por brindarme tú ayuda en todo momento. Gracias!!

A Michelle por ser una buena amiga, comprenderme, buenos consejos, por apoyarme y estar pendiente de todo el trabajo. Eres una valiosa persona, gracias por ser como eres y por compartir juntas bonitos momentos.

A dios por darme la vida, permitirme llegar donde estoy y por haberme dado salud para lograr todos mis objetivos.

A mis padres por enseñarme hacer una persona de principios y valores, en especial A mi madre por ayudarme en todo, por confiar siempre en mí y estar ahí siempre a mi lado en cada momento de mi vida, Gracias mami!!

A mis hermanos, Maite, Lisbeth, Carlos y Simón por siempre apoyarme, cuidarme, complacerme y por motivarme para superarme cada día más.

A Miguel Ángel por ser esa persona especial que te escucha, comprende, motiva y está presente en todo momento sin nada a cambio, eres muy especial para mí. Gracias, te amo!!

Analuisa P. Mayra R.

Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de carburos y nitruros de niobio-molibdeno soportados en alúmina y sílica en la reacción de hidrodeshulfuración.

Tutor Académico: Profa. Carolina Pfaff. Tesis. Ciudad, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2009, 86 p.

Palabras Claves: Catalizadores, Hidrodeshulfuración, Niobio, Molibdeno.

Se sintetizaron carburos y nitruros de Nb/Mo con relaciones másicas de 1: 3 y 2:3, soportados sobre γ -Al₂O₃ y sílica gel; utilizando la técnica de reacción a temperatura programada, a partir de los precursores sintetizados previamente, los cuales fueron preparados por impregnaciones sucesivas, empleando como sales de partida el heptamolibdato de amonio y un complejo amoniacal de niobio. Las muestras carburadas y nitruradas fueron sintetizadas utilizando un flujo de gases, NH₃ y CH₄/H₂ a 100 ml/min., con rampas de calentamiento que variaron entre 3, 5 y 10 °C/min. y con temperaturas de 700 y 800 °C para cada tratamiento respectivamente. Las áreas superficiales obtenidas por el método de BET mostraron un aumento óptimo del área hacia las muestras carburadas y nitruradas con respecto a los precursores. Los precursores fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja (IR) donde se identificaron las bandas características de cada especie presente. Por medio de difracción de rayos X, se pudo identificar varias fases presentes en los sólidos. La técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) arrojó los porcentajes de los metales presentes permitiendo observar un alto contenido de éstos en la muestra. La evaluación catalítica arrojó altas conversiones para los sólidos que contienen a los 2 soportes empleados.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	VIII
LISTA DE TABLAS	X
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I_FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
I.1. Planteamiento del problema.....	3
I.2. Objetivos.....	4
CAPÍTULO II_MARCO TEÓRICO	6
II.1. Generalidades de hidrotratamiento	6
II.2. Hidrodesulfuración	7
II.3. Catalizadores	10
II.4. Importancia de los catalizadores soportados	15
II.5. Soportes empleados	16
II.6. Carburos y nitruros de metales de transición.....	17
II.7. Antecedentes.....	19
II.8. Técnica de preparación de los precursores	21
II.9. Técnica de preparación de los carburos y nitruros	22
II.10. Técnicas de caracterización.....	23
CAPÍTULO III_METODOLOGÍA	29
III.1. Síntesis de los complejos precursores soportados.....	29
III.2. Síntesis de los carburos y nitruros.....	30
III.3. Caracterización fisicoquímicamente de los sólidos	32
III.4. Medición de la actividad catalítica.....	34
CAPITULO IV_RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	37
IV.1. Nomenclatura para la identificación de los sólidos	38
IV.2. Resumen de las condiciones de síntesis de los sólidos elaborados.....	38
IV.3. Caracterización fisicoquímica de los sólidos.....	39

IV.4. Evaluación de la actividad catalítica en la Reacción de Hidrodesulfuración de Tiofeno	61
CAPITULO V_CONCLUSIONES.....	66
CAPITULO VI_RECOMENDACIONES	68
CAPÍTULO VII_BIBLIOGRAFÍA	70
CAPÍTULO VII_APÉNDICES	
1.- Apendice A: Equipos	76
2.- Apendice B: Patrones de DRX	79
3.- Apendice C: Cálculos tipos.....	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.- Tipos de compuestos sulfurados presentes en el petróleo	8
Figura 2.- Mecanismo propuesto para HDS de tiofeno vía hidrogenación.....	9
Figura 3.- Mecanismo propuesto para HDS de tiofeno	10
Figura 4.- Diversas formas de partículas de catalizadores	12
Figura 5.- Estructuras comunes de carburos y nitruros de metales de transición.	18
Figura 6.- Difracción de rayos X bajo la ley de Bragg	26
Figura 7.- Sistema de reacción empleado para la nitración y carburación.....	31
Figura 8.- Equipo empleado para la HDS de tiofeno.	35
Figura 9.- Termograma del precursor P ₁ /A.....	40
Figura 10.- Termograma del precursor P ₂ /A.....	41
Figura 11.-Termograma del precursor P ₁ /S.	42
Figura 12.- Termograma del precursor P ₂ /S.	43
Figura 13.- Espectro Infrarrojo del precursor P ₁ /A.....	44
Figura 14.- Espectro Infrarrojo del precursor P ₂ /A.....	44
Figura 15.-Espectro Infrarrojo del precursor P ₁ /S	45
Figura 16.-Espectro Infrarrojo del precursor P ₂ /S	46
Figura 17.- Área superficial específica (m ² /g) del C ₁ y N ₁ /A.....	47
Figura 18.- Área superficial específica (m ² /g) del C ₂ y N ₂ /A.....	48

Figura 19.- Área superficial específica (m ² /g) del C ₁ y N ₁ /S.....	49
Figura 20.- Área superficial específica (m ² /g) del C ₂ y N ₂ /S.....	50
Figura 21.- Difractograma de C ₁ /A a partir de P ₁ /A.....	51
Figura 22.- Difractograma de N ₁ /A a partir de P ₁ /A.....	53
Figura 23.- Síntesis de C ₂ /A a partir de P ₂ /A.....	54
Figura 24.- Síntesis de C _{2a} /A a partir de P ₂ /A.....	54
Figura 25.- Difractograma de N ₂ /A a partir de P ₂ /A.....	55
Figura 26.- Difractograma de C ₁ /S a partir de P ₁ /S.....	56
Figura 27.- Difractograma de N ₁ /S a partir de P ₁ /S.....	57
Figura 28.- Difractograma de C ₂ /S a partir de P ₂ /S.....	57
Figura 29.- Difractograma de N ₂ /S a partir de P ₂ /S.....	58
Figura 30.- Micrografía del N ₁ /A.....	60
Figura 31.- Micrografía del C ₂ /A a 50 y 25 µm.....	60
Figura 32.- Micrografía del N ₂ /S.....	61
Figura 33.- Porcentaje de conversión en función del tiempo.....	62
Figura 34.- Influencia de la relación Nb:Mo en la hidrodesulfuración de Tiofeno. ...	63
Figura 35.- Comparación en la conversión para la hidrodesulfuración de Tiofeno....	64
Figura 36.- Sistema de Reacción a Temperatura Programada.....	76
Figura 37.- Equipo de DRX.....	77
Figura 38.- Equipo empleado para medir área superficial.....	77
Figura 39.- Equipo empleado para el análisis de TGA.....	78
Figura 40.- Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido.....	78

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.- Rangos de los elementos principales que constituyen el petróleo.....	6
Tabla 2.- Diferentes formas de catalizadores.....	13
Tabla 3.- Propiedades de los analizadores de DRX.....	33
Tabla 4.- Simbología usada para identificar los sólidos.....	38

Tabla 5.- Condiciones de Síntesis de los sólidos sintetizados.	38
Tabla 6.- Porcentaje experimental de todos los sólidos.	39

INTRODUCCIÓN

Actualmente, existe una alta preocupación por la contaminación del ambiente, causada en gran medida por la emisión de los contaminantes SO_x y NO_x generados por la combustión de los compuestos sulfurados y nitrogenados presentes en los crudos. Esto ha estimulado nuevas restricciones medioambientales, las cuales exigen emplear combustibles fósiles menos contaminantes lo que implica nuevos retos en los procesos de hidrotratamiento (HDT) empleados en las refinerías de petróleo para retirar los contaminantes del crudo y transformarlos químicamente. De los procesos de HDT, la hidrodesulfuración (HDS) es uno de los más importantes, porque puede remover el azufre de los compuestos del petróleo y formar hidrocarburos ligeros.

Para abordar los retos de la refinería, se han estudiados nuevos materiales que generen sólidos con mejores propiedades catalíticas que los sólidos convencionales. Los carburos y nitruros de metales de transición han sido sólidos de estudio por diversas áreas de la ciencia, debido a que tienen características metálicas como alta dureza y resistencia mecánica, son buenos conductores de calor y electricidad, poseen una reactividad semejante a la de los metales nobles y son resistentes al envenenamiento. Estos materiales han mostrado ser catalizadores tan eficientes como los convencionales, lo cual representa una nueva alternativa para eliminar los contaminantes presentes en el petróleo a un menor costo que los metales nobles.

En años recientes, se han desarrollado catalizadores que incluyen carburos y nitruros de metales de transición, obteniéndose una alta actividad en las reacciones de hidrodesulfuración. Por ello, esta investigación se basa en la síntesis, caracterización de carburos y nitruros de Nb- Mo soportados en alúmina y sílica y posterior evaluación en la reacción hidrodesulfuración de tiofeno.

Capítulo I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En los últimos años, la industria de refinado de petróleo se enfrenta a importantes retos debido a la continua disminución de la cantidad permitida de emisiones de SO_x, NO_x y compuestos aromáticos procedentes de la combustión de los combustibles. Estos gases son los principales causantes de generar lluvia ácida, envenenar a los catalizadores empleados en los procesos de refinación, generar olores desagradables en los productos elaborados y daños a la salud. Por tal motivo, las presentes y futuras regulaciones contra las emisiones de contaminantes son cada vez más estrictas.

En Venezuela se ha desarrollado un gran interés en el mejoramiento de la calidad del petróleo, debido a que se desea obtener mayor rendimiento en la destilación, con productos con bajos contenidos de azufre, metales, baja corrosividad y sinterización. Así mismo, se han desarrollado estándares de calidad que indican la cantidad máxima permisible de las emisiones de gases tóxicos. Todo esto conlleva, a nuevos desafíos en materia de investigación, con el propósito de desarrollar nuevos catalizadores de hidrotratamiento, con mayor capacidad de reducción de los contaminantes y de menor costo.

Debido a la importancia ambiental y económica de este tema, en años recientes, se han desarrollado catalizadores que incluyen la introducción de novedosas composiciones de carburos y nitruros de metales de transición. Estos han demostrado ser más resistentes, eficientes y poseer elevadas actividades. Por tal motivo, esta investigación se encargará de sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad catalítica de catalizadores bimetalicos soportados en alúmina y sílica con la introducción de carbono y nitrógeno en metales de transición (Nb y Mo), con la

finalidad de obtener una actividad catalítica de los sólidos superior o semejante a la de los catalizadores convencionales.

I.2.OBJETIVOS

En esta sección se muestran los objetivos que se buscan alcanzar con este Trabajo Especial de Grado:

Objetivo General:

Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad catalítica de carburos y nitruros de Niobio-Molibdeno soportados en alúmina y sílica empleados para la hidrodesulfuración de tiofeno.

Objetivos Específicos:

- ❖ Sintetizar los complejos precursores soportados, tanto para la alúmina como para la sílica a partir de una solución de complejo amoniacal de niobio $((\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ y heptamolibdato de amonio $((\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ utilizando la técnica de impregnación.
- ❖ Sintetizar los carburos y nitruros de niobio-molibdeno a partir de los precursores soportados por la técnica de reacción a temperatura programada.
- ❖ Caracterizar fisicoquímicamente los complejos precursores soportados.
- ❖ Caracterizar fisicoquímicamente los carburos y nitruros.
- ❖ Evaluar la actividad catalítica de los carburos y nitruros obtenidos en la reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno.

Capítulo II

MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

II.1. GENERALIDADES DE HIDROTRATAMIENTO

El petróleo crudo está constituido por una mezcla de miles de distintas sustancias químicas incluyendo gases, líquidos y sólidos que van desde el metano hasta el asfalto. La mayoría de los componentes son hidrocarburos, pero principalmente está formado de ciertos compuestos (Austin, 1988), como se muestra en la tabla 1:

Tabla 1.- Rangos de los elementos principales que constituyen el petróleo (Kirk y Othmer, 2001)

Elemento	Rango de Composición en % p/p
Hidrógeno	11 - 14
Carbón	84 - 87
Azufre	<0,1 - 8
Nitrógeno	<0,1 - 1,8
Oxígeno	<0,1 - 1,6

Generalmente, se requiere algún tipo de tratamiento químico para eliminar o alterar las impurezas de los productos derivados del petróleo de esta manera asegurar el cumplimiento de las especificaciones adecuadas para su venta. Dentro de los propósitos que deberían lograrse al emplear el tratamiento adecuado son: mejoría del color y olor, eliminación de compuestos de azufre, gomas, resinas y materiales asfálticos, mejoría de la estabilidad a la luz y al aire y mejor aceptación de los aditivos (Austin, 1988).

En las últimas décadas el desarrollo de la tecnología de la refinación de petróleo se ha enfocado en las reacciones de hidrotratamiento, en las cuales las fracciones de petróleo reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado bajo condiciones apropiadas de operación, con el fin de lograr la

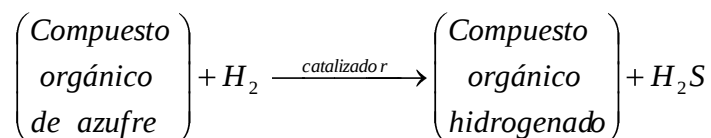
transformación a hidrocarburos de bajo peso molecular y mejorar la calidad de los productos finales (Speight, 2006).

El hidrotratamiento según Furimsky (2003), involucra fundamentalmente dos procesos: la hidrogenación de los compuestos olefínicos y aromáticos de las fracciones de petróleo destilado y la hidrogenólisis o separación de los enlaces C-S, C-N, C-O y C-M (M: metales) en las moléculas orgánicas. La hidrogenólisis rompe los enlaces que contienen al heteroátomo y de acuerdo a esto, se clasifican en: hidrodesulfuración (HDS), en este subproceso se rompen los enlaces C-S y se emplea para remover el azufre, hidrodesnitrogenación (HDN), si hay enlaces C-N y se emplea para suprimir átomos de nitrógeno, hidrodesoxigenación (HDO), para el enlace C-O, hidrodesmetalización (HDM), si se rompe un enlace C-M (M: Ni o V).

En general, la eliminación de azufre es más importante (King, 1994), ya que los niveles de este presente en el hidrocarburo son mucho más altos y actualmente existen reglamentos ambientales de la Agencia de Protección ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) que exigen una reducción del 90% de contenido de azufre en las gasolinas para automóviles y próximamente solo será permisible 30 ppm como contenido de azufre en los combustibles para los países no industrializados.

II.2. HIDRODESULFURACIÓN

La hidrodesulfuración es una de las aplicaciones más empleada del proceso de hidrotratamiento conocido hasta el presente para suprimir el azufre contenido en el petróleo (Speight, 2006). El proceso catalítico involucra el tratamiento con hidrógeno para convertir los diferentes compuestos de azufre presentes en el crudo a sulfuro de hidrógeno, tal como se muestra en el siguiente esquema de reacción (King, 1994):



Los compuestos azufrados se encuentra presente en el petróleo crudo en forma de sulfuros de hidrogeno, mercaptanos, benzotiofenos, sulfuros cíclicos, etc., tal como se muestran en la figura 1:

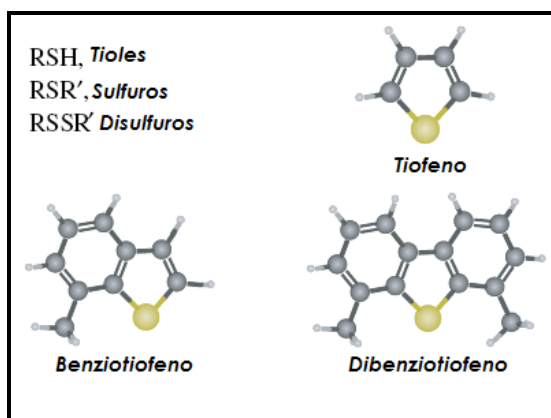


Figura 1.- Tipos de compuestos sulfurados presentes en el petróleo (King, 1994)

La destreza para eliminar el azufre a partir de un flujo de petróleo depende en gran medida de la estructura de los compuestos de azufre a ser tratados. En general, los compuestos acíclicos de azufre tales como los tioles y los disulfuros son altamente reactivos y pueden ser eliminados bajo condiciones muy leves de operación. En cambio, los compuestos en los que el átomo de azufre se incorpora en una estructura de anillo aromático (como tiofeno) son mucho menos reactivos y esta disminuye a medida que la estructura del anillo se vuelve cada vez más condensada (un anillo, dos anillos, tres anillos, etc.), estos son más difíciles de desulfurar y requieren severas condiciones de operación. Es por ello que la hidrodesulfuración de los tiofenos ha sido de mayor importancia hasta el presente, para la química inorgánica y organometálica (Mochida y Choi, 2004).

Existen principalmente dos razones esenciales para aplicar la hidrodesulfuración a las fracciones de petróleo:

1. La emisión de productos de azufre por medio de la combustión de la gasolina contribuye a la contaminación del aire, la cual trae efectos adversos sobre la salud pública y el bienestar social.

2. Los compuestos de azufre reducen la eficacia de los convertidores catalíticos (King, 1994).

Entre todas las moléculas utilizadas para estudiar la actividad de un catalizador en HDS a escala de laboratorio, el tiofeno es una de las moléculas más simple y por ende, uno de los compuestos más utilizados para modelar las moléculas de azufre contenidas en el petróleo crudo.

Se han propuesto dos tipos de mecanismos para la HDS de tiofeno (King, 1994). Uno de ellos involucra como paso inicial (ver figura 2), la hidrogenación parcial del tiofeno con el propósito de obtener un tiofeno activo listo para atacar por un lado al metal hidruro M-H (paso a). Generar un intermediario de tiofeno (paso b), ocasionado por la protonación de un grupo ácido -SH lo cual conduce a obtener el 2,3-dihidrotiofeno (2,3-DHT). Seguidamente en el paso c el 2,3-DHT se isomeriza a 2,5-DHT. Luego se elimina el butadieno dejando un sulfuro en la superficie del metal (paso d) para luego ser removido como H_2S después de reaccionar con el H_2 (paso e).

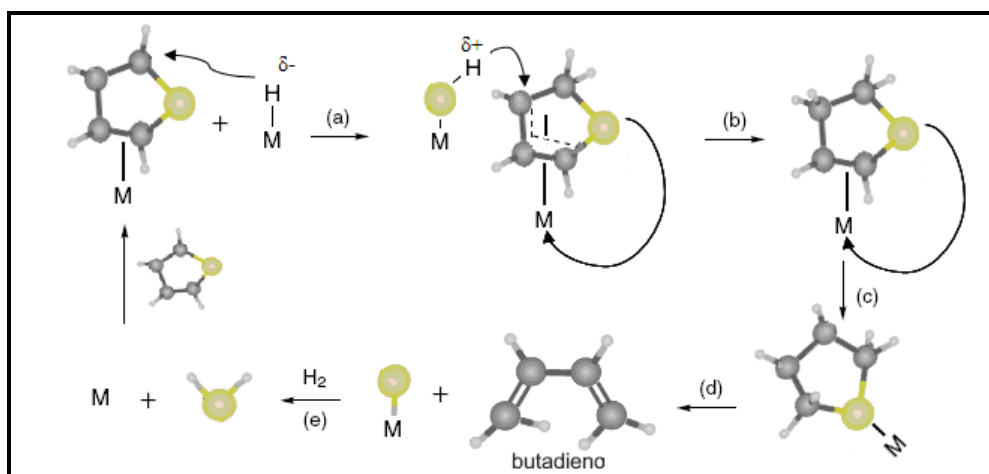


Figura 2.- Mecanismo propuesto para HDS de tiofeno vía hidrogenación (King, 1994)

El segundo mecanismo propuesto para HDS de tiofeno, se puede observar en la figura 3. Este mecanismo implica la ruptura del enlace carbono azufre (C-S) o lo que es lo mismo, la eliminación de azufre del anillo de tiofeno antes de la transferencia de hidrógeno. Este mecanismo empieza con la adsorción de tiofeno en

un sitio metálico, originando un enlace entre el metal y el azufre (paso a). El siguiente paso se basa en la isomerización de la molécula, producto del anillo abierto (paso b). Seguidamente se rompe uno de los enlaces C-S para formar el complejo metalciclopentadieno (paso c). Luego al metalciclopentadieno se adicionan dos átomos de hidrógeno producto del enlace metal carbono (M-C) formado de la hidrogenación. Posteriormente se elimina el azufre con H_2S y H_2 (paso e), formándose el 1,3-butadieno en el paso (f).

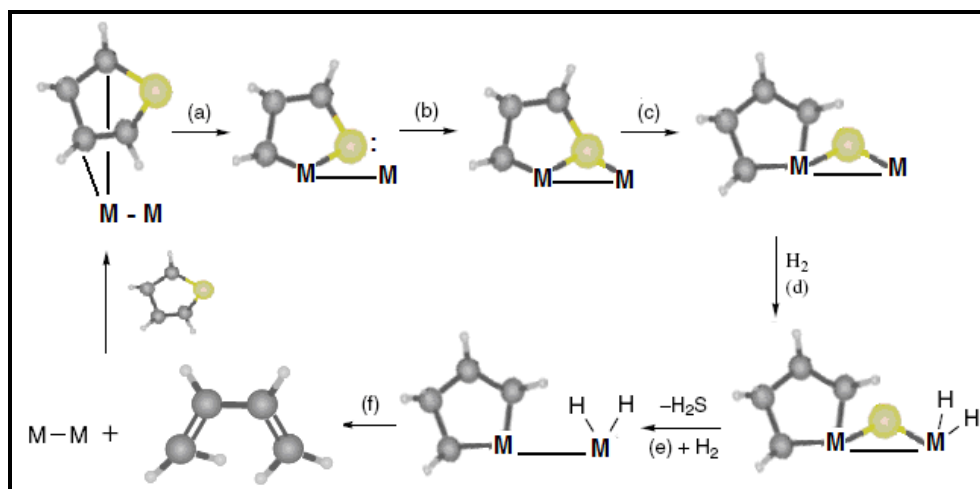


Figura 3.- Mecanismo propuesto para HDS de tiofeno vía ruptura del enlace C - S (King, 1994)

Todos los pasos que se llevan a cabo en ambos mecanismos propuestos de HDS, se producen en la superficie de catalizadores metálicos. De ambos mecanismos el más adecuado, es el que implica la hidrogenación parcial de tiofeno.

II.3. CATALIZADORES

Cualquier sustancia puede alterar químicamente el mecanismo de una reacción, pero si permanece inalterado, no se consume durante el proceso y acelera o retrasa la velocidad con la que una transformación química se va a llevar a cabo, recibe el nombre de catalizador. La acción acelerante de un catalizador se llama catálisis y la acción retardante de un catalizador negativo se llama catálisis negativa (Shriver, 2004).

II.3.1. LOS CATALIZADORES SE PUEDEN CLASIFICAR EN:

* *Catalizadores Homogéneos:* Son aquellos en que los catalizadores y las sustancias que intervienen en la reacción se encuentran en la misma fase, por lo general ocurre en disoluciones.

* *Catalizadores Heterogéneos:* Son aquellos catalizadores que se encuentran en una fase diferente a las especies reaccionantes, por lo general el catalizador se encuentra en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gas (Ríos y Blásquez, 2003).

Éstos a su vez se clasifican en catalizadores másicos y soportados:

a. *Los catalizadores másicos:* Son aquellos que se componen solo de una fase activa la cual se convierte como una nueva fase sólida.

b. *Los catalizadores soportados:* Son aquellos que constan de una fase activa dispersa en un soporte previamente preparado. En este tipo de catalizadores la reacción catalítica se lleva a cabo en la superficie interna, es decir, en los poros del catalizador (Campanati, Fornasari, y Vaccari, 2003).

* *Catalizadores Enzimáticos:* Son aquellos en donde las enzimas (moléculas de proteínas) actúan como catalizadores en las reacciones bioquímicas y biológicas (Izquierdo, 2004).

II.3.2. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Actualmente, los catalizadores heterogéneos juegan un papel muy importante en la lucha contra la contaminación del aire producida principalmente por los gases emitidos de los automóviles (Shirver, 2004). Además hoy en día, un 90 % de los productos químicos sintéticos primordiales se producen directa o indirectamente por catálisis heterogénea (Izquierdo, 2004). También son muy atractivos porque trabajan en condiciones muy diversas y no necesitan etapas adicionales para ser separados de los productos (Shirver, 2004). Es por ello que este trabajo se enfoca principalmente en el estudio de los catalizadores sólidos. Para ello es fundamental estudiar, investigar

y entender su estructura, composición y propiedades catalíticas, las cuales serán especificadas a continuación:

II.3.2.1. ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS:

En la elaboración de los catalizadores es un paso clave la forma y el tamaño de las partículas sólidas, ya que se debe promover la actividad catalítica, fortalecer o hacer muy resistente a la partícula ante la abrasión y el aplastamiento, minimizar las caídas de presión, reducir los costos de fabricación y hacer que el catalizador se distribuya de manera uniforme durante su uso. La mayoría de estos objetivos, tanto de selección de la forma y tamaño, dependen principalmente del tipo de reactor a ser empleado en el proceso catalítico (Campanati et. al, 2003).

Las posibles formas de partículas de un catalizador, se muestran a continuación en la figura 4:

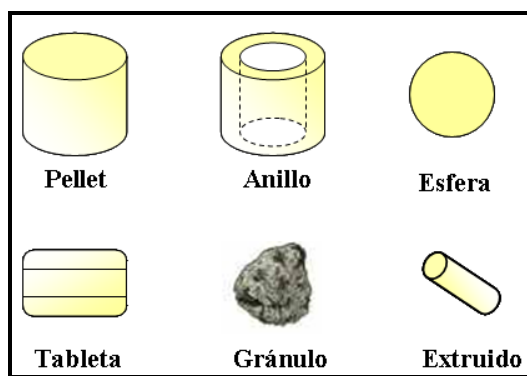


Figura 4.- Diversas formas de partículas de catalizadores (Bond, 1987)

El interior de las partículas de un catalizador está contenido de poros, es decir, pequeñas aberturas en el sólido que sirven para el transporte de los reactivos hasta los centros activos de la superficie interna del catalizador. Estos poros se clasifican según Wijngaarden, Kronberg y Westerterp (1998) de acuerdo a su tamaño y se dividen en tres grupos:

- Los macroporos: Son poros de diámetros > 50 nm.
- Los mesoporos: Son poros de diámetros entre 2 nm y 50 nm.
- Los microporos: Son poros de diámetros < 2 nm.

Posteriormente, en la tabla 2 se muestra la lista de los principales tipos de reactores vinculados con la forma específica del catalizador, compatible con cada uno de ellos.

Tabla 2.- Diferentes formas de catalizadores y su conveniente uso para un tipo de reactor (Campanati et. al, 2003)

Forma	Tamaño	Tipo de Reactor
Microesferas	d = 20 - 100 μm	Reactor de lecho fluidizado y Reactor con agitación
Esferas	d = 1 - 10 mm	Reactor de lecho fijo y Reactor de lecho de carga móvil
Gránulos	d = 1 - 20 mm	Reactor de lecho fijo
Tabletas	D = 1 - 5 mm	
Pellets	d = 3 - 15 mm	Reactor de lecho fijo
	h = 3 - 15 mm	
Extruidos	d = 1 - 50 mm	Reactor de lecho fijo
	l = 3 - 30 mm	

Para obtener un buen funcionamiento del catalizador, se debe seleccionar tanto el tamaño como la forma del mismo adecuadamente, tomando en cuenta el tipo de reactor, ya que esto depende de la hidrodinámica, transferencia de masa y calor del proceso y a su vez se obtendría una óptima relación económica (Campanati et. al, 2003).

II.3.2.2. COMPONENTES BÁSICOS DE UN CATALIZADOR:

Un catalizador puede usarse en estado puro, es decir, sólo con su especie activa o por lo general formarse de los siguientes componentes: agente activo, soporte y promotor, los cuales se explicarán a continuación:

* *Agente activo:* Es el componente catalítico encargado de acelerar la reacción química.

* *Soporte:* Es aquella sustancia que se emplea como base del agente activo, con el propósito de dispersarlo y estabilizarlo. Son porosos, tienen una gran área superficial (externa e interna) y son muy pocos activos en la reacción.

* *Promotor*: Son sustancias químicas que se incorporan al catalizador en pequeñas cantidades con la finalidad de mejorar sus cualidades, éstos se pueden agregar en la preparación de los sólidos o durante la reacción (Droguett, 1983).

Ellos a su vez se clasifican en promotores físicos y químicos según Izquierdo (2004):

a. *Los promotores físicos o texturales*: Se encargan de estabilizar la estructura física (agente activo y soporte) del sólido.

b. *Los promotores químicos*: Se encargan de mejorar tanto la actividad como la selectividad del agente activo facilitando la transferencia de electrones entre los reactivos y el catalizador.

II.3.2.3. PRINCIPALES PROPIEDADES DE UN CATALIZADOR:

La actividad, selectividad y estabilidad son las propiedades típicas de un catalizador. Estos parámetros permiten evaluar el rendimiento de los sólidos con la finalidad de hacerlos atractivos industrialmente o comercialmente importantes.

La actividad catalítica es una medida de la velocidad de reacción con la que se transforman las especies reactivas en productos (Droguett, 1983). Este parámetro puede medirse comparando dos catalizadores similares bajo ciertas condiciones específicas de operación (presión y temperatura) referidas a alguna propiedad característica del catalizador (masa, fase activa, área específica, etc.) según Ríos y Blásquez (2003).

En un proceso catalítico pueden producirse varias reacciones a partir de una materia prima, ya sean simultáneas, paralelas, consecutivas o no deseadas y obtenerse varios productos; pero cuando el catalizador favorece la reacción de interés genera una gran cantidad del producto deseado y a esta propiedad se le llama *Selectividad* (Borgna, Di Cosimo y Fígoli, 2001).

La estabilidad o vida útil se observa cuando el catalizador a pesar de su uso y el transcurso con el tiempo en una reacción, varían muy lentamente sus propiedades más relevantes como la actividad y selectividad. Idealmente un catalizador es el

mismo durante toda la reacción pero en la práctica esto no es así (Droguett, 1983). Algunas de las cosas que conducen a una pérdida progresiva en especial de la actividad o selectividad según Ertl, Knozinger y Weitkamp (1999), son las siguientes:

- * *El envenamiento* de los catalizadores ocurre principalmente por la adsorción de ciertas impurezas que se encuentran en la materia prima y atacan a los agentes activos o al soporte.

- * *El ensuciamiento* se debe al depósito de ciertos cristales de metal o de la formación de coque debido a reacciones de hidrogenólisis, polimerización, transferencia de hidrógeno, etc.

- * *El envejecimiento* en los sólidos es causado primordialmente por altas temperaturas del sistema originando una reducción de los poros y del área superficial.

II.4. IMPORTANCIA DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS

Hoy en día se utiliza una amplia variedad de catalizadores, pero entre todos, los de mayor importancia económica en la industria química son los catalizadores heterogéneos soportados por manifestar alta actividad, selectividad, regenerabilidad, durabilidad, ser empleados en condiciones muy diversas y por ser separados del proceso por métodos simples.

Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad, ya que, generan elevada área superficial y por ende un incremento en la actividad del sólido y una buena difusión de reactivos y productos a través de su estructura que facilite su llegada a los mismos y a su vez a los centros activos (Wijngaarden et. al, 1998).

Muchas sustancias se utilizan como soporte, dentro de las más usadas comercialmente, están: el carbón activado, la gel de sílice, la (γ y α) alúmina, la sílica, las arcillas naturales, entre otras (Droguett, 1983). La γ - alúmina es el material industrialmente más utilizado, debido a su gran área superficial, excelente estabilidad térmica y amplias propiedades físicas, químicas y catalíticas (Izquierdo, 2004).

Los catalizadores soportados tienen muchas virtudes valiosas por las que son utilizados en la industria (Droguett, 1983), entre las cuales cabe destacar las siguientes:

- * Mejoran la estabilidad de las partículas que componen al sólido evitando la unión de los mismos por efecto de la alta temperatura.
- * Evitan la acumulación de calor, facilitando la transferencia de calor sobre todo cuando se tiene reacciones exotérmicas (liberan calor).
- * Aumentan la resistencia de los sólidos, evitando la disgregación de las partículas y asegurando una mayor vida útil del mismo.

II.5. SOPORTES EMPLEADOS

En esta investigación se emplearán dos tipos de soportes, la γ -alúmina y la sílica, ambos materiales muy conocidos para la manufactura de catalizadores heterogéneos. Cada uno de ellos se estudiará a continuación:

La alúmina (Al_2O_3) es un material muy interesante, por tener una excelente estabilidad térmica y mecánica y por la riqueza de su química. Es el más ampliamente utilizado como soporte catalítico en la industria, se emplea en un gran número de procesos tecnológicos (Cejka, 2003). Este soporte se obtiene por precipitación a partir de la bauxita o de sales de aluminio. Por lo general, la α - Al_2O_3 se emplea cuando se requieren bajas áreas superficiales como en las reacciones de oxidación parcial, mientras que la γ - Al_2O_3 se emplea cuando se requiere altas áreas superficiales, alta estabilidad térmica y mecánica. Convencionalmente la γ - Al_2O_3 tiene una alta área superficial, comprendida entre 50 y 300 m^2/g , los mesoporos de alúmina generalmente tienen un diámetro entre 5 y 15 nm, el volumen de los poros se encuentran alrededor de 0,6 cm^3/gr . (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003). Según Cejka (2003), las reacciones de hidrodesulfuración representan una de las aplicaciones más importantes de la γ - Al_2O_3 como soporte y se utiliza mucho en reacciones que emplean altas temperaturas.

La sílica (SiO_2) es uno de los soportes de mayor elección para los procesos operados a bajas temperaturas (por debajo de unos 300°C). Sus propiedades, como tamaño de poro, tamaño de las partículas y área superficial se ajustan fácilmente para satisfacer las necesidades de una aplicación en particular, usualmente constan con áreas superficiales hasta los $300 \text{ m}^2/\text{g}$, constan de partículas de alta densidad con diámetros desde 7 nm y más, y no contienen microporos. Este soporte se prepara por dos diferentes métodos, se puede obtener por la técnica sol-gel de sílice y por hidrólisis (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003).

II.6. CARBUROS Y NITRUROS DE METALES DE TRANSICIÓN

La mezcla sólida homogénea de uno o más elementos de carbono, nitrógeno, azufre y oxígeno con los metales de transición, principalmente con los grupos 4, 5 y 6 de la tabla periódica, producen una clase de materiales conocidos como carburos, nitruros, sulfuros y oxicarburos u oxinitruros.

Los carburos y nitruros de metales de transición constituyen una clase de materiales con muchas aplicaciones tecnológicas, debido a su gran resistencia, durabilidad e interesantes propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas. Las propiedades físicas y químicas de estos materiales son alteradas significativamente por la introducción de carbono y nitrógeno en la red cristalina metálica. Estos cambios modifican positivamente las propiedades de adsorción de los metales, así como también aumenta su punto de fusión, dureza, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión, entre otras (Ranhotra, Haddix, Bell y Reimer, 1987).

Estos materiales son buenos catalizadores en especial para reacciones de hidrocarburos, grandes progresos se han hecho en la preparación de los mismos por un gran número de métodos, obteniéndose alta área superficial. Los carburos y nitruros son catalíticamente activos para muchas reacciones de transferencia de hidrógeno, como: la síntesis de amoníaco, hidrogenación de etileno, hidrogenación de monóxido de carbono (CO), hidrogenación de benceno, metanación de CO , hidrogenólisis de etano y hidrogenólisis de neopentano. Es por ello que estos

materiales han mostrado ser catalizadores eficientes en comparación con los convencionales (Ramanathan y Oyama, 1995).

II.6.1. PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS

Dentro de las características químicas más relevantes de los carburos y nitruros de metales de transición, están: las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas (Oyama, 1996).

a. Propiedades estructurales:

Los carburos y nitruros formados a partir de metales de transición situados en los grupos 4, 5 y 6 están caracterizados por tener estructuras cristalinas simples. Estos materiales suelen adoptar estructuras de cristal con los átomos de metal dispuestos en un conjunto cerrado cúbico centrado en las caras (fcc) o en el cuerpo (bcc), empaquetamiento hexagonal compacto (hcp) o una estructura simple hexagonal (hex), algunas de estos empaquetamientos se muestran en la figura 8. Los elementos no metálicos, C, N y O, ocupan espacios intersticiales entre los átomos de metal, y por esta razón, los materiales también se conocen como aleaciones intersticiales.

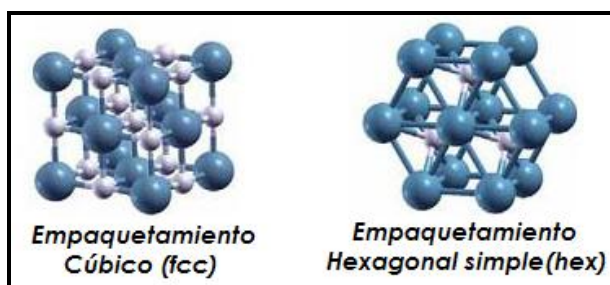


Figura 5.- Estructuras comunes de carburos y nitruros de metales de transición. Metal (esferas grises) y no metal (esferas azules).

Fuente: http://carburosmetalicos.blogspot.com/2008/06/blog-post_30.html

b. Propiedades electrónicas

La formación de los carburos y nitruros de metales de transición suelen ofrecer características semejantes a los metales puros. Es por ello, que los carburos y nitruros pueden ser clasificados como conductores, semiconductores o aislantes. Los

conductores suelen tener resistencia en el rango de 10^{-2} – 10^{-3} $\mu\Omega$ cm, los semiconductores suelen estar entre los rangos 10^6 – 10^{11} $\mu\Omega$ cm y los aislantes se encuentran entre 10^{13} – 10^{18} $\mu\Omega$ cm.

c. Propiedades magnéticas

A partir de estudios previos se ha determinado que los carburos de metales de transición suelen ser débilmente paramagnéticos y poseer superconductividad a altas temperaturas y los nitruros de metales de transición suelen ser mejores semiconductores, sobre todo cuando están formados como compuestos ternarios.

Como características físicas de los carburos y nitruros, se tienen, son materiales muy duros y refractarios, con similares propiedades a las cerámicas y las aleaciones. Tienen altos puntos de fusión y son muy resistentes a la corrosión.

II.7. ANTECEDENTES DE LOS CARBUROS Y NITRUROS DE METALES DE TRANSICIÓN

En los últimos años, los nitruros y carburos de metales de transición han recibido considerable atención para ser utilizados como catalizadores. Estos elementos son particularmente atractivos porque se comportan como los metales nobles, tanto en su actividad catalítica como también, en algunos casos, por su alta selectividad, estabilidad y resistencia al envenenamiento. Grandes progresos se han logrado en la última década en la preparación de estos materiales, produciendo altas áreas superficiales por medio de una variedad de métodos (Toth, 1971).

Ramanathan y Oyama (1995), evaluaron la actividad catalítica de carburos y nitruros de metales de transición en reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesoxigenación (HDO) y en hidrogenitrogenación (HDN), obteniéndose una alta actividad y estabilidad en HDO y una relación decreciente de la actividad total de los catalizadores para HDN y HDS siguiendo el orden de los grupos de la tabla periódica,

grupo 6 > grupo 5 > grupo 4, donde indicaron que los carburos y nitruros de metales de transición son tolerantes al azufre.

Actualmente hay pocos trabajos sobre los efectos en la estructura superficial y estequiométrica de los metales de transición, pero existe gran información sobre los efectos en las propiedades catalíticas más relevantes: Actividad, Selectividad y Estabilidad (Demmczyk, Choi y Thompson, 1994). Debido a esto, esta investigación se encargará de estudiar la actividad catalítica. Ya que dicha propiedad, permite medir la velocidad de reacción con la que se transforman los reactivos en productos.

Con ayuda de los análisis químicos a los sólidos se le pudo determinar según Park y colaboradores (1997), que los catalizadores de Mo soportado poseen una alta dispersión de azufre sobre el soporte de alúmina, mientras que el nitruro de Mo no soportado posee una estructura cristalina típica fcc, concluyendo que la reactividad de los sólidos, dependía de las condiciones de operación, debido a que si se incrementaba la temperatura, la presión y el tiempo de contacto en la reacción ésta aumentaba.

Ramanathan, Oyama y Yu (1998), prepararon varias combinaciones de oxinitruros y óxidos bimetalicos empleando como relación másica 2 : 3 para Nb-Mo, ya que esta proporción genera una fase pura tanto de óxidos como de oxinitruros bimetalicos. De esto, se obtuvo que todos los oxinitruros sintetizados tuvieron una estructura cristalina fcc y una alta área superficial, concluyendo que los metales de transición son muy buenos candidatos como catalizadores.

Sin embargo, en años siguientes, se llevo a cabo la síntesis de óxidos precursores soportados de Nb y Mo con γ - Al_2O_3 usando una relación de Mo/Nb = 1,2; 1,6; y 2, para luego sintetizar los carburos usando el método de RTP y seguidamente medir su actividad catalítica en reacciones de hidrodesulfuración y de hidrogenitrogenación. Consiguiéndose como resultados una excelente actividad en HDS y una elevada actividad en HDN (Schwartz y Oyama, 2000).

Gaborit y colaboradores (2003), estudiaron varias mezclas de catalizadores con distintas relaciones de Nb - Mo ($\text{Nb}_x\text{Mo}_{1-x}$, $0 < x < 1$), preparados por impregnaciones sucesivas con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sulfurizados a temperaturas moderadas y a bajas condiciones de presión, evaluados en las reacciones de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno e hidrogenación de tetralina y obteniendo como resultados un incremento de la actividad en HDY a medida que aumentaba el contenido de Nb en el sólido y una variación en la conversión en HDS ocasionada en este caso por la presión parcial de H_2S generando hasta $x = 0,4$ una buena actividad.

También, se sabe que los óxidos de los grupos IV-VI de los metales de transición se han empleado muy frecuentemente como materiales con alto interés catalítico y cerámico. Por tal motivo, Afanasiev (2005), sintetizó una mezcla de óxidos de Nb-Mo, preparados por reacción en estado sólido a partir de pentóxido de Niobio y trióxido de Molibdeno en un rango de temperaturas de 973 a 1123 K, encontrando las condiciones óptimas para la formación de dichos compuestos y hallando una estructura similar al óxido Mo_5O_{14} importante catalíticamente.

Kodama y colaboradores (2008) determinaron que la actividad catalítica se relaciona con el grado de carburización, y que la deposición de carbono se lleva a cabo después de la carburización completa de un sólido. Lo anterior se obtuvo del estudio de $\text{NbC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y NbC/SiO_2 preparados a partir de ácido peroxoniobico impregnado con alúmina y sílica por el método de RTP, se obtuvo igualmente, que el carburo soportado sobre alúmina mostraba una mayor actividad que el carburo soportado sobre sílica en la reacción de hidrogenación de etano, ocasionado por su menor tamaño de partículas.

II.8. TÉCNICA DE PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES

Para la obtención de los diferentes precursores soportados se utilizará el método de impregnación.

El método de impregnación consiste en poner en contacto a un soporte poroso con una solución generalmente acuosa, de uno o más componentes metálicos, que

luego bajo el efecto de capilaridad, la solución se introduce dentro de los poros del soporte. Ésta técnica involucra generalmente las siguientes etapas sucesivas:

1. Impregnación: Esta fase consiste en la dispersión de los metales sobre la totalidad de la superficie del soporte, la cual se logra humedeciendo bajo estrictas condiciones de operación al soporte en la solución que contiene las especies activas, estas luego serán arrastradas al interior de los poros por adsorción capilar.

2. Secado: Esta fase tiene como propósito evaporar el agua del catalizador lentamente para evitar la sinterización del sólido y una dispersión deficiente.

3. Calcinación: En esta fase las especies precursoras que se han depositado sobre el soporte se transformarán en óxidos (fase activa).

Ésta técnica es muy fácil de realizar, económica y una de las más ampliamente usada para obtener catalizadores soportados (Caballero, 2002).

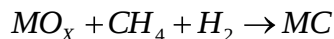
II.9. TÉCNICA DE PREPARACIÓN DE LOS CARBUROS Y NITRUROS DE METALES DE TRANSICIÓN

La síntesis de los carburos y nitruros de metales de transición ha sido ampliamente desarrollada por Boudart y colaboradores, ellos han demostrado alta área superficial de los sólidos mediante la preparación de los mismos por temperatura programada (Nagai, 2007). Se conocen diversas variantes de ésta técnica, sin embargo la más utilizada es la Reacción a Temperatura Programada (RTP).

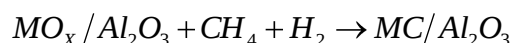
La RTP consiste en monitorear una reacción química, entre un sólido precursor y un determinado flujo de gas, manteniendo controlada la temperatura de manera que aumente linealmente con el tiempo. El precursor se puede convertir en un carburo, nitruro u otra especie, utilizando el flujo de gas correspondiente para tal fin. Comúnmente se emplean para formar carburos metano e hidrógeno y amoníaco para obtener nitruros.

La formación de un carburo o nitruro a partir de un óxido de metal por medio de la Reacción a Temperatura Programada, es descrita por las siguientes ecuaciones:

Sin empleo de soporte:



Con empleo de soporte:



Con el uso de la Reacción a Temperatura Programada se obtiene un equilibrio óptimo entre la síntesis y sinterización de un compuesto y se obtienen altas áreas superficiales en los sólidos (Ertl, Knozinger y Weitkamp, 1999).

II.10. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización de los materiales sólidos emplean varios métodos espectroscópicos, los cuales han sido utilizados desde hace tres décadas aproximadamente, por ser considerados muy útiles para los investigadores de diversas áreas, entre ellas catálisis, electroquímica y polímeros. Estas técnicas suministran amplia información sobre la naturaleza de los sólidos, como de que está formado el catalizador en su interior y en su superficie y que cambios sufre (transformaciones químicas, intercambio de átomos entre el interior y la superficie, sinterización, etc.). Con tales métodos se espera comprender mucho más a los catalizadores, de forma que se puedan mejorar o inclusive diseñar nuevos catalizadores (Caballero, 2002).

Las técnicas empleadas en este trabajo se explicarán a continuación:

ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en una muestra de naturaleza

orgánica e inorgánica tanto sólida como líquida. Este análisis puede ser cualitativo (determina qué elementos están presentes), o cuantitativo (determina cuanto hay de cada elemento en la muestra). Esta información es importante para determinar la estructura de un compuesto desconocido y la pureza de un compuesto sintetizado.

La técnica se basa en la oxidación térmica de las muestras mediante la combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C, de esto se obtienen diferentes productos de combustión, tales como: CO₂, H₂O y N₂, éstos son transportados a través de un tubo de reducción por medio de un gas de arrastre (He), separados en columnas específicas y luego, pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica, donde producen una señal proporcional a la concentración del elemento presente en la muestra.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico proporciona información cuantitativa y cualitativa del cambio de masa de un material sometido a un continuo aumento lineal de calor bajo una atmosfera controlada, desde temperatura ambiente hasta altas temperaturas como 1200 °C.

Los cambios de peso resultan de la formación y del rompimiento de los enlaces físicos y químicos a altas temperaturas por ello esta técnica nos brinda información característica de un compuesto.

La representación o porcentaje de la masa en función de la temperatura se denomina termograma. Estas curvas termogravimétricas son características de un compuesto o material debido a la secuencia única de las transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre intervalos definidos de temperatura (Skoog y West, 1980).

ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

El área superficial total de un material cristalino se obtiene midiendo la adsorción de un gas a bajas temperaturas (método BET). Este método fue

desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller, el cual consiste en medir sucesivamente volúmenes de un gas no polar (nitrógeno o gases nobles) adsorbido sobre la superficie interna porosa del sólido a medida que se mide la presión de las moléculas adsorbidas, hasta saturar la superficie y formar una capa monomolecular a una temperatura criogénica.

La relación entre el volumen adsorbido y la presión a temperatura constante, se puede observar a través de gráficas de isothermas de adsorción, las cuales existen para cada tipo de superficie y porosidad de un sólido (Caballero, 2002). Así como también tienden a relacionarse por medio de la siguiente ecuación:

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

Donde:

p_o : presión de saturación del gas no polar

V : volumen del gas adsorbido

V_m : volumen de la monocapa

C : constante

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X es una de las técnicas más universales aplicada en el área de catálisis con mayor frecuencia y más antigüedad. Se emplea para identificar las fases cristalinas que conforman al sólido y de igual forma para obtener una estimación del tamaño de las partículas (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003).

Los rayos X son ondulaciones electromagnéticas con longitudes de onda en el rango Angstrom (10^{-10} m.). Estos rayos son suficientemente energéticos para penetrar en el sólido y son muy atractivos porque se puede aplicar in situ. Un haz de rayos X se produce por un bombardeo con electrones de alta energía. Cuando un haz de rayos

X inciden sobre un sólido en estado cristalino, parte de estos se dispersarán en todas direcciones y, en consecuencia, ocurre el fenómeno de difracción. Se emplea la ley de Bragg para explicar este fenómeno, ya que describe específicamente al proceso (Niemantsverdriet, 1993). Dicha ley emplea la siguiente ecuación:

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

Donde:

n : orden de reflexión

λ : longitud de onda de los rayos X

d : distancia entre los planos reticulares

θ : ángulo

Con la figura 9 se podrá describir el proceso de difracción de rayos X para una disposición ordenada de átomos, regido por la ecuación de Bragg. De dicha figura se observan dos planos paralelos de átomos A - A' y B - B' separados por una distancia interplanar (d), donde dos haz de rayos (1 y 2) inciden sobre ellos con un ángulo θ , los cuales se difractan sobre los átomos P y Q con una longitud de onda λ definida, y finalmente se procede a medir los ángulos con los que se dispersan los haz de rayos X por medio de la distancia interplanar, la cual se obtiene por una comparación directa de las tablas de patrones de referencia de sustancias puras y con ayuda de la ecuación (Callister, 1998).

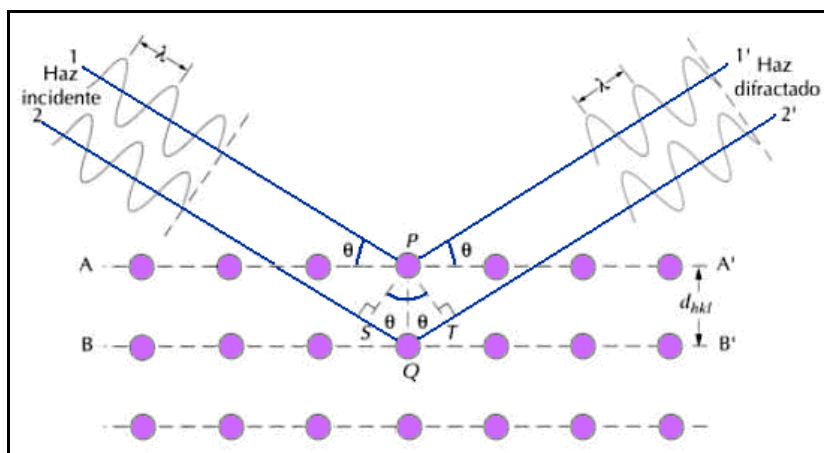


Figura 6.- Difracción de rayos X bajo la ley de Bragg (Callister, 1998)

Con los patrones de difracción se pueden identificar compuestos en una muestra desconocida, diferenciar las fases cristalinas presentes en la misma y el tamaño de las partículas. Cada compuesto posee su propia serie de ángulos, lo cual permite la identificación de la sustancia en estudio.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

La espectroscopia infrarroja se emplea principalmente para compuestos orgánicos y se usa fundamentalmente para identificar y determinar estructuras presentes en un material. Esta técnica se observa a través de espectros que son el resultado de la interacción entre radiación electromagnética de la longitud de onda adecuada con las vibraciones de los átomos de una molécula (Skoog y West, 1980).

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que se emplea para la obtención de la morfología de la muestra, dando una idea aproximada del tamaño y homogeneidad de las partículas que la componen. Se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar imágenes en tres dimensiones, proyectadas en la computadora. Produce imágenes de alta resolución en una escala de nanómetros (nm) o micrómetros (μm), que significa que las muestras pueden ser examinadas a una alta magnificación. Se emplea en compuestos de petróleo, materiales metálicos y orgánicos.

Capítulo III

METODOLOGÍA

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

En esta sección se explicará el procedimiento seguido para la elaboración de esta investigación. En primer lugar se describirá la preparación de los precursores, luego la sintetización de los carburos y nitruros, adicionalmente se describirán las técnicas a emplear para la caracterización de los catalizadores y por último se explicará la metodología para medir la actividad catalítica de los sólidos en la reacción de Hidrodesulfuración de Tiofeno.

III.1. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS PRECURSORES SOPORTADOS

Previamente a la síntesis de los precursores soportados, se le realizará un pretratamiento a los soportes. El procedimiento a seguir se explica a continuación.

1. Preparación de los soportes empleados

Los soportes empleados para la realización de este estudio fueron la γ -alúmina (γ -Al₂O₃) y la sílica (SiO₂), los cuales fueron sometidos a un tratamiento de calcinación con el objetivo de eliminar ciertas impurezas presentes en los mismos y de esta forma garantizar la obtención de un sólido con características óptimas. Dicho tratamiento se realizó en una estufa, variando la temperatura desde temperatura ambiente hasta llegar a 500 °C, manteniendo esta última temperatura durante 6 horas, con el propósito de garantizar dicho tratamiento.

La γ -alúmina se obtuvo de la casa ALDRICH y la Sílica, Goma Sil, de RODASIL VENEZUELA

2. Preparación de los óxidos precursores soportados

Luego del pretratamiento a los soportes, se procedió a la preparación de los óxidos precursores bimetalicos soportados empleando el siguiente procedimiento.

La síntesis de dichos precursores se realizó mediante impregnaciones sucesivas con cada una de las soluciones metálicas propuestas para tal fin sobre los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 , manteniendo controlada la temperatura y la concentración de las soluciones acuosas utilizadas, con la finalidad de dispersar todos los metales con la mayor extensión posible sobre la superficie del soporte. Se realizaron dos distintas relaciones atómica de Nb : Mo para cada uno de los soportes, empleando 1:3 y 2:3 respectivamente, variando la concentración de las soluciones empleadas y manteniendo fijas la masa de soporte (4g) y molibdeno (0,48g) para todos los sólidos.

Las impregnaciones de las sales se llevaron a cabo colocando primero la sal de niobio junto con el soporte en una plancha de calentamiento a 90 rpm y 75°C con agitación continua hasta evaporarse la solución, seguidamente los sólidos fueron secados en una estufa a 155 °C por 2 horas y posteriormente se agregó la sal de molibdeno y se realizó el mismo procedimiento anterior.

La sales metálicas empleadas para tal fin fueron: el complejo amoniacal de niobio $((\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_5]\cdot 7\text{H}_2\text{O})$ y heptamolibdato de amonio $((\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O})$, ambas obtenidas de ANALAR, al 99,5%.

III.2. SÍNTESIS DE LOS CARBUROS Y NITRUROS

Para la formación de los carburos y nitruros de niobio-molibdeno soportados, se empleó la técnica de reacción a temperatura programada; el cual fue llevado a cabo en el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), donde se utilizó el siguiente procedimiento de síntesis.

1. Procedimiento de Carburación

La carburización se llevó a cabo en un reactor de cuarzo, el cual estuvo ubicado en un horno tubular vertical dotado de un controlador de temperatura, al cual se le colocaba 2 gramos del precursor sintetizado previamente. Seguidamente, se pasaba un flujo de 100mL/min de CH_4/H_2 con 20 % de CH_4 , variando la temperatura

a razón de 3°C/min, desde temperatura ambiente hasta 800 °C, manteniendo esta última por 3h. Una vez alcanzado dicho tiempo se dejaba enfriar y se cerraba el suministro de gases cuando llegaba aproximadamente a los 700 °C para evitar deposición de carbón en los sólidos. Finalmente cuando la temperatura en el horno estaba cercana aproximadamente a los 30°C se pasaba un flujo de 50mL/min. de O₂ al 1% en Ar por 30min., con la finalidad de pasivar el catalizador.

2. Procedimiento de Nitruración

La nitruración se llevó a cabo en un reactor de cuarzo, el cual estuvo ubicado en un horno tubular vertical dotado de un controlador de temperatura; a dicho reactor se le colocaba 2 gramos del precursor, se le suministraba un flujo de 100mL/min de NH₃, variando la temperatura a razón de 3°C/min., desde temperatura ambiente hasta 700 °C, manteniendo esta última por 3h, alcanzado dicho tiempo se dejaba enfriar y se cerraba el suministro de gases cuando llegaba aproximadamente a los 600 °C para evitar deposición de carbón en los catalizadores. Finalmente cuando el horno reportaba una temperatura aproximada a los 30 °C se hacia pasar un flujo de 50mL/min. de O₂ al 1% en Ar a la muestra por 30min, con el propósito de pasivar el catalizador.

El sistema de reacción empleado para la obtención de los carburos y nitruros de niobio-molibdeno soportados, se muestra en la figura 7.

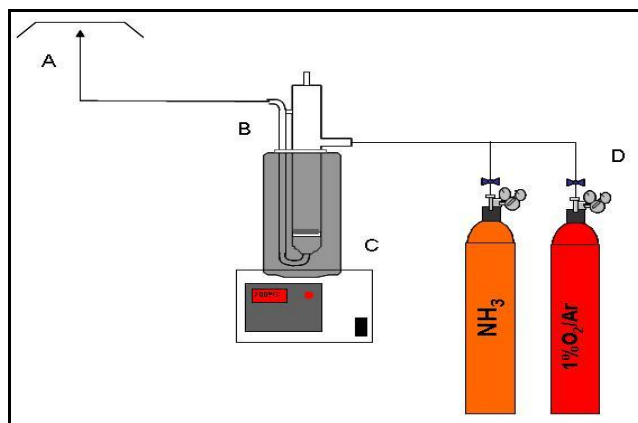


Figura 7.- Sistema de reacción empleado para la nitración y carburación. A: Campana, B: Reactor de cuarzo, C: Horno con control de temperaturas, D: Bomba de (CH₄, H₂ o NH₃).

III.3. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICAMENTE DE LOS SÓLIDOS

La caracterización tanto de los precursores como de los sólidos, ayudó a obtener mayor información sobre la composición másica y superficial, estructura, homogeneidad y área superficial, de manera de tener argumentos para justificar el comportamiento catalítico de dichos sólidos. Las técnicas empleadas para la caracterización de los sólidos fueron:

a. Análisis Elemental

Este análisis permitió determinar la composición porcentual de Nitrógeno, Carbono e Hidrógeno presente en los sólidos y en los precursores. Esta técnica se obtuvo mediante absorción atómica y se llevó a cabo en analizador marca FISON modelado EA1108 CHNS-O.

Peso promedio de la muestra: entre 0,02 y 0,04 g

Ubicación: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC)

b. Área Superficial Específica

El análisis de área superficial de los sólidos se efectuó por medio de la adsorción de N₂ sobre el sólido y fue calculado usando el método de BET. Para ello, se empleó un analizador de área superficial marca QUANTASORB modelado QUANTACHROME, en el cual se pudo medir y obtener el resultado *in situ* de un sólido arrojando el valor en m²/g. Este equipo está ubicado en el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Se utilizó bajo las siguientes condiciones de operación:

Peso promedio de la muestra: 0,05 g

Tiempo desgasificación: 1,5 h

Temperatura: 80 °C

Cantidad de dosis de gas promedio: 88 cm³/g STP

c. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica permitió medir las variaciones de masa en un compuesto en función de la temperatura. El análisis termogravimétrico se realizó en un termogravimétrico marca DUPONT modelo 951, donde se llevaron a cabo bajo atmósfera reductora: $H_2 - N_2$ y empleando las siguientes condiciones de análisis:

Peso promedio de la muestra: 0,04 g

Flujo de la atmosfera: 100 mL/min

Rango de temperatura: 25 – 900 °C

Velocidad de calentamiento: 10 °C/min

Ubicación: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC)

d. Difracción de Rayos X (DRX)

Por medio de esta técnica se pudo determinar las fases cristalinas que conforman tanto al sólido como a los precursores.

Los análisis de difracción de rayos X se llevaron a cabo en 2 equipos cuyas propiedades se presentan a continuación:

Tabla 3.- Propiedades de los analizadores de DRX.

	1	2
Modelo	Siemens D-5005	Phillips 3011/20
Rango de barrido (°)	20-90	20-90
Voltaje (Kv)	40	40
Amperaje (mA)	30	20
Radiación	Cu K	Co K
Velocidad de barrido (2/seg)	0.154	0.02
Ubicación	IVIC	INGEOMIN

e. Espectroscopia Infrarrojo (IR)

La espectroscopia infrarroja se empleó primordialmente para la identificación y determinación de estructuras orgánicas presentes en los distintos compuestos. Los análisis de IR se efectuaron en un espectrómetro marca NICOLET, modelo MAGNA

560 en un rango de barrido de 400 a 4000 cm^{-1} , ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Las muestras sólidas se prepararon en pastillas con 95 % de KBr.

f. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido MEB se empleó para observar y analizar la composición superficial y homogeneidad de los sólidos con la finalidad de asociar dichas características con la actividad en la reacción catalítica.

Las muestras fueron recubiertas con plata, para ver la morfología y porosidad de las mismas. El equipo empleado para este análisis fue un HITACHI modelo S-2400, con un THERMO ELECTRON CORPORATION el cual arroja los electrones y un SPUTTER-E102 el cual representa el metalizador o ionizador. Este análisis se llevó a cabo en la Escuela de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería UCV.

III.4. MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad catalítica de los sólidos sintetizados, se llevó a cabo en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV. Éste análisis, se determinó por medio de dos etapas:

1. Pretratamiento con CS_2/H_2

Este pretratamiento se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo, en el cual se hizo pasar una corriente de 60 ml/min. de hidrógeno y 0,04 ml/min. de disulfuro de carbono manteniendo ese flujo a través del catalizador a 250 °C y presión atmosférica por dos (2) horas. Una vez finalizado dicho tratamiento se procedió a medir la actividad de los sólidos.

2. Medida de la actividad en HDS de Tiofeno

Luego de finalizado el pretratamiento con CS_2/H_2 , se llevó a cabo la reacción de HDS *in situ*; para ello, se suministró Tiofeno ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) al reactor y se transportó por

arrastre con ayuda de una corriente de 60 ml/min. de H_2 y 0,04 ml/min. de CS_2 a una temperatura de 350 °C y 33atm de presión. Una vez alcanzada dichas condiciones, se empezó a inyectar los productos de la reacción en un cromatógrafo de gases. Para calcular la conversión de tiofeno, se tomó el producto de la reacción cada 20 minutos durante 3 horas. La conversión de Tiofeno alcanzada se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\%Conversión = \left[\frac{Co - Cf}{Co} \right] \times 100$$

Donde:

Co : Concentración inicial de Tiofeno

Cf : Concentración final de Tiofeno

El diagrama del equipo que se empleará para medir la actividad catalítica de los sólidos en HDS de tiofeno, se observa en la figura 8.

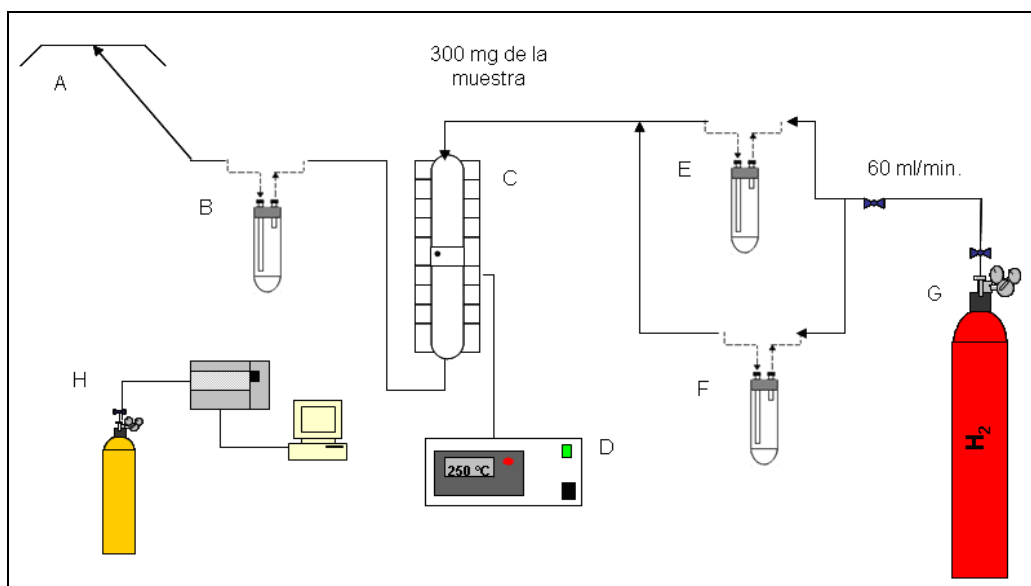


Figura 8.- Equipo empleado para la HDS de tiofeno. A: Campana, B: Trampa de KOH, C: Reactor de flujo continuo, D: Horno de control de temperaturas, E: Burbujeador de CS_2 , F: Burbujeador de tiofeno, G: Bombona de hidrógeno y H: Cromatógrafo de gases.

Capítulo IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPITULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentará y explicará los resultados obtenidos en este proyecto, tanto para los precursores como para los sólidos elaborados, se contempla:

1. Resumen de la nomenclatura usada para la identificación de los sólidos elaborados.
2. Resumen de las condiciones de síntesis de los nitruros y carburos sintetizados.
3. Caracterización fisicoquímicamente de los sólidos.
4. Evaluación de la actividad catalítica de los carburos y nitruros obtenidos en la reacción de Hidrodesulfuración de Tiofeno.

IV.1. Nomenclatura usada para la identificación de todos los sólidos elaborados

La simbología usada para la identificación de los sólidos consta de un código de dos letras y un dígito, donde la primera se refiere al tipo de fase activa soportada **P**(precursor), **N**(nitruro) ó **C**(carburo), la segunda al soporte empleado, **A**(alúmina) o **S**(sílica) y el dígito indica la proporción presente de niobio con respecto al molibdeno. Tal como se muestra en la tabla 4:

Tabla 4.- Simbología usada para identificar los sólidos.

Simbología empleada	Metales presentes M_I-M_{II}	Proporción en peso de $M_I : M_{II}$	Soporte empleado
P1/A, N1/A, C1/A	Nb-Mo	1:3	Al_2O_3
P2/A, N2/A, C2/A	Nb-Mo	2:3	Al_2O_3
P1/S, N1/S, C1/S	Nb-Mo	1:3	SiO_2
P2/S, N2/S, C2/S	Nb-Mo	2:3	SiO_2

IV.2. Resumen de las condiciones de síntesis de los nitruros y carburos elaborados

Tabla 5.- Condiciones de Síntesis de los sólidos sintetizados.

Código	Condiciones de Síntesis					Pasivación	
	Temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (°C/min.)	Gas de Síntesis	Caudal (ml/min.)	Tiempo (min.)	Caudal (ml/min.)	Tiempo (min.)
C₁/A	800	10	CH ₄ -H ₂	100	60	50	60
N₁/A	700	3	NH ₃	100	180	50	60
N_{1a}/A	800	3	NH ₃	100	60	50	60
C₂/A	800	10	CH ₄ -H ₂	100	60	50	120
C_{2a}/A	800	10°C/min (22-500°C) y 5°C/min (500-800°C)	CH ₄ -H ₂	100	60	50	60
N₂/A	700	3	NH ₃	100	180	50	120
C₁/S	800	10	CH ₄ -H ₂	100	60	50	60
N₁/S	700	3	NH ₃	100	60	50	60
C₂/S	800	10	CH ₄ -H ₂	100	60	50	60
N₂/S	700	3	NH ₃	100	60	50	60

IV.3. Caracterización fisicoquímica de los sólidos

Luego de la obtención de los sólidos precursores y posterior síntesis de los mismos a carburos y nitruros soportados, se procedió a la caracterización de todos los sólidos mediante las siguientes técnicas:

I. Análisis Elemental

Con esta técnica se pudo determinar el porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno presente antes y después de cada tratamiento, es decir, a todas las muestras preparadas. Los resultados obtenidos de esta evaluación son reportados en la Tabla 6.

Tabla 6.- Porcentaje experimental de todos los sólidos.

	Catalizador	Porcentaje Experimental [%]		
		Carbono	Nitrógeno	Hidrógeno
Precursores	P1/A	3,84	1,85	2,09
	P2/A	4,37	1,89	2,24
	P1/S	3,90	1,67	2,41
	P2/S	4,63	2,74	1,42
Carburos	C1/A	0,90	0,53	0,45
	C2/A	0,54	0,63	0,98
	C2a/A	0,89	2,05	0,85
	C1/S	0,36	0,56	0,25
	C2/S	0,73	0,41	0,42
Nitruros	N1/A	0,05	3,39	1,01
	N1a/A	0,08	1,36	0,74
	N2/A	0,06	1,63	0,86
	N1/S	0,09	3,15	0,88
	N2/S	0,04	3,65	0,80

Los porcentajes teóricos de carbono y nitrógeno esperado para las relaciones másicas **1:3** son 2,02 y 2,35 respectivamente y para la relaciones en peso **2:3** se espera 2,53 y 2,95 correspondientemente, estos valores son calculados bajo la suposición, que se obtendrá un complejo con una proporción atómica de molibdeno y de niobio igual a uno (1). De la tabla 6, se puede apreciar que los nitruros elaborados tuvieron un alto contenido de nitrógeno comparado con el teórico, lo cual es algo esperado y favorable ya que se puede confirmar la obtención de ellos y confirmar los demás análisis; en el caso de los carburos también se puede afirmar lo mismo a pesar

de que su contenido experimental comparado con el teórico para ambas proporciones es un poco baja pero esto quiere decir que en esos casos la relación atómica de los metales no es 1:1 y por ende no se descarta la obtención de los mismos.

II. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para conocer la temperatura de descomposición de los sólidos precursores y conocer los grupos funcionales que se pierden térmicamente en la muestra se realizó el análisis termogravimétrico; con el cual se pudo garantizar un rango de temperatura adecuado para la obtención del área superficial de los sólidos, ya que sin previo análisis no se podía obtener dicho valor y a su vez corroborar con IR los grupos funcionales no presentes. Los termogramas de cada precursor se muestran y explican a continuación:

En la figura 9, se muestra el termograma que se obtuvo al aumentar la temperatura del precursor P_1/A a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ de la cual se observa que el complejo sufre tres descomposiciones térmicas en las cuales hay cambios de peso, la primera entre 40 y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cual sufre una pérdida de masa de $0,06\text{ mg}$ (masa inicial $0,4\text{ mg}$) debido a la desorción de agua en la estructura; la segunda se presenta entre 100 y $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una reducción de masa de $0,09\text{ mg}$ ocasionada por la descomposición de los grupos aminos y la tercera ocurre entre 240 y $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el mayor cambio de masa de $0,18\text{ mg}$ causado por la descomposición de los grupos hidroxilos y de los oxalatos. Para temperaturas mayores a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa la estabilización de la especie.

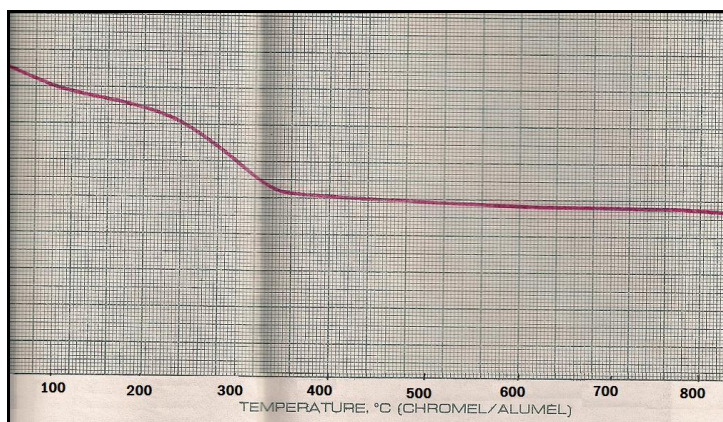


Figura 9.- Termograma del precursor P_1/A .

El termograma mostrado en la figura 10, refleja el comportamiento y los cambios de peso que sufre el precursor P_2/A en una atmósfera reductora de hidrógeno-nitrógeno en la cual se observa cambios muy parecidos a la figura anterior por ser los mismos componentes pero distintas proporciones en peso, lo cual genera una curva termogravimétrica característica de este material debido a las secuencias únicas de las transiciones físicas que ocurren en un barrido determinado de temperatura.

El termograma para el precursor P_2/A permite observar que el complejo sufre tres descomposiciones térmicas en las cuales hay pérdida de masa, la primera entre 40 y 100 °C, con un máximo en 80 °C con un cambio de peso de 0,125 mg (masa inicial 0,4 mg) ocasionado por la evaporación del agua de la muestra proveniente de la sal de partida y por la exposición de la muestra al aire; la segunda se presenta entre 100 y 200 °C con un cambio de masa de 0,05 mg causado por la desorción de los grupos aminos; y la tercera ocurre entre 220 y 380 °C con una pérdida de masa de 0,175 mg representando el mayor cambio debido a la descomposición de los grupos oxalatos y el agua estructural. Para temperaturas mayores a 400 °C se observa la estabilización del complejo.

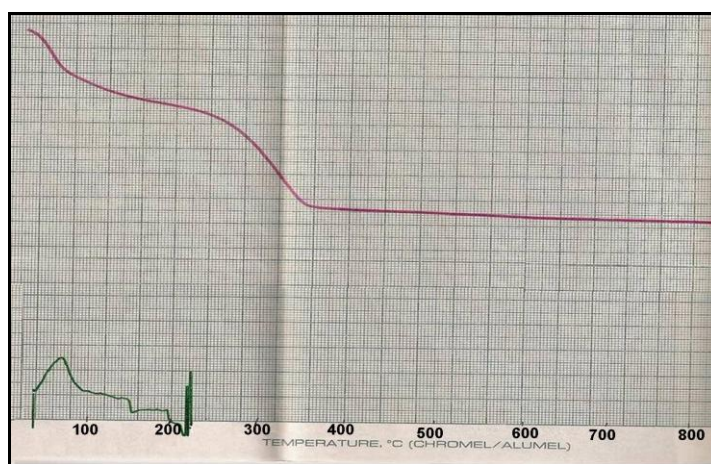


Figura 10.- Termograma del precursor P_2/A .

En la figura 11, se muestra el termograma del precursor P_1/S donde se aprecia una pérdida de peso entre 20 y 100 °C en la cual se tuvo una disminución de 0,09 mg; entre 200 y 280 °C se presentó un cambio de masa de 0,2 mg y entre 520 y 580 °C se

tuvo un cambio de masa de 0,03 mg, lo cual representan un 80% de la masa total; teniendo como masa inicial 0,4 mg ocasionado todo por el agua no estructural contenido en la muestra, seguido de los grupos aminos y del agua estructural y de una pequeña cristalización del complejo soportado.

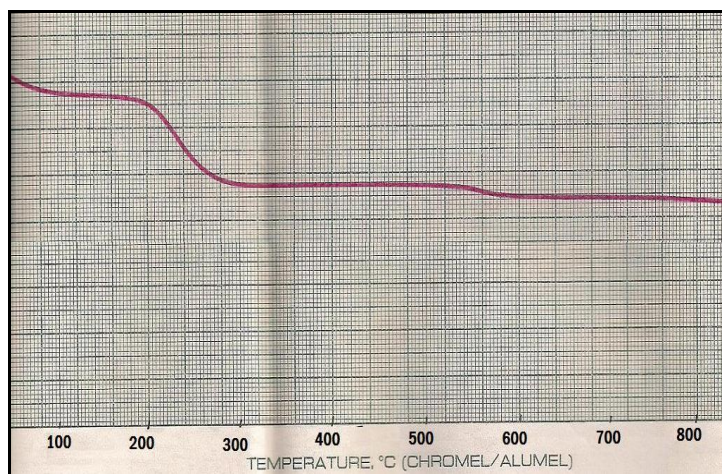


Figura 11.-Termograma del precursor P₁/S.

La curva termogravimétrica del precursor P₂/S (figura 12) muestra una curva parecida a la anterior, ya que este material está compuesto de los mismos metales y soporte que en la figura anterior pero con distintas relaciones máxicas entre los metales. El termograma, presenta cuatro (4) cambios de peso, las cuales son: entre 20 y 100 °C con una pérdida de masa de 0,15 mg (masa inicial 0,4 mg) producido por el agua no estructural proveniente de la muestra; entre 100 y 200 °C donde se pierde 0,03 mg producto de la desorción de los grupos aminos; entre 200 y 320 °C en la cual se disminuye 0,18 mg de la masa total debido a el agua estructural y los grupos oxalatos y entre 520 y 580 °C donde hubo una reducción de peso de 0,01 mg producto de una pequeña cristalización del sólido.

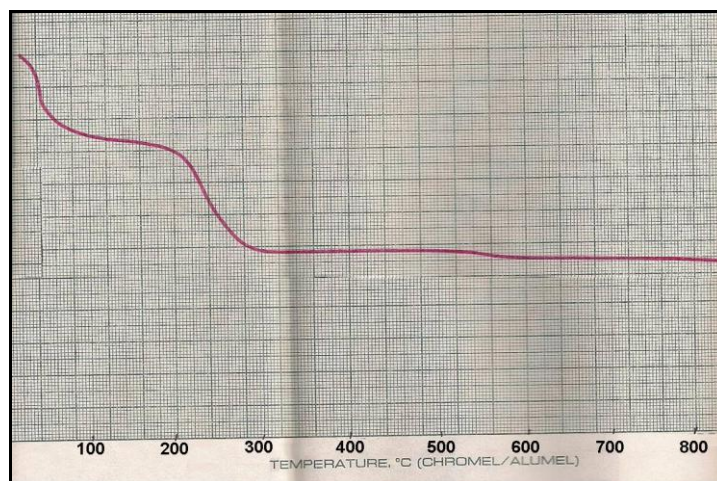


Figura 12.- Termograma del precursor P₂/S.

III. Espectroscopía Infrarrojo (IR)

Se realizaron los IR a cada uno de los sólidos precursores utilizados, con el objetivo de conocer los grupos existentes en cada una de las especies. Todos los IR se explican a continuación:

En la figura 13, se muestra el espectro para el precursor con una relación molar Nb:Mo de 1:3 soportado sobre Al₂O₃, En el mismo se pueden observar fuertes bandas de absorción cercanas a unos 3580 cm⁻¹, producto del estiramiento de grupos O-H de moléculas de agua de hidratación (Brnicevic y Djordjevic. 1976). Adicionalmente, se observa una banda a 1701 cm⁻¹ propia de la presencia de oxalatos coordinados (Galesic y col, 1977). También se encuentran presentes otras bandas de interés, como la señal ubicada a 1403 cm⁻¹ particular del ión amonio, a causa de las vibraciones de flexión de grupos N-H (Pereira, 2001). La señal observada en 1300 cm⁻¹ así como la región comprendida por debajo de 1000 cm⁻¹ han sido asignadas a la alúmina. Estos resultados nos indica la presencia de los grupos existentes como el heptamolibdato de amonio y el complejo amoniacal de niobio.

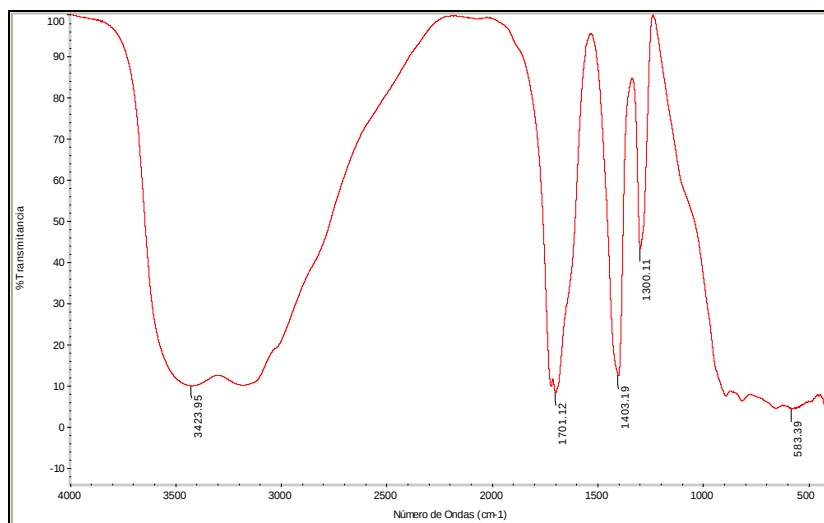


Figura 13.- Espectro Infrarrojo del precursor P₁/A.

El sólido P₂/A (Figura 14), muestra un espectro infrarrojo similar al anterior, en este caso las señales asignadas a los grupos del complejo amoniacal de niobio son más intensas, mientras que las señales correspondientes a la alúmina disminuyen, esto es debido a la mayor cantidad de este complejo para obtener la relación Nb:Mo de 2:3. Adicionalmente se observan señales más intensas a valores por debajo de 900 cm⁻¹, las cuales pueden deberse a enlaces Nb-Mo metal, las cuales deberían ser analizadas por espectroscopía Ramán para poder determinar exactamente su asignación.

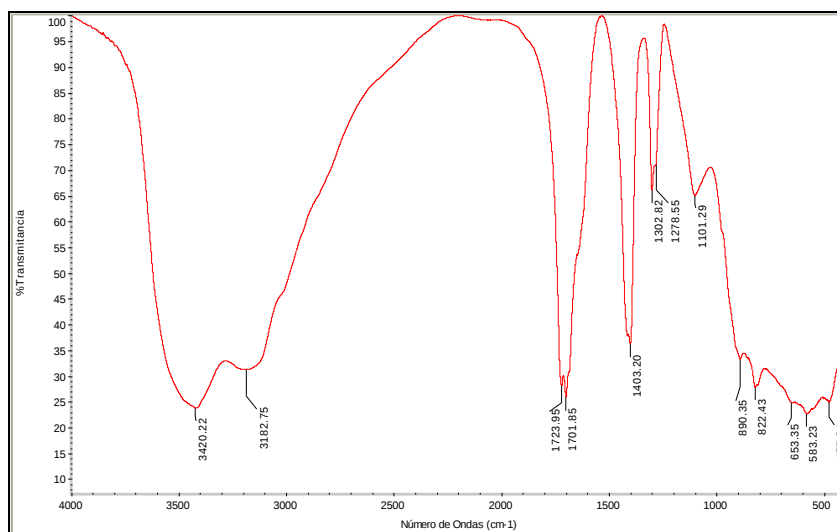


Figura 14.- Espectro Infrarrojo del precursor P₂/A.

Para los sólidos soportados sobre sílica P₁/S (figura 15) y P₂/S (figura 16) en el espectro infrarrojo se observan las señales características correspondientes al estiramiento O-H del agua (3580 cm⁻¹), la señal correspondiente a la vibración del enlace N-H (1402 cm⁻¹) tanto del heptamolibdato de amonio como del complejo amoniacal de niobio, así mismo se encuentra la señal a 1716 cm⁻¹ correspondiente al grupo oxalato del complejo amoniacal de niobio.

La señal característica del soporte (sílica) se observa a 1100 cm⁻¹, el cual corresponde al estiramiento del enlace Si-O, esta señal disminuye en el precursor de relación molar Nb:Mo 2:3, indicándonos una mayor cantidad de sales metálicas que cubren mucha más superficie de la sílica. En estos sólidos, aparecen una señal a 949 cm⁻¹, esta señal ha sido asignada por S. Peltier y C. Duval (1947) y N. Brnicevic y C. Djordjevic (1969) al estiramiento del enlace Nb=O y la cual aumenta su intensidad en el sólido con mayor cantidad de niobio (P₂/S). Es importante destacar que esta señal es observada en los precursores soportados en sílica, esto podría deberse a la menor porosidad de la sílica, en comparación con la alúmina, lo que contribuye a una mayor presencia del complejo amoniacal en la superficie, permitiendo la detección de esta señal por parte del equipo.

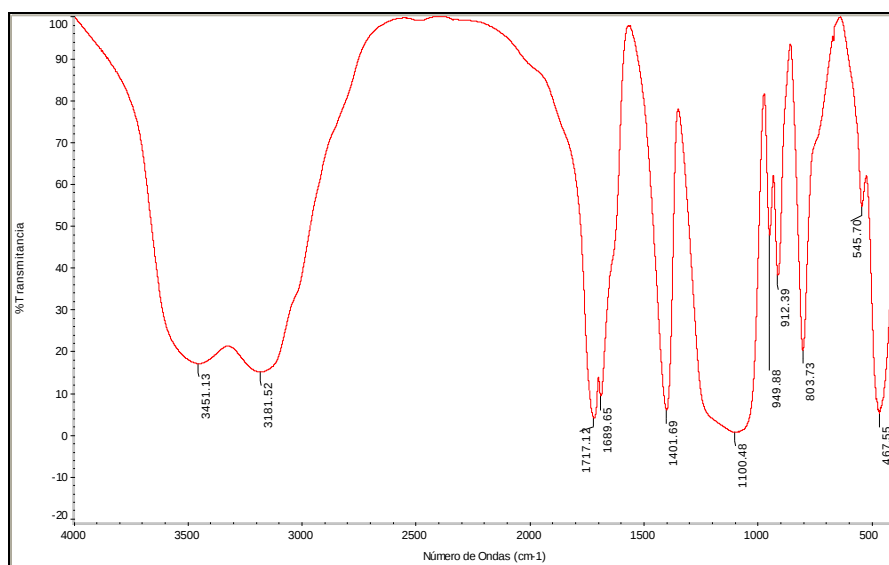


Figura 15.-Espectro Infrarrojo del precursor P₁/S

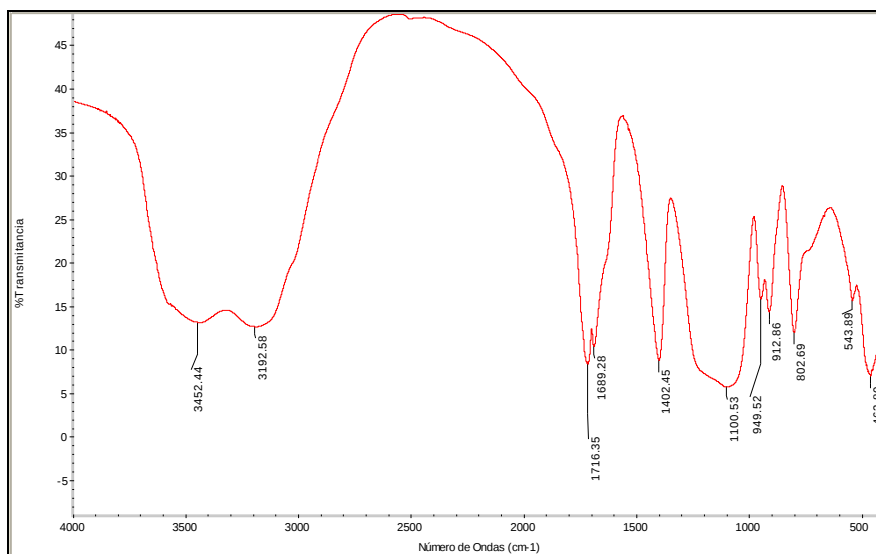


Figura 16.-Espectro Infrarrojo del precursor P₂/S

IV. Área Superficial (B.E.T)

Se determinó el área superficial de los precursores, carburos y nitruros impregnados sobre los soportes de alúmina y sílica por el método de BET mediante adsorción de nitrógeno, con la finalidad de observar la influencia de las diversas síntesis de reacción sobre los sólidos antes y después de cada tratamiento. A continuación se analizarán por medio de gráficas los valores de área superficial específica de todos los sólidos preparados.

1. Catalizador de Nb-Mo soportado sobre Al₂O₃ con proporción másica de 1:3 respectivamente (N₁ o C₁/A).

En la figura 17 a, muestra las áreas superficiales tanto para la muestra carburada a 800 °C como para el precursor y el soporte empleado para tal investigación y a la derecha se muestra el área superficial del soporte, del sólido precursor y de los sólidos nitrurados a 700 °C y 800 °C.

En ambas figuras se observa, que el área del sólido luego de la impregnación con el soporte es de 94,7 m²/g y el área del soporte (alúmina) es de 191,9 m²/g, de

donde se aprecia una reducción del área con respecto a la del soporte, lo cual es atribuible a la incorporación de las sales precursoras utilizadas, ya que permanecen en su forma iónica y cuyo tamaño molecular es mucho mayor que el de los precursores.

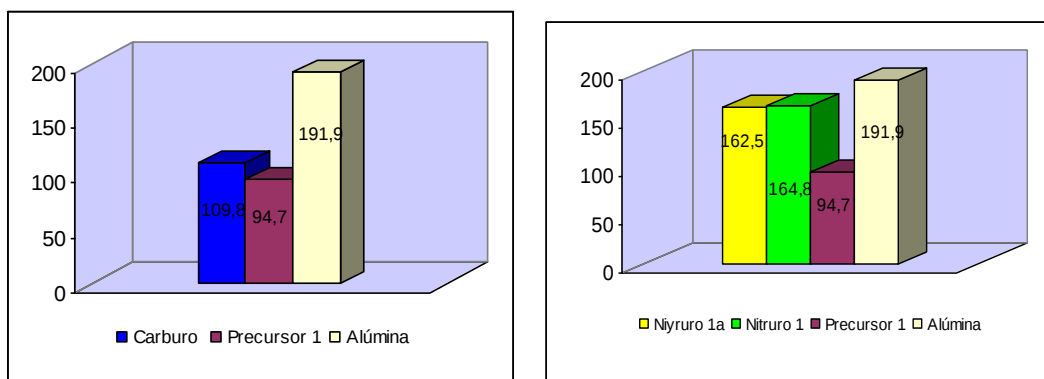


Figura 17.- Área superficial específica (m²/g) del C₁ y N₁/A, a) Para Carburo y b) Para Nitruro.

La muestra carburada (C₁/A) tuvo un área de 109,8 m²/g y el área de la muestra nitrurada N₁/A fue de 164,8 m²/g siendo mayor que la del precursor pero menor a la del soporte en ambos casos, este comportamiento se debe a una disminución en el tamaño de los compuestos soportados debido a la descomposición de este, como se muestra en los análisis termogravimétricos, a el menor tamaño de los carburos y nitruros que se encontrarían dispersos en el soporte, pero aún taponando parte del área específica de este. Los valores de área superficial entre las muestras N₁/A y N_{1a}/A, las cuales difieren en la temperatura final son similares, lo que indica que ese factor no tiene influencia sobre este valor.

Igualmente observamos que los valores de área superficial entre los carburos y nitruros para este relación Nb:Mo difieren sustancialmente (figura 17), esto nos indicaría un mayor tamaño de partículas para los carburos que para los nitruros, taponando los poros de la alúmina, este mayor tamaño podría deberse a las partículas de carburos bimetalicos , u óxidos de los metales que se estarían formando sobre la superficie.

2. Catalizador de Nb-Mo soportado sobre Al_2O_3 con proporción másica de 2:3 respectivamente (N_2 o C_2/A).

En la figura 18 b, se presentan las áreas superficiales de la alúmina seguido del precursor y finalmente de la muestra nitrurada y a la izquierda se muestra el área superficial del precursor, del soporte y de los sólidos carburados a 800 °C con 5° C/min y 10 °C/min.

En ambas figuras se observa, que el área del soporte es de 191,9 m²/g y el área del sólido precursor es de 63,8 m²/g, de donde se observa una disminución del área, lo cual es atribuible al taponamiento de los poros con las especies provenientes de las sales precursoras manejadas.

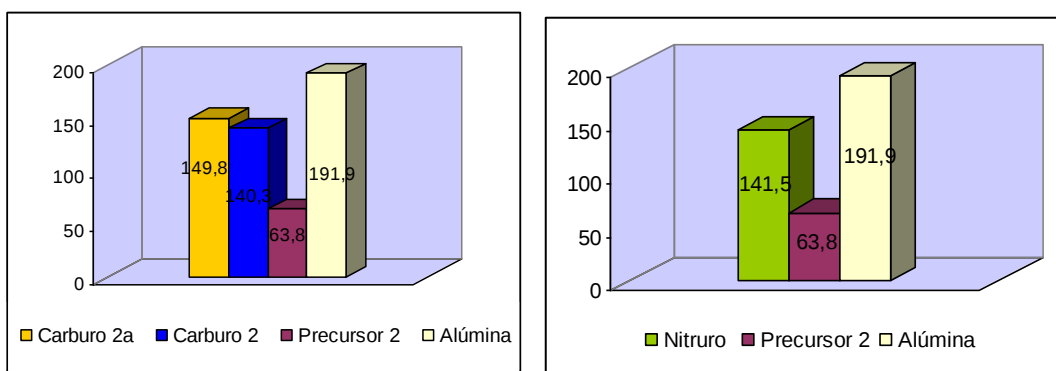


Figura 18.- Área superficial específica (m²/g) del C_2 y N_2/A , a) Para Carburo y b) Para Nitruro.

Se observa que ambas muestras tanto carburadas como nitruradas alcanzan un valor de área superficial; además, se aprecia que la muestra carburada **2a** (800 °C, 5°C/min. y 1h de reacción) alcanzó un área de 149,8 m²/g, siendo esta mayor que la de la muestra carburada **2** (de 24 °C a 500 °C con 10°C/min. hasta 800 °C a 5°C/min. y 1h de reacción) lo que nos podría indicar que al someter la muestra a reacción en dos etapas influyen en aumentar el área superficial, sin embargo, todavía sigue siendo menor que el soporte, lo que implica que en ambos casos está ocurriendo el taponamiento del soporte por partículas que podrían considerarse del mismo tamaño.

Vale la pena destacar que las áreas superficiales de los carburos y nitruros con la proporción másica Nb:Mo igual a 2:3 se mantienen en el orden de $140 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que nos podrían indicar que el tamaño de partículas de carburos y nitruros son similares y provocan en igual medida el taponamiento de los poros de la alúmina.

3. Catalizador de Nb-Mo soportado sobre SiO_2 con proporción másica de 1:3 respectivamente (N_1 o C_1/S).

En la figura 19, se muestran las áreas superficiales tanto para la muestra carburada a 800°C y nitrurada a 700°C , como del precursor y el soporte empleado (Sílica) para ambos tratamientos.

En ambas figuras se observa, que el área del sólido precursor impregnado con el soporte es de $41,5 \text{ m}^2/\text{g}$ y el área de la sílica es de $135,2 \text{ m}^2/\text{g}$, de donde se aprecia una disminución del área con respecto a la del soporte debido a que las especies provenientes de las sales precursoras de partida están ocupando los poros del soporte.

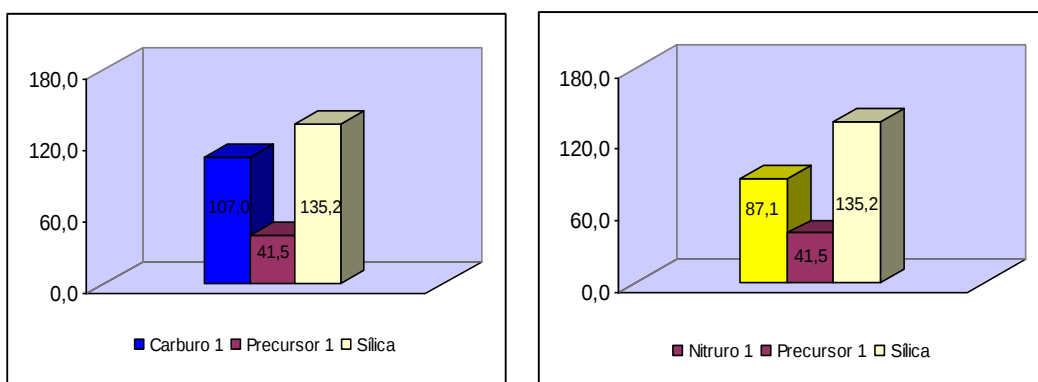


Figura 19.- Área superficial específica (m^2/g) del C_1 y N_1/S .

El área superficial de la muestra carburada y nitrurada soportada sobre sílica (C_1/S y N_1/S) se muestran más altas que el área del precursor pero un poco más baja con respecto a la del soporte, esto corresponde a la difusión y dispersión de los metales en el soporte, lo cual es catalíticamente favorable. El área superficial de los carburos es mayor que los nitruros, lo que indicaría que los carburos tendrían un

menor tamaño de partículas que los nitruros, una mejor dispersión en el soporte o que los nitruros sean del tipo bimetálico.

4. Catalizador de Nb-Mo soportado sobre SiO_2 con proporción másica de 2:3 respectivamente (N_2 o C_2/S).

En la figura 20, se presentan las áreas superficiales tanto para el precursor, el soporte empleado, la muestra carburada a 800°C , y el sólido nitrurado a 700°C .

En ambas figuras se observa, que el área del soporte de sílica es de $135,2 \text{ m}^2/\text{g}$ y el del sólido precursor es de $41,5 \text{ m}^2/\text{g}$ donde se aprecia una reducción debido a la incorporación de las sales precursoras de partida.

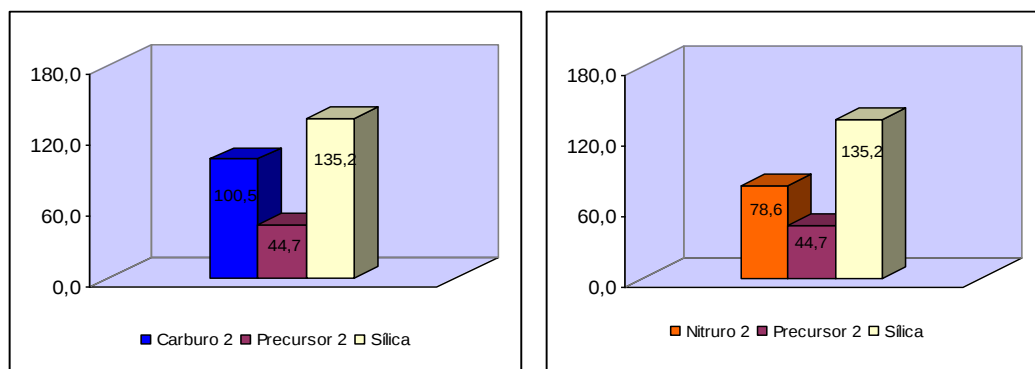


Figura 20.- Área superficial específica (m^2/g) del C_2 y N_2/S .

Se puede observar en la figura 20, que el comportamiento en estos sólidos tienen el mismo comportamiento que en el caso de la relación Nb:Mo 1:3, es importante señalar que en el caso de la sílica la variación de área superficial entre el soporte y el precursor es independiente de la relación molar Nb:Mo, por el contrario en la alúmina, el precursor con la relación molar 2:3, donde la cantidad del complejo de niobio (más grande), posee menor área superficial, lo que ocasiona un mayor taponamiento de los poros de la alúmina.

V. Difracción de Rayos X (DRX)

Con la finalidad de identificar los sólidos sintetizados y observar los efectos que producen los distintos procesos de síntesis (impregnación, carburación y/o nitruración) en las muestras, se realizó el estudio mediante la técnica de difracción de rayos X. Los difractogramas analizados para cada muestra en este capítulo presentan los datos cristalográficos de: soporte identificado con la letra (a), el óxido precursor denotado con la letra (b) y el sólido carburado o nitrurado según sea el caso e identificado con la letra (c). Todas las fichas empleadas para la identificación de cada sólido se encuentran en el Apéndice B.

1. Catalizador de Nb-Mo soportado sobre Al_2O_3 con proporción másica de 1:3 respectivamente (N_1 o C_1/A).

La figura 21, muestra el difractograma resultante del tratamiento de carburación al precursor P_1/A sintetizado a 800 °C con una rampa de calentamiento de 5°C/min. durante una (1) hora de síntesis, con una mezcla carburante de CH_4/H_2 , la cual favoreció la formación de una fase poco cristalina con picos definidos de un **NbMo_{1,6}-O-C/** confirmado según la literatura de Carburo bimetálico de Nb-Mo soportado: Síntesis, caracterización y reactividad (Schwartz y Oyama, 2000), donde las reflexiones 2θ iguales a 37,47 45,59 62 66,70 (Cu $K\alpha$) corresponden al patrón de rayos x presentado por los autores.

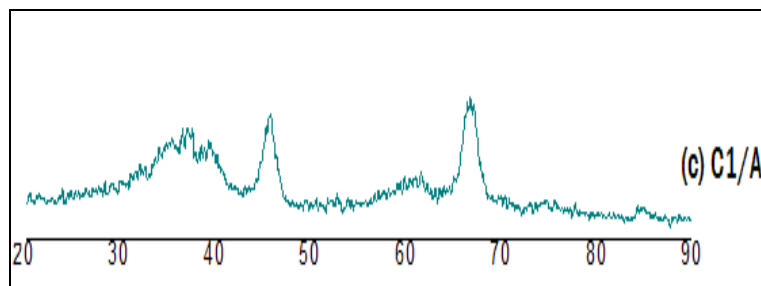


Figura 21.- Difractograma de C_1/A a partir de P_1/A .

En la figura 22, se aprecia los patrones de difracción de la alúmina, del precursor de Nb-Mo soportado sobre γ -Al₂O₃ y las muestras nitruradas a 700 °C y 900 °C.

En la figura 22a se observa las señales amorfas características de la alúmina de acuerdo a la ficha # JCPS 49-0134 y en la figura 18b se muestra el sólido impregnado, en donde se observa la presencia tanto del heptamolibdato de amonio como también del complejo amoniacal de niobio identificados con la ficha # JCPS 70-1707 y JCPS 83-1993 respectivamente, lo cual nos indica que las especies metálicas están fijadas en el soporte y se podría encontrar el respectivo carburo o nitruro, según sea el caso.

Luego del tratamiento de nitruración a 700 °C, el difractograma (Fig. 22c) mostró unos picos representativos de un nitruro de niobio-molibdeno (NbMoN), sin embargo éstos no sobresalen casi debido a que el soporte solapa las señales de los metales fijados en el soporte, sin embargo los picos aunque en muy poca intensidad, se encuentran en las mismas distancias y ángulos, según la ficha # JCPS 33-0928 atribuido a las señales ubicadas en 37,08 45,59 y 67,2 (2 θ en Cu - K α) perteneciente al **NbMoN** tetragonal, lo que significa que en el proceso de nitruración se obtuvieron estas especies. En vista del resultado anterior, se realizó un nuevo tratamiento de nitruración (N_{1a}/A) hasta 800 °C para tratar de encontrar picos con mayor intensidad, aumentando la temperatura del tratamiento y tal como se observa en la figura 22d no ocurrió lo esperado, ya que el difractograma presentó el mismo comportamiento, lo que indica que el aumento en la temperatura final de nitruración no afecta el tamaño de las partículas o la cristalinidad de estas, en la superficie.

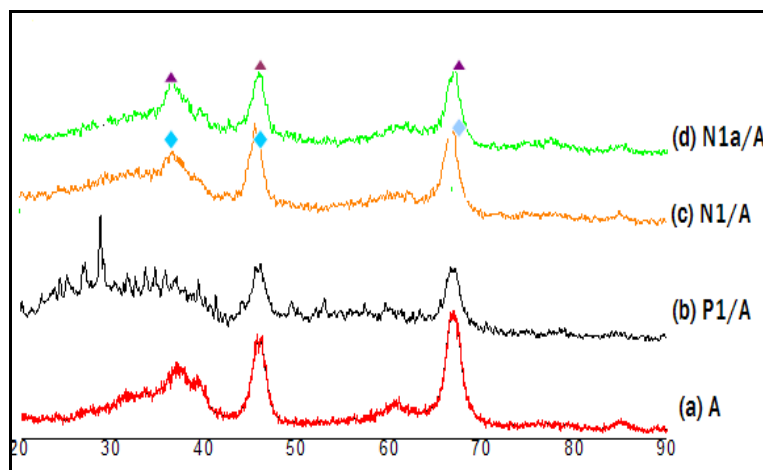


Figura 22.- Difractograma de N_1/A a partir de P_1/A .
 (▲) (t)- MoNbN y (◆) (t)- MoNbN

2. Catalizador de Nb-Mo soportado sobre Al_2O_3 con proporción másica de 2:3 respectivamente (N_2 o C_2/A).

Para la elaboración del carburo de niobio molibdeno soportado sobre alúmina con proporción de 2:3, se realizó a partir del precursor (P_2/A) a 800 °C durante una (1) hora de reacción empleando como flujo de síntesis CH_4/H_2 y como flujo de pasivación O_2/Ar . En la figura 23, se muestra los patrones de difracción de rayos-X del sólido carburado soportado en conjunto con el patrón del soporte $\gamma-Al_2O_3$ donde se muestra un difractograma con amplio rango de ángulos típicos de un sólido amorfo, así como también se observa un alto dominio de **oxi-carburo de Nb-Mo/ $\gamma-Al_2O_3$** tal como lo reportó Schwartz y Oyama (2000) para carburos bimetalicos soportados de metales de transición. Además, se aprecia que los ángulos 2θ iguales a 37,47 45,59 62 66,70 ($Cu K\alpha$) corresponden al difractograma presentado por dichos autores.

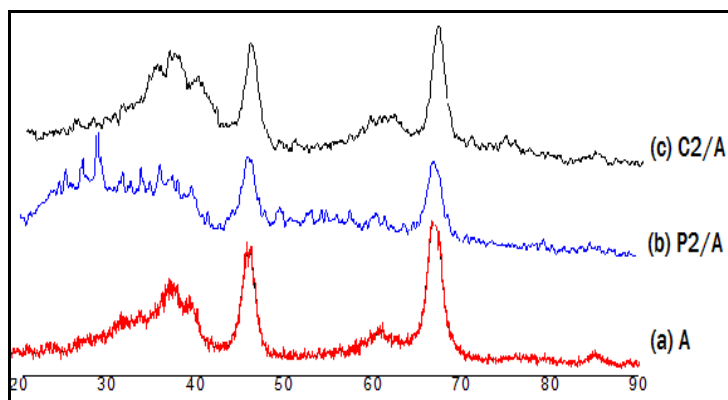


Figura 23.- Síntesis de C_2/A a partir de P_2/A .

Con la intención de encontrar una fase pura de carburo de niobio-molibdeno se le realizó un tratamiento distinto al mismo precursor. Variando la temperatura programada de reacción en dos etapas, en la primera etapa se elevó la temperatura linealmente hasta 500 °C empleando como velocidad de calentamiento 10 °C/min. seguidamente en la segunda etapa se calentó hasta 800 °C variando la temperatura a razón de 5 °C/min. durante una (1) hora de reacción. Obteniéndose como resultado un **óxi-carburo de Nb-Mo/ γ - Al_2O_3** reportado por Schwartz y Oyama (2000) al igual que la muestra anterior, observándose los mismos ángulos 2θ iguales a 46,54 54,21 72,5 80,04 (Co $K\alpha$) pero con intensidades un poco más altas y con algo de cristanilidad, tal como se muestra en la figura 24.

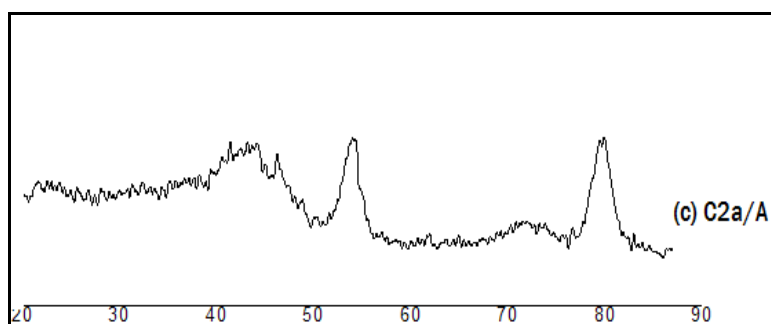


Figura 24.- Síntesis de C_{2a}/A a partir de P_2/A .

La figura 25, muestra el DRX del nitruro de Nb-Mo soportado sobre alúmina con relación en peso igual a 2:3, donde se observa que las reflexiones 2θ iguales a 43,31 53,42 y 79,9 (Co $K\alpha$) corresponden a la ficha # JCPDS 33-0928 del **nitruro de**

Nb-Mo en su fase tetragonal, así mismo se nota la muy baja proporción de carga metálica presente en la alúmina ya que no sobresalen los picos representativos del NbMoN coincidente con dicha ficha.

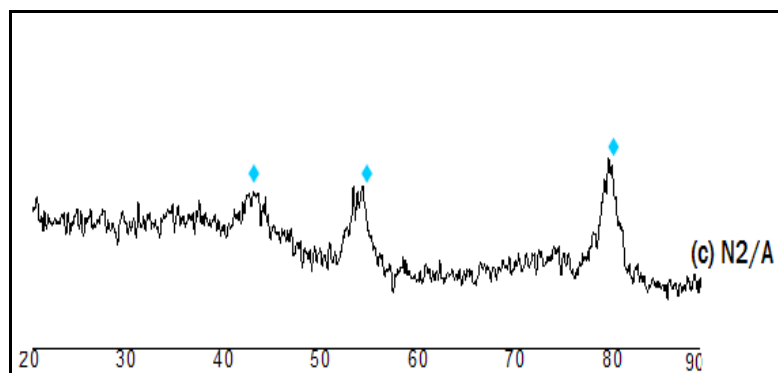


Figura 25.- Difractograma de N_2/A a partir de P_2/A .
(♦) (t)- MoNbN

3. Catalizador de Nb-Mo soportado sobre SiO_2 con proporción másica de 1:3 respectivamente (N_1 o C_1/S).

En la figura 26, se presentan los difractogramas de rayos-x, del la sílica (Fig. 26a), del precursor soportado sobre SiO_2 (Fig. 26b) y de su fase carburada a 800 °C (Fig. 26c).

El difractograma del soporte empleado (Fig. 26a), presenta los picos definidos, característico de este material amorfo coincidentes con la ficha # JCPS 82-1565, de igual manera, en la (Fig. 26b), que corresponde al difractograma del P_1/S , se puede observar un material amorfo en el que se logra identificar tanto la fase del heptamolibdato de amonio apoyado con la ficha # JCPS 70-1707, como también el complejo amoniacal de niobio reconocido con la ficha # JCPS 83-1993. De lo que se puede concluir, que estas especies se encuentran en la superficie de la sílica.

El DRX de la muestra luego del tratamiento de carburación a 800 °C durante una (1) hora de reacción con una rampa de calentamiento de 10°C/min., se muestra en la Fig. 26c, donde se observa la estructura amorfa característica de la sílica

coincidente entre los ángulos 2θ 20 y 30, así como también se aprecia que los ángulos 2θ iguales a 36,91 42,55 62,31 y 74,55 (Cu $K\alpha$) no corresponden exactamente con los ángulos 2θ del carburo de niobio correspondiente a la ficha # JCPS 72-2390 ni tampoco coinciden en los ángulos característicos de la ficha # JCPS 15-0457 correspondiente al carburo de molibdeno, de lo que se puede suponer que se obtuvo una fase del tipo **carburo de Niobio-Molibdeno** ya que se puede apreciar que los ángulos del C_1/S se encuentran entre los ángulos del carburo de niobio y del carburo de molibdeno.

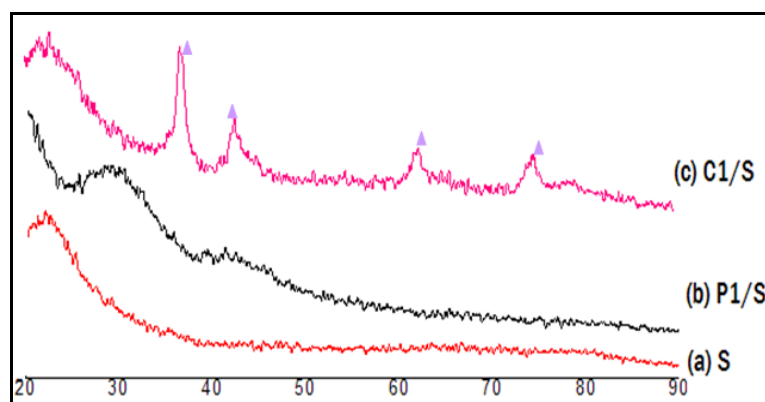


Figura 26.- Difractograma de C_1/S a partir de P_1/S .
(▲) - MoNbC

La figura 27, muestra el DRX del N_1/S tratado a 700 °C durante una (1) hora de reacción con una rampa de calentamiento de 3°C/min. Se aprecian tres picos coincidentes con la ficha # JCPS 77-1999 atribuido a las señales ubicadas en 42,34 57,63 y 81,24 (2θ en Co - $K\alpha$) perteneciente a la fase MoN del **Nitruro de Molibdeno** el cual posee una red cristalina hexagonal y representa un 36 % de la fase total sintetizada. Así mismo se observa la estructura amorfa característica de la sílica visibles entre los ángulos 2θ 25 y 38, al igual, que casi no sobresalen los picos representativos del MoN, lo que hace suponer un tamaño muy pequeño de esta fase, poca cristalinidad o que estos se encuentran dentro de los poros del soporte.

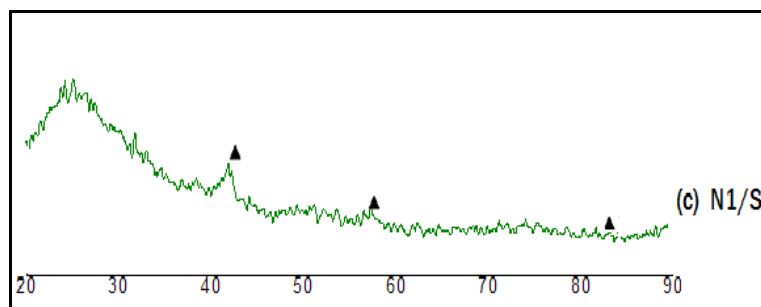


Figura 27.- Difractograma de N_1/S a partir de P_1/S .
(▲) (h)- MoN

4. Catalizador de Nb-Mo soportado sobre SiO_2 con proporción másica de 2:3 respectivamente (N_2 o C_2/S).

En el difractograma del C_2/S (Fig. 28), se observa la estructura amorfa característica de la sílica atribuible entre los ángulos 2θ 20 y 30. El tratamiento de carburación a 800 °C durante una (1) hora de reacción con 10°C/min. como rampa de calentamiento, en donde se puede visualizar que los ángulos 2θ iguales a 43,02 49,3 73,15 ($Co\ K\alpha$) se encuentran entre los ángulos del Nb_6C_5 y del Mo_2C correspondientes a las fichas # JCPDS 72-2390 y # JCPDS 15-0457 respectivamente. Por lo que se puede considerar que el tratamiento de carburación con dichas condiciones de operación, favoreció a la formación de una fase **carburo de Niobio-Molibdeno**.

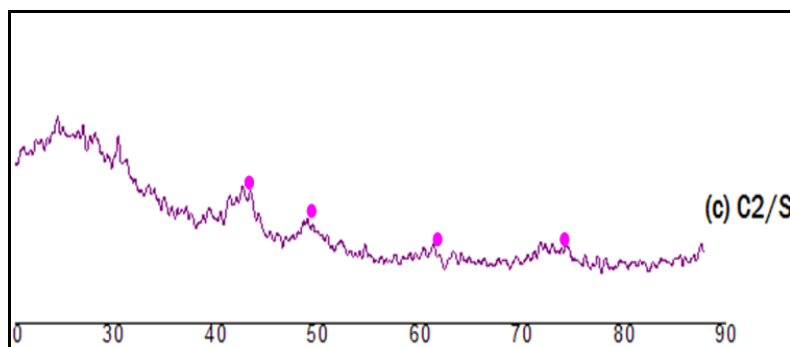


Figura 28.- Difractograma de C_2/S a partir de P_2/S .
(●) MoNbC

En la figura 29c, se muestra el difractograma del N_2/S donde se evidencia la presencia de la fase hexagonal del MoN el cual representa un 46% del sólido obtenido, atribuido a los ángulos 2θ iguales a 31,9 36,2 51,46 62,82 y 70,58 (Cu

K α) ratificados por la tarjeta # JCPS 77-1999. Adicionalmente, se observan reflexiones del MoN con estructura hexagonal correspondiente a un 22% del sólido, identificado por la tarjeta # JCPS 25-1367 con tres (3) picos atribuibles 49,05 65,2 y 74,4 (Cu K α) y el soporte sílica constituye un 31% del total del sólido. De lo anterior, se puede pensar que se estaría obteniendo una mezcla de fases de **nitruros de molibdeno**.

El sólido N₂/S fue sintetizado a 700 °C durante una (1) hora con 3°C/min. como velocidad de calentamiento, empleando para ello amoníaco como gas de reacción, a partir del P₂/S. En la figura 29b, se observa entre los ángulos 2 θ 20 y 30 la banda característica de la sílica y a su vez se aprecia aunque muy débilmente los picos representativos de las sales de partida heptamolibdato de amonio identificado con la ficha # JCPS 70-1707 y el complejo amoniacal de niobio reconocido con la ficha # JCPS 83-1993. Sin embargo si se pueden apreciar pequeñas señales correspondientes a fases del nitruro de molibdeno, lo que indicarían un tamaño pequeño de partículas, baja cristalinidad o poca cantidad de estas en la superficie del soporte.

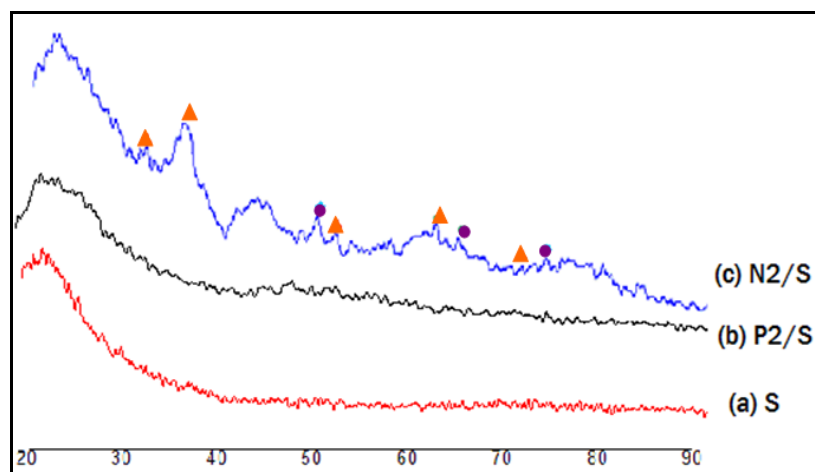


Figura 29.- Difractograma de N₂/S a partir de P₂/S.
 (▲) (h)- MoN (●)(h)- MoN

Cuando se interpretan los valores de área superficial con los resultados de DRX, podemos observar que en todos los precursores, se observó la presencia de las sales de partida, indicándonos esto que al estar en la superficie del soporte, taponan los poros de este dejando poca área superficial libre.

En lo que respecta a cada uno de los grupos de sólidos catalíticos, los resultados de DRX también están en concordancia con los valores de área, ya que al obtenerse especies más grandes sobre la superficie, el área superficial tiende a disminuir, sin embargo en los casos donde se determinaron especies pequeñas MoN (N_2/S) y MoN (N_1S) el área superficial disminuyó drásticamente, debido a que estas especies pueden introducirse con mayor facilidad en los poros del soporte, reduciendo aún más el área superficial en comparación con especies de mayor tamaño que se encuentren en la superficie del soporte.

V. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) fue realizada únicamente a los catalizadores N_1/A , C_2/A y N_2/S , permitiendo evaluar la dispersión de las fases metálicas soportadas.

La micrografía de la muestra nitrurada soportada en alúmina con relación másica entre metales de 1:3 (N_1/A) se muestra en la figura 30, donde se observan partículas de tamaños no uniformes, lisas, grandes, sueltas, y sobre todo bien perfiladas, de lo cual se infiere no existe uniformidad en la muestra. Para el análisis EDX de esta muestra, se encontró una relación molar Nb:Mo igual a 1 en todos los puntos seleccionados, Esto coincide con los resultados de difracción de rayos X, (figura 22) donde se determinó la presencia de especies tipo MoNbN sobre la superficie de la alúmina, y al comparar con los resultados de análisis elemental, la cantidad de nitrógeno (tabla 6), presente en esta muestra coincide con la relación que se tendría para esta especie.

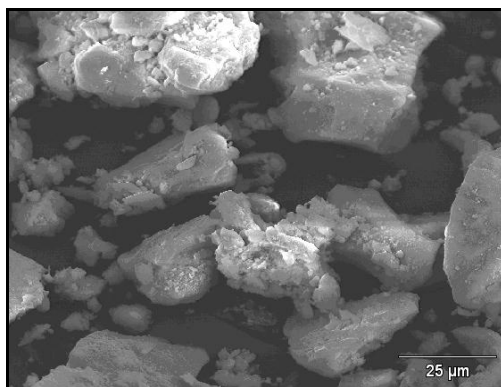


Figura 30.- Micrografía del N₁/A

La imagen de MEB del catalizador C₂/A (figura 31) muestra una estructura bastante amorfa, con gran diversidad de tamaños de partículas y aglomerados, lo que quiere decir, que no hay uniformidad en la muestra; también se pudo apreciar en una parte de la muestra a 25 µm, que los sólidos más oscuros (círculos anaranjados) son en gran parte alúmina pura, los más blancos su contenido mayoritario era molibdeno (óvalos amarillos); y aquellos puntos (Círculo azul) se pudo encontrar niobio y molibdeno lo que coincide con los resultados de EDX donde se determinó una relación molar Nb/Mo (0,42) menor a la relación teórica (0,66), lo que implica puntos donde se pudieron estar formando especies monometálicas de molibdeno con un tamaño tan pequeño que no pueden ser detectadas en el análisis de difracción de rayos X. y en otros puntos que podrían ser atribuidos a las especies oxocarburos de niobio-molibdeno asignadas por difracción de rayos X. (figura 23).

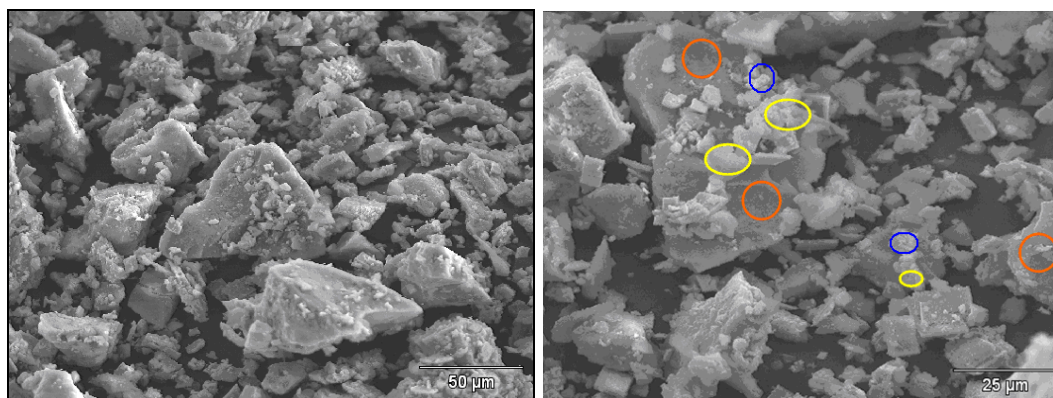


Figura 31.- Micrografía del C₂/A a 50 y 25 µm.

En la figura 32, se aprecia la micrografía de la muestra N₂/A (Nb-Mo/SiO₂, 2:3) en donde se observan puras hojuelas un poco más compactas que las otras muestras pero igual no hay uniformidad en ella y se apreció una sílica bastante húmeda como se visualiza en la misma.

En la figura a 25 μ m. El niobio y molibdeno siempre estuvieron juntos en casi todas las zonas analizadas de la muestra, al igual que la anterior, no hubo uniformidad en el tamaño de las partículas. Los porcentajes de los metales obtenidos por los análisis de EDX nos indican una relación molar Nb:Mo igual a 1, la cual corresponde con la especie encontrada por difracción de rayos X (figura 29), sin embargo la cantidad de nitrógeno por análisis elemental es ligeramente superior, esto podría deberse a la presencia de otras especies nitruradas que podrían estar presentes, las cuales estarían en menor proporción sobre la superficie o serían de menor tamaño lo que ocasionaría que no pudiesen detectarse por difracción de rayos X.

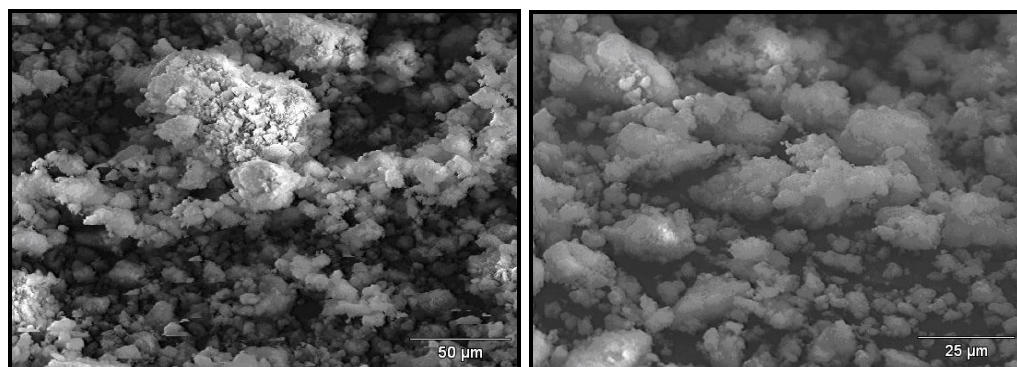


Figura 32.- Micrografía del N₂/S

IV.4. Evaluación de la actividad catalítica de los sólidos elaborados en la Reacción de Hidrodesulfuración de Tiofeno

Con la finalidad de estudiar el comportamiento catalítico de los carburos y nitruros soportados elaborados se realizaron las reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno a 33 atm y 350°C. Los resultados de conversión se muestran en la figura 33.

En dicha figura, se aprecia variaciones importantes entre los sólidos evaluados, por lo que se explicaran cada uno de los factores que podrían estar influyendo en los valores de conversión para cada sólido

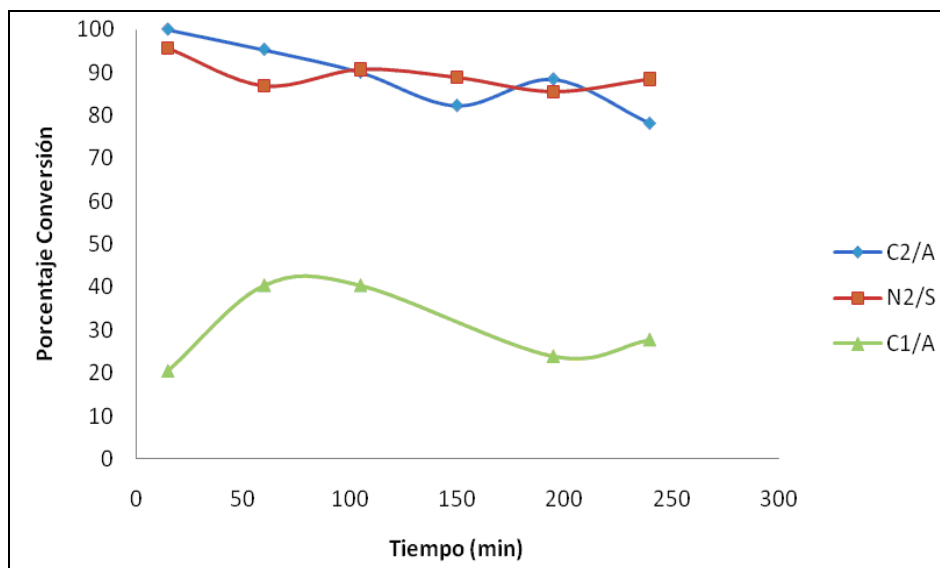


Figura 33.- Porcentaje de conversión en función del tiempo para C_1/A , C_2/A y N_2/S .

En lo que respecta a la relación molar Nb:Mo (figura 34) observamos una importante variación en la conversión, para el catalizador C_2/A (relación Nb:Mo =2:3), ya que, tiene un valor inicial del 100% manteniéndose por encima del 80% durante el tiempo de reacción, mientras que para el sólido C_1/A (relación Nb:Mo =1:3) el porcentaje de conversión no supera el 40%, esto se puede explicar en base a la caracterización fisicoquímica de los sólidos. En el caso del sólido C_2/A el área superficial es mayor, esto nos podría indicar una mejor dispersión de la fase activa permitiendo un mayor acceso de los reactivos a estos sitios.

En lo que se refiere a el tipo de sitio activos que estuvieran formando en la superficie del soporte, para ambos sólidos, los resultados de difracción de Rayos X (figura 21 y figura 23) nos muestra un mismo tipo de fase, aquella correspondiente al oxocarburo de NbMo ($NbMoOC$), la cual sería la responsable de la actividad del sólido. Es importante destacar que si bien el tipo de fase soportada es la misma,

posiblemente la cantidad de estos sitios en la superficie incrementa con el aumento en la cantidad de niobio soportada, si tomamos en cuenta la relación estequiométrica del oxycarburo, ($\text{Nb: Mo} = 2:3$) reportado por Schwartz y Oyama, (2000) ésta es de 1:1 Nb:Mo, resultado corroborado por los resultados de microscopía electrónica, de lo cual se puede suponer que la cantidad de niobio estaría actuando como reactivo limitante en la formación de esta fase carburada. Adicionalmente el molibdeno que se encuentre en exceso, podría estar formando carburos u óxidos de molibdeno de menor tamaño que estarían taponando parte de la porosidad del soporte explicando la disminución en el área superficial del catalizador cuando aumenta la cantidad de molibdeno utilizada.

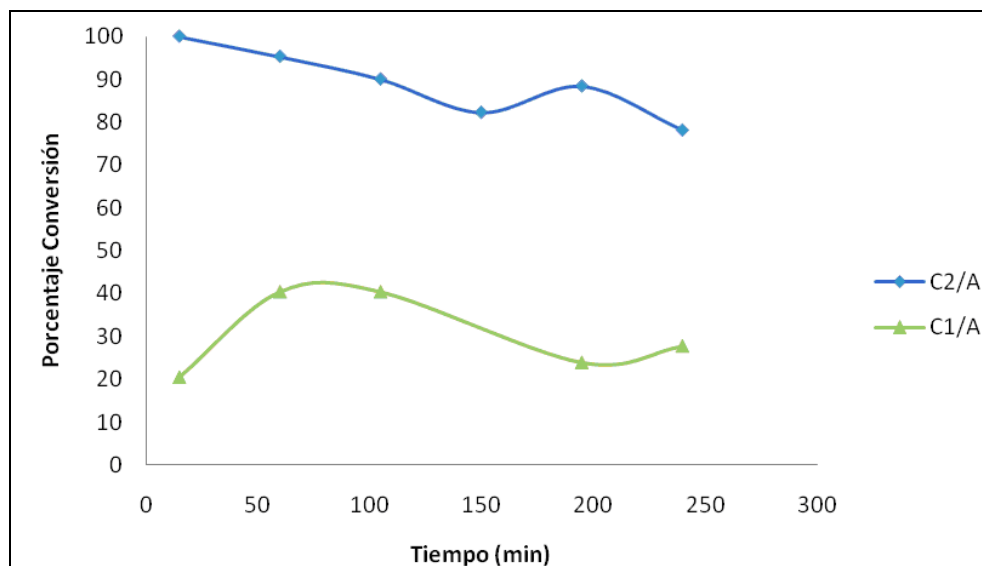


Figura 34.- Influencia de la relación Nb:Mo en la hidrodesulfuración de Tiofeno.

En cuanto a la influencia que podría estar ejerciendo el soporte, la figura 35, nos podría dar una idea en este aspecto, sin embargo en la comparación entre los sólidos C_2/A y N_2/S existe el factor del tipo de compuesto que se estaría formando, un carburo y un nitruro respectivamente, así como también, se aprecia una alta conversión para ambos sólidos con distintos soportes, lo cual es muy favorable para el caso de la sílica que ha sido muy poco estudiada y esto generaría una base para su

posterior estudio. También se aprecia que las conversiones de los sólidos no disminuyen tan drásticamente al transcurrir el tiempo de reacción.

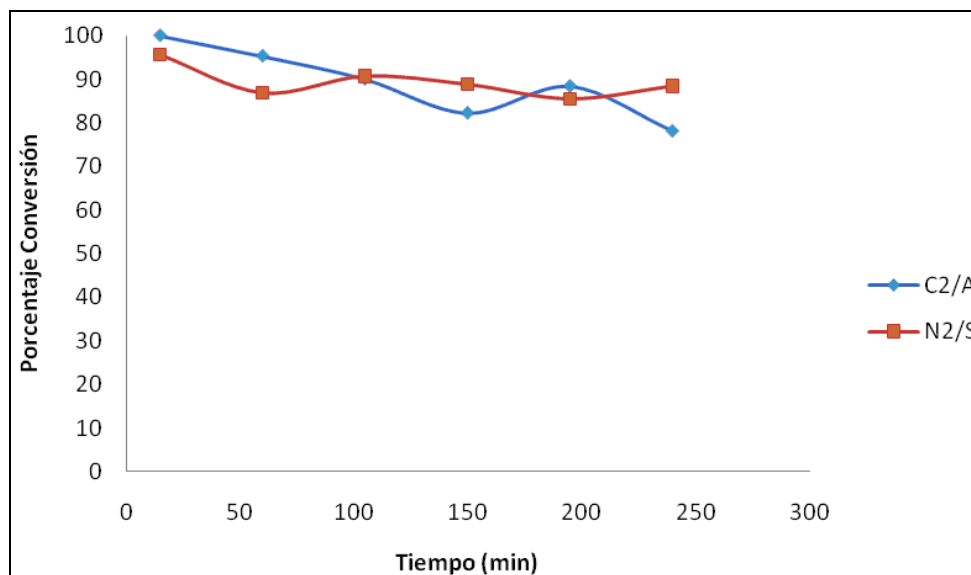


Figura 35.- Comparación en la conversión para la hidrodesulfuración de Tiofeno.

Los resultados de hidrodesulfuración de tiofeno, pareciera indicar que las fases nitruradas de molibdeno (MoN) obtenidas en el N₂/S son tan activas como el oxycarburo de NbMo reportada previamente (Schwartz y Oyama, 2000) para el C₂/A.

Capítulo V

CONCLUSIONES

CAPITULO V

CONCLUSIONES

El método empleado para la impregnación de los precursores en esta investigación, permitió obtener evidenciado por la técnica de DRX la presencia de ambos metales en todos los precursores elaborados.

Tanto la γ -Alúmina como la Sílica, resultaron ser soportes idóneos para la formación de catalizadores heterogéneos de Nb-Mo. Evidenciándose, fases bimetalicos para el caso de los sólidos soportados sobre sílica, lo cual genera nuevos retos de estudio con este tipo de compuestos.

Los sólidos analizados por MEB, los cuales incluyen materiales que contienen a los dos soportes estudiados, mostraron un alto porcentaje de incorporación de la fase metálica y a su vez, exhibieron una gran variedad de tamaño de partículas y por ende no homogeneidad del mismo.

La mayoría de los sólidos evaluados catalíticamente demostraron poseer alta conversión y no disminuir muy bruscamente con el transcurrir el tiempo de reacción.

El nitruro con relación másica 2:3 soportado sobre sílica, demostró una buena estabilidad de su conversión en la reacción de hidrosulfuración de tiofeno.

El niobio demostró en los sólidos evaluados catalíticamente, ser el reactivo limitante en la formación de la fase carburada y nitrurada.

Capítulo VI

RECOMENDACIONES

CAPITULO VI

RECOMENDACIONES

Realizar nuevas síntesis de los sólidos de Nb-Mo soportados sobre alúmina y sílica, variando las condiciones de síntesis para así poder determinar algún cambio en la actividad o la obtención de fases puras para los sólidos.

Capítulo VII

BIBLIOGRAFÍA

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA

- Afanasiev, Pavel (2005). Structure and Properties of the $\text{Mo}_3\text{Nb}_2\text{O}_{14}$ Oxide. J. Phys. Chem. B, 109, 18293–18300.
- Austin, George (1988). Manual de procesos químicos en la industria. Tomo III. México: McGraw- Hill. 313 p.
- Brnicevic, N y Djordjevic C (1976). J. Less-Common Met., 45,45-52,
- Bond, Geoffrey (1987). Heterogeneous Catalysis: Principles and applications, 2da ed. Oxford: Clarendon Press. 120 p.
- Borgna, Armando, Di Cosimo, Juana y Fígoli, Nora (2001). Petróleo y Gas Natural Reservas, procesamiento Y Usos [Libro en línea]. Argentina: Universidad Nacional del Litoral. Disponible: <http://books.google.co.ve> [Consulta: 2008, diciembre 21]
- Caballero, Luis M. (2002). Introducción a la catálisis heterogénea [Libro en línea]. Bogotá: Unibiblos. Disponible: <http://books.google.co.ve> [Consulta: 2008, diciembre 27]
- Callister, William (1998). Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales Estados Unidos: Reverté. 460 p.
- Campanati, M., Fornasari, G. y Vaccari, A. (2003). Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. Catal. Today, 77, 299–314.

- Cejka, Jiri (2003). Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis. *A. Catal. A.*, 254, 327–338.
- Coulier, Leon (2001). *Hydrotreating Model Catalysts: from characterization to kinetics*. Holanda: University of Technology. 170 p.
- Chorkendorff, I. y Niemantsverdriet, J. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Alemania: WILEY-VCH. 464 p.
- Droguett, E. Sergio (1983). *Elementos de catálisis heterogénea*. Washington, D.C.: Programa regional de desarrollo científico y tecnológico. 116 p.
- Ertl, G., Knozinger, H. y Weitkamp. J. (1999). *Preparation of solid catalysts*. Alemania: WILEY-VCH. 605 p.
- Furimsky, Edward (2003). Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *A. Catal. A.*, 240, 1-28.
- Gaborit, V., Allali, N., Danot, M., Geantet, C., Cattenot, M., Breysse, M. y F. Diehl (2003). Hydrotreating properties of mixed $\text{Nb}_x\text{Mo}_{1-x}$ S_2 alumina supported catalysts. *Catal. Today*, 78. 499–505
- Galesic N, Brnicevic N, Matkovic B, Hecerg M, Zelenko B y Sljukic M (1977). *J. Less-Common Met.*, 51, 259-270.
- Izquierdo, José Felipe (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas* [Libro en línea]. Barcelona: Ediciones Barcelona. Disponible: <http://books.google.co.ve> [Consulta: 2008, diciembre 19]
- Kirk, R y Othmer, D. (2001). *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4ta ed. New York: Wiley-Interscience. 1528 p.

- King, Bruce (1994). Encyclopedia of Inorganic Chemistry, 2da ed. Georgia: Wiley. 6655 p.
- Kodama Shun, Ichikuni N obuyuki, Bando K yoko, Hara Takayoshi y Shimazu Shogo (2008). Preparation of supported NbC catalysts from peroxoniobic acid and in situ XAFS characterization. Applied Catalysis A., 343, 25–28.
- Mochida, Isao y Choi, Ki-Hyouk (2004). An Overview of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. J. Jpn. Petrol. Inst., 47, 145-163.
- Nagai, Masatoshi (2007). Transition-metal nitrides for hydrotreating catalyst: Synthesis, surface properties, and reactivities. A. Catal. A., 322, 178–190.
- Niemantsverdriet, J. (1993). Spectroscopy in catalysis. New York: Weinheim. 344 p.
- Oyama, S. Ted (1996). The chemistry of transition metal carbides and nitrides. Virginia, USA: Blackie Academic & Professional. 281 p.
- Park, H., Koo, J., Yoo, J., Ko, E., Kim, Du y Kim, Kyung (1997). Surface properties and reactivity of supported and unsupported molybdenum nitride catalysts. A. Catal. A., 150, 21 – 35.
- Pereira, A (2001). “Estudio de sulfuros de niobio soportados para la hidordesulfuración del tiofeno”. Tesis, Ing. Química. Universidad Simón Bolívar-IVIC.
- Peltier, S y Duval, C. (1947). Anal. Chim. Acta, 1, 345.
- Ramanathan, S. y Oyama, S. Ted (1995). New catalysts for hydroprocessing: Transition metal carbides and nitrides. J. Phys. Chem., 99, 16365-16372.

- Ranhotra, G., Haddix, G., Bell, A. y Reimer, J. (1987). Catalysis over molybdenum carbides and nitrides. *J. Catal.*, 108, 24–39.
- Ríos, Gabriel y Blásquez, José (2003). *Fundamentos de Catálisis*. México: Alfaomega. 151 p.
- Schwartz, Viviane y Oyama, S. (2000). Supported bimetallic Nb-Mo Carbide: Synthesis, Characterization, and Reactivity. *J. Phys. Chem.*, 104, 8800-8806.
- Shriver, Duward (2004). *Química inorgánica*. Barcelona: Reverté. 963 p.
- Skoog, Douglas y West Donald (1980). *Principles of instrumental analysis*, 2da ed. Philadelphia: Saunders college.
- Speight, James (2006). *The chemistry and technology of petroleum*, 4ta ed., [Libro en línea]. Disponible: <http://books.google.co.ve> [Consulta: 2008, noviembre 12]
- Sundaramurthy, V., Dalai, A. y Adjaye, J. (2006). Comparison of P-containing γ - Al_2O_3 supported Ni-Mo bimetallic carbide, nitride and sulfide catalysts for HDN and HDS of gas oils derived from Athabasca bitumen. *A. Catal. A.*, 311, 155 -163.
- Toth, Louis (1971). *Transition metals carbides and nitrides*. Londres: Academic Press. 279 p.
- Wijngaarden, R., Kronberg, A. y Westerterp, K. (1998), *Industrial catalysis. optimizing catalysts and processes*. Alemania: WILEY- VCH. 267 p.

Yu, C., Ramanathan, S. y Oyama, T. (1998). New catalysts for hydroprocessing: bimetallic oxynitrides $M_I-M_{II}-O-N$ (M_I , M_{II} =Mo, W, V, Nb, Cr, Mn, and Co): Part I. Synthesis and Characterization. *J. Catal.*, 173, 1-9.

Capítulo VIII

APÉNDICES

APÉNDICE A: Equipos

1. Sistema de reacción a temperatura programada



Figura 36.- Sistema de Reacción a Temperatura Programada.

2. Equipo para el análisis de Difracción de Rayos X (DRX).



Figura 37.- Equipo de DRX modelo SIEMENS D5005.

3. Equipo para medir el Área Superficial de los sólidos.



Figura 38.- Equipo empleado para medir área superficial.

4. Esquema empleado para el análisis termogravimétrico.



Figura 39.- Equipo empleado para el análisis de TGA.

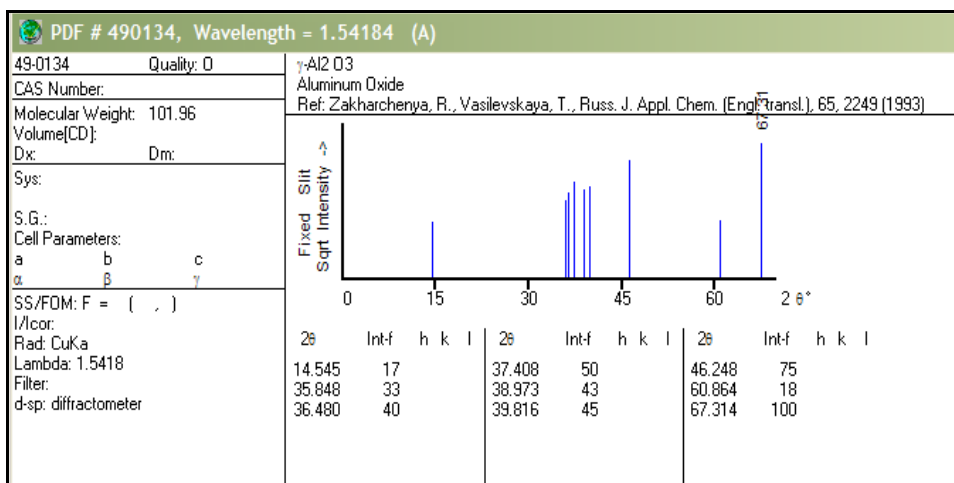
5. Esquema empleado para MEB.



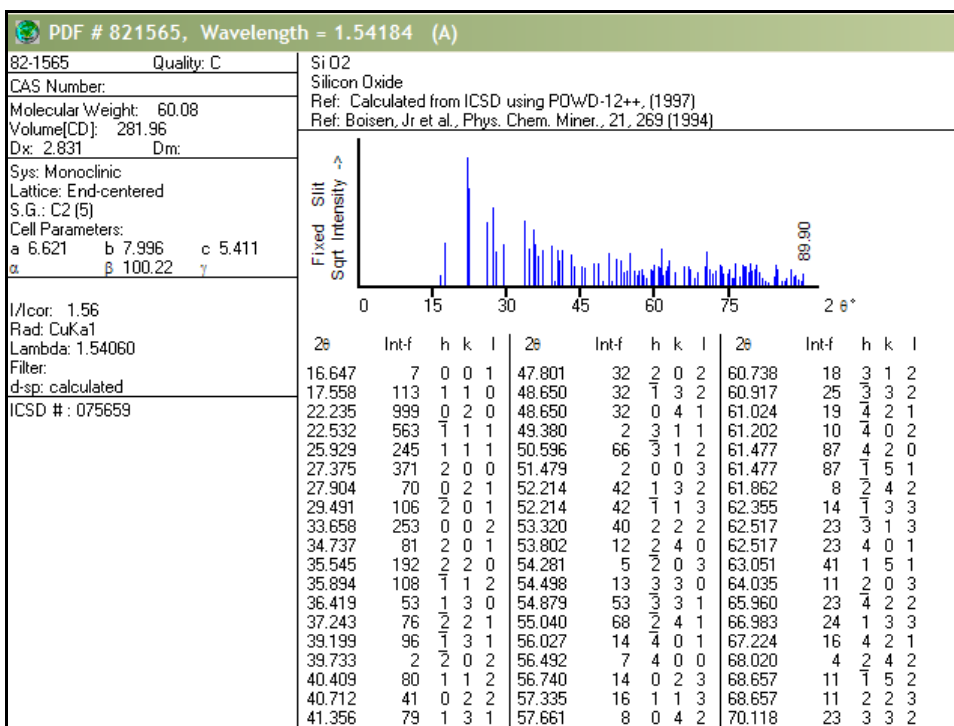
Figura 40.- Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido.

APÉNDICE B: Patrones de DRX

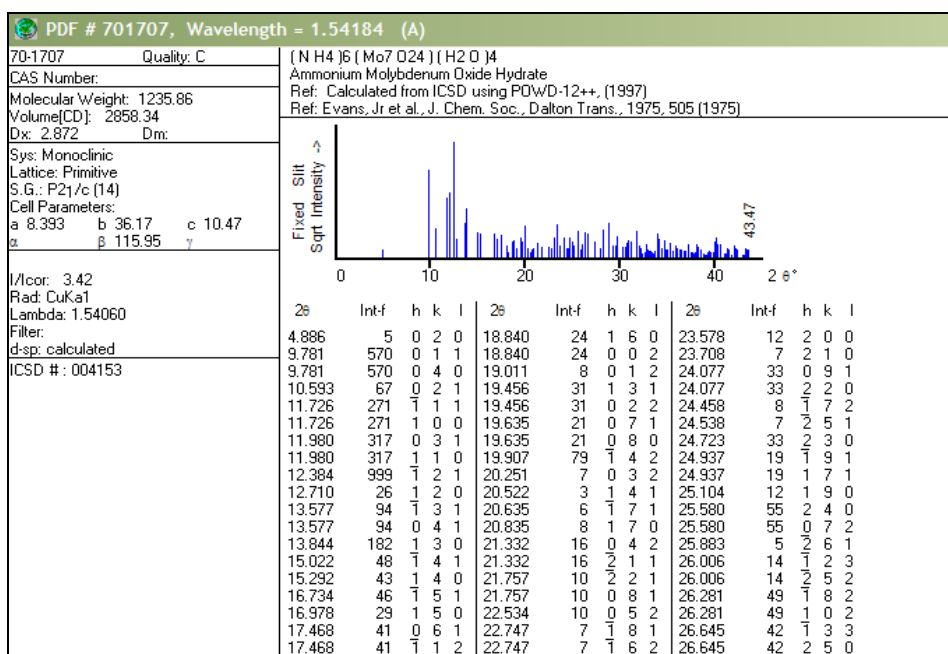
1. DRX # 49-0134: (γ) – Al_2O_3



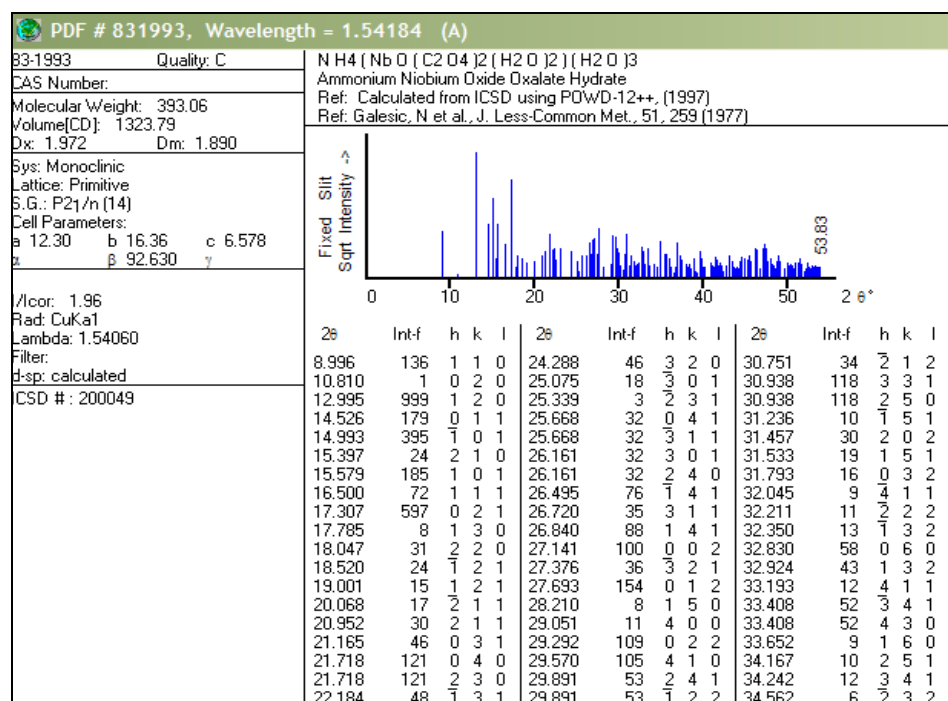
2. DRX # 82-1565: (m) – SiO_2



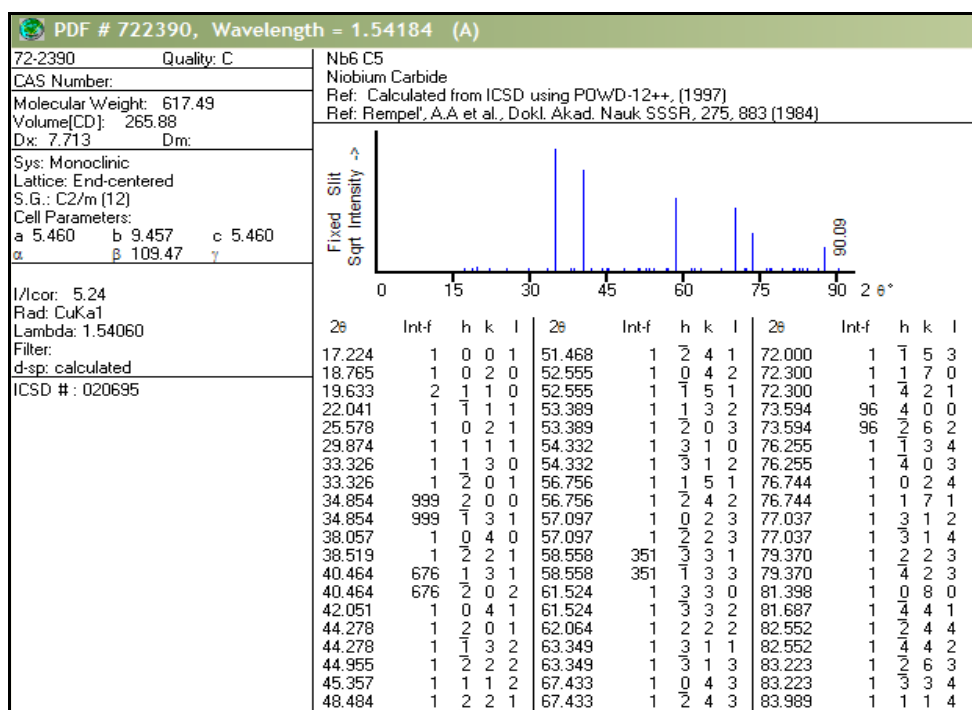
3. DRX # 70-1707: (m) – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



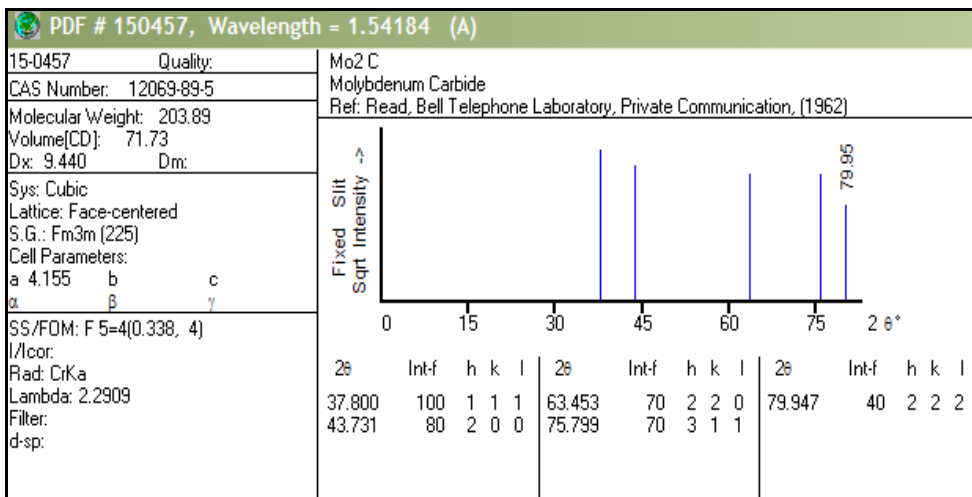
4. DRX # 83-1993: (m) – $\text{NH}_4(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



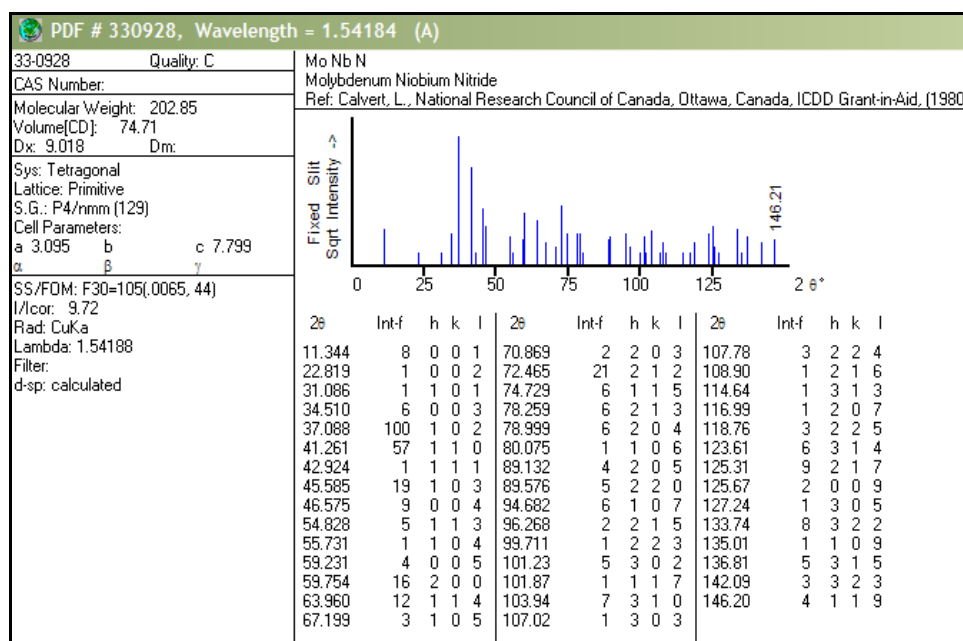
5. DRX # 72-2390: (m) – Nb₆C₅



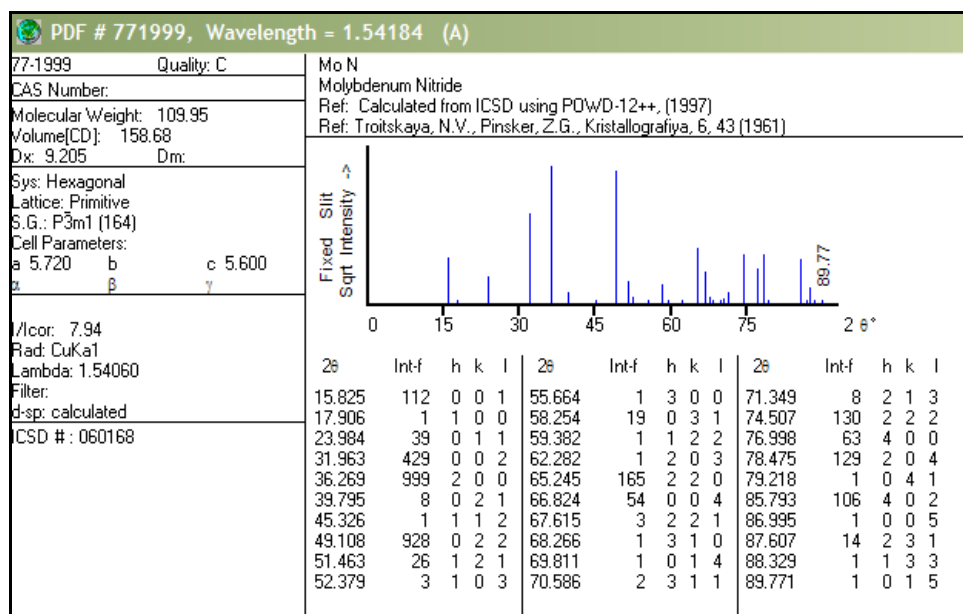
6. DRX # 15-0457: (c) – Mo₂C



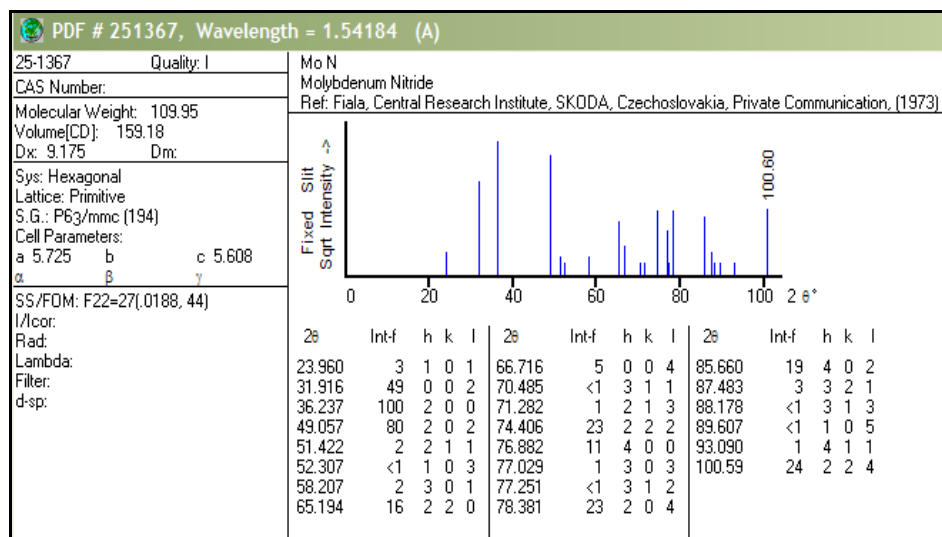
7. DRX # 33-0928: (t) – MoC



8. DRX # 77-1999: (h) – MoN



9. DRX # 25-1367: (t) – MoN



APÉNDICE C: Cálculos tipos

1.- Cálculo de la cantidad de sal de partida a emplear

La cantidad de sal requerida depende de la concentración molar a utilizar y del volumen empleado para diluir, en nuestro caso se utilizó para la sal que contiene Nb una concentración de 0,02 M y para la sal que contiene Mo se empleó 0,2 M, ambos procedimientos con un volumen de 0,5 L. Dichos cálculos se hicieron por medio de la siguiente ecuación:

$$m_{\text{sal}} = \left(\frac{n_{\text{metal}}}{n} \right) * M_{\text{sal}} \quad \text{Ec.1}$$

Donde la variable (n) indica el número atómico del metal que tiene en la formula química de la sal de partida correspondiente. Los moles del metal, se obtuvieron con la siguiente expresión:

$$n_{\text{metal}} = \frac{C}{V} \quad \text{Ec.2}$$

2.- Cálculo de la cantidad de Nb y Mo para la obtención de los catalizadores

El volumen requerido para cada metal dependiendo de su relación másica (1:3 y 2:3), se obtuvo empleando como condiciones fijas 4 gr. de soporte y 12 % de Mo, en este estudio sólo se varió el porcentaje de Nb en un valor de 4% y 8% como contenido de éste en el sólido. Los volúmenes de los metales utilizados para la elaboración de los catalizadores se hicieron mediante la siguiente expresión:

$$V_{metal} = \left(\frac{\%metal * m_{soporte}}{100\% * PM_{metal}} \right) * \frac{1}{C} \quad \text{Ec.3}$$

Donde C representa la concentración utilizada para la sal concerniente al metal. Éste cálculo es requerido para la impregnación y elaboración de los sólidos.

3.- Porcentaje de fases para el análisis de DRX

Para la obtención del porcentaje de una o varias fases encontradas para la identificación de un difractograma, se realizó el siguiente procedimiento:

1ero. Se realizó la sumatoria de todas las intensidades presentes en el difractograma ($\sum I$).

2do. Se procedió a la sumatoria de todas las intensidades correspondientes a la fase encontrada ($\sum I_F$) con respecto al DRX. Este punto depende del número de fases encontradas, ya que se realizarán tantas sumatorias como fases se tenga.

3ro. Para la obtención del porcentaje de la fase encontrada, se realizó por medio de la siguiente expresión:

$$\%F = \frac{\sum I_F}{\sum I} * 100\% \quad \text{Ec.4}$$

El porcentaje de fase también depende del número fases halladas.