

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS DE VANADIO-MOLIBDENO OBTENIDOS MEDIANTE REACCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA A PARTIR DE POLIOXOMETALATOS, SOPORTADOS EN ALÚMINA Y SÍLICA

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Suárez G. Dayana L.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS DE VANADIO-MOLIBDENO OBTENIDOS MEDIANTE REACCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA A PARTIR DE POLIOXOMETALATOS, SOPORTADOS EN ALÚMINA Y SÍLICA

TUTOR: Msc. Carolina Pfaff

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Suárez G. Dayana L.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2009

"Todos los días Dios nos da un momento en el que es posible cambiar todo lo que nos hace infelices. El instante mágico es el momento en que un sí o un no pueden cambiar toda nuestra existencia."

Paulo Coelho

AGRADECIMIENTOS...

A DIOS todopoderoso, a quien le debo todo lo tengo y lo que soy, tantas personas a quien quiero a mi alrededor y por todos los que me han brindado su ayuda, GRACIAS por todo.

A la Profa. Carolina Pfaff, por la paciencia, apoyo y asesoría brindada a lo largo de la tesis, también por confiar en mí para llevar a cabo este estudio, es una gran profesional y siempre tuvo la mejor disposición para asistirme, GRACIAS.

Al Dr. Joaquin Brito por su valiosa colaboración, su disposición para ayudarme a entender con mayor claridad los análisis y permitirme trabajar en su laboratorio, es un excelente profesional.

Al Prof. Luis García por su valiosa colaboración y disposición para asistir y leer este tomo, siempre atento a mi trabajo, GRACIAS, es una gran persona y un excelente profesional.

A la Dra. Julia, a Raquel y a Franklin, por su solidaridad, compañerismo y por brindarme sus experiencias y conocimientos para comprender algunos de los resultados obtenidos, GRACIAS a todos.

A la Ing. Yraida Díaz, por su asesoría y adiestramiento en el Laboratorio, sus consejos y ayuda incondicional en todo momento, GRACIAS por su valiosa colaboración.

Al Ing. Pedro, por brindarme su apoyo y ayuda incondicional en el Laboratorio, además de su colaboración y consejos.

Al Sr. Carlos y la Sra. Elaine por su paciencia, ayuda y disposición incondicional para analizar las muestras.

Al Prof. Humberto Khum, siempre con una palabra de aliento, GRACIAS por su amistad y los valiosos conocimientos y experiencias personales que contribuyeron enormemente con mi formación como ingeniero, es un excelente profesional y un profesor excepcional.

A la Profes. Maryluz, María Rodríguez, Nólides y Miriam Rodríguez, todas son excelentes profesionales, sus extraordinarios conocimientos contribuyeron en mi formación, las recuerdo y estimo porque siempre me brindaron aliento y disposición para resolver mis dudas, siempre con una sonrisa, GRACIAS.

Al Prof. Lavado, es un excelente profesor y siempre demostró mucho interés en ayudar a sus alumnos.

A Francis, Meche, Lisbeth, Albania, Daniela y Mayra por ser mis compañeras de estudio, GRACIAS por su amistad y ayuda en todo momento, su compañerismo, siempre estuvieron allí cuando las necesitaba.

A Mayra Analuisa por su valiosa amistad, siempre estuviste apoyándome en la carrera y en la tesis, ayudándome en todo lo que podías y mi compañera en este último trayecto, te estimo mucho, GRACIAS amiga.

A mis padres, por ser quienes toda mi vida han estado junto a mí, brindándome su amor y apoyo, gracias por confiar en mí, preocupándose por mi educación y formación ética y profesional. Siempre me han dado todo lo que han podido, y tú mami eres mi mejor amiga y quien mejor me conoce, GRACIAS, los amo muchísimo.

A Alberto por ser mi apoyo en todo momento, tu amor es mi fuerza, durante toda la carrera has estado allí brindándome tu cariño, respeto y amor, GRACIAS por darme tantos momentos felices y por todos los que nos faltan por vivir.

A mis hermanos Daniel y Fabiola, a quienes les agradezco por ser mis amigos, mis compañeros, por toda la alegría y dicha junto a los dos, los adoro a ambos.

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 Dayana L. Suárez G., titulado:

**“Síntesis y caracterización de carburos y nitruros de vanadio-molibdeno
obtenidos mediante reacción a temperatura programada a partir de
polioxometalatos, soportados en alúmina y sílica”**

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. Joaquín Brito
Jurado



Prof. Luis García
Jurado



Profa. Carolina Pfaff
Tutor Académico

Suárez G., Dayana L.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS DE VANADIO-MOLIBDENO OBTENIDOS MEDIANTE REACCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA A PARTIR DE POLIOXOMETALATOS, SOPORTADOS EN ALÚMINA Y SÍLICA

Tutor Académico: Prof. Carolina Pfaff. Tutor Industrial: Dr. Joaquin Brito. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2009, 117 p.

Palabras Claves: Hidrodesulfuración, Catalizadores, Vanadio, Molibdeno, Caracterización fisicoquímica.

Resumen. Se sintetizaron Carburos y Nitruros de Vanadio-Molibdeno soportados en γ - Al_2O_3 y SiO_2 , empleando el método de Reacción a Temperatura Programada. La síntesis de los precursores se realizó mediante el método de Impregnación Sucesiva, utilizando una solución de polioxovanadato obtenido a partir de NH_4VO_3 y $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (Hexametilentetramina), formando el polioxometalato (agente acomplejante) y una solución de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los precursores fueron caracterizados mediante Análisis Elemental, Área Superficial (BET), Análisis termogravimétrico (TGA), Infrarrojo (IR) y Difracción de Rayos X (DRX) obteniéndose sólidos precursores con las relaciones V:Mo esperadas. La síntesis de los nitruros y carburos se realizó empleando el método de reacción a temperatura programada empleando como gas de síntesis NH_3 y CH_4/H_2 al 20% molar respectivamente. Los sólidos se caracterizaron mediante Análisis Elemental, Difracción de Rayos X (DRX), Área Superficial (BET) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Los catalizadores poseen porcentajes de nitrógeno y carbono que sugieren la presencia del nitruro y carburo de Vanadio-Molibdeno. Los difractogramas indican la presencia de las fases monometálicas nitruradas y/o carburadas, en base a éstos puede decirse que son sólidos amorfos, poco cristalinos. Se presentaron según los patrones identificados en los difractogramas los nitruros monometálicos de vanadio y molibdeno (VN), (γ - Mo_2N) y (MoN), por otro lado se tiene que los carburos monometálicos de vanadio y molibdeno presentes son el (V_8C_7), (VC), (MoC) y (Mo_2C). El área superficial aumentó con respecto a la de los precursores sintetizados, siendo mayor para los catalizadores soportados en γ - Al_2O_3 y valores inferiores para los soportados en SiO_2 ; en todos los casos los carburos poseen mayor área que los nitruros. En microscopía electrónica se observó que los catalizadores sintetizados son no porosos, amorfos, y poseen alta dispersión de las fases en la superficie del sólido lo cual puede ser indicio de la alta actividad; la composición en distintos puntos de la superficie varía con lo que puede asegurarse que no poseen uniformidad. Los sólidos presentaron alta conversión en la HDS de tiofeno, siendo los valores más significativos aquellos correspondientes a los carburos y nitruros con relación V:Mo 1:1.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS.....	XI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XII
INTRODUCCIÓN.....	1

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1.- Planteamiento del Problema.....	4
I.2.- Objetivos.....	6

CAPÍTULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

II.1.- Catálisis.....	8
II.1.1.- Catálisis Heterogénea.....	9
II.1.2.- Catalizadores.....	11
II.1.2.1.- Características de los Catalizadores.....	12
II.1.2.2.- Composición del Catalizador.....	13
II.2.- Soporte.....	14
II.2.1.- Alúmina.....	15
II.2.2.- Silica.....	17
II.3.- Polioxometalato.....	18
II.4.- Hidrotratamiento.....	19
II.5.- Hidrodesulfuración.....	20
II.5.1.- Mecanismos de la reacción de HDS.....	22
II.6.- Carburos y Nitruros de Metales de Transición.....	27
II.6.1.-Carburos.....	27
II.6.2.- Nitruros.....	28
<i>ANTECEDENTES</i>	29

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

III.1.- Preparación de los Precursores.....	35
III.2.- Caracterización de los Precursores.....	38
III.3.- Preparación de los Carburos Metálicos.....	43
III.4.- Preparación de los Nitruros Metálicos.....	45
III.5.- Caracterización de los Catalizadores.....	46
III.6.- Determinación de la Actividad Catalítica.....	55

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV.1.- Precursores Bimetálicos de Vanadio-Molibdeno.....61

IV.1.1.- Análisis Elemental.....	61
IV.1.2.- Área Superficial (BET).....	61
IV.1.3.- Difracción de Rayos X (DRX).....	62
IV.1.4.- Análisis Termogravimétrico (ATG).....	65
IV.1.5.- Análisis Infrarrojo (IR).....	68

IV.2.- Nitruros de Vanadio-Molibdeno.....71

IV.2.1.- Análisis Elemental.....	71
IV.2.2.- Área Superficial (BET).....	73
IV.2.3.- Difracción de Rayos X (DRX).....	74
IV.2.4.- Microscopía Electrónica de Barrido.....	78

IV.3.- Carburos de Vanadio-Molibdeno.....82

IV.3.1.- Análisis Elemental.....	82
----------------------------------	----

IV.3.2.- Área Superficial (BET).....	84
IV.3.3.- Difracción de Rayos X (DRX).....	85
IV.3.4.- Microscopía Electrónica de Barrido.....	89
IV.4.-Medición de la actividad catalítica para la HDS del tiofeno.....	93
CONCLUSIONES.....	98
RECOMENDACIONES.....	99
BIBLIOGRAFÍA.....	100
APÉNDICE.....	105
Apéndice I: Tarjetas del Programa PCPDFWIN.....	106
Apéndice II: Redes de Bravais.....	115
Apéndice III: Cálculos Tipo.....	116

INDICE DE TABLAS

Tabla N°II.1: Propiedades de la alúmina.....	17
Tabla N°III.1: Datos de la Impregnación.....	37
Tabla N° IV.1: Condiciones de Síntesis de los catalizadores soportados de Vanadio Molibdeno.....	60
Tabla N°IV.2: Composición porcentual de Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno de los Precursores.....	61
Tabla N°IV.3: Área Superficial Específica de los precursores y soportes empleados.....	62
Tabla N°IV.4: Composición elemental de Nitrógeno, Carbono e Hidrógeno para catalizadores soportados en alúmina.....	72
Tabla N°IV.5: Composición elemental de Nitrógeno, Carbono e Hidrógeno para catalizadores soportados en sílica.....	72
Tabla N°IV.6: Área Superficial Específica de los Nitruros sintetizados.....	73
Tabla N°IV.7: Composición superficial de los metales presentes en un punto determinado del sólido DS-03N.....	80
Tabla N°IV.8: Composición superficial de los metales presentes en un punto determinado del sólido DS-08N.....	82
Tabla N°IV.9: Composición elemental sintetizado a 800°C, 200 ml/min CH ₄ /H ₂ al 20%, 3 horas y 20°C/min.....	83
Tabla N°IV.10: Composición elemental soportados en alúmina a 900°C, 1 hora, 200 ml/min de CH ₄ /H ₂ al 20% y 10°C/min.....	83
Tabla N°IV.11: Composición elemental soportados en sílica a 900°C, 1 hora, 200 ml/min de CH ₄ /H ₂ al 20% y 10°C/min.....	84
Tabla N°IV.12: Área Superficial Específica de los Carburos sintetizados.....	84
Tabla N°IV.13: Composición superficial de los metales presentes en un punto determinado del sólido DS-01C.....	90
Tabla N°IV.14: Composición superficial de los metales presentes en un punto determinado del sólido DS-02C.....	92

INDICE DE FIGURAS

Figura N°II.1: Pasos involucrados en una reacción de superficie.....	11
Figura N°II.2: Aspecto físico de soportes para catalizadores.....	15
Figura N°II.3: Estructura cristalina de la alúmina.....	16
Figura N°II.4: Estructuras comunes de polioxometalatos formados por metales de los Grupos V y VI.....	19
Figura N°II.5: Algunos de los constituyentes organosulfurados principales del petróleo y destilado (R _n y R' _n son cadenas alkyl cortas).....	21
Figura N°II.6: Diagrama simplificado del ciclo del tiofeno en la reacción de HDS.....	23
Figura N°II.7: Esquema de reacción para la HDS de tiofeno, propuesto por Owens y Amberg (1962).....	24
Figura N°II.8: Principales vías de reacción del tiofeno en HDS.....	26
Figura N°III.1: Montaje del Método de Impregnaciones Sucesivas.....	38
Figura N°III.2: Tipos de Vibración en la Espectroscopía Infrarroja.....	40
Figura N°III.3: Espectrómetro Marca Nicolet Modelo MAGNA 560.....	41
Figura N°III.4: Imagen del equipo Dupont 951 empleado para el Análisis Termogravimétrico.....	42
Figura N°III.5: Imagen del Horno Vertical THERMOLYNE TUBE FURNACE 21100.....	44
Figura N°III.6: Configuración del sistema de Carburación con el método de TPR.....	45
Figura N°III.7: Configuración del sistema de Nitruración con el método de RTP.....	46
Figura N°III.8: Equipo empleado para la determinación del C, H y N presente en los precursores y catalizadores sintetizados.....	48
Figura N°III.9: Difracción de rayos X.....	49
Figura N°III.10: Equipo empleado para la Difracción de Rayos X.....	50
Figura N°III.11: Imagen del equipo QUANTASORB de QUANTACHROME.....	51
Figura N°III.12: Equipo SPUTTER Marca HITACHI, Modelo E102 ION.....	53

Figura N°III.13: Imagen del equipo SEM (Scanning Electron Microscope) Marca HITACHI Modelo S-2400.....	53
Figura N°III.14: Diagrama del Sistema de Hidrodesulfuración y Cromatografía.	56
Figura N°IV.1: Difractogramas de la alúmina y los precursores de alúmina sintetizados.....	63
Figura N°IV.2: Difractogramas de la sílica y los precursores de sílica sintetizados.....	64
Figura N°IV.3: Termograma del precursor DS-01.....	65
Figura N°IV.4: Termograma del precursor DS-03.....	66
Figura N°IV.5: Termograma del precursor DS-06.....	67
Figura N°IV.6: Termograma del precursor DS-08.....	67
Figura IV.7: Espectro de infrarrojo del Bromuro de Potasio empleado (KBr).....	68
Figura IV.8: Espectro de infrarrojo del precursor DS-01.....	68
Figura IV.9: Espectro de infrarrojo del precursor DS-02.....	69
Figura IV.10: Espectro de infrarrojo del precursor DS-03.....	69
Figura IV.11: Espectro de infrarrojo del precursor DS-06.....	70
Figura IV.12: Espectro de infrarrojo del precursor DS-07.....	70
Figura IV.13: Espectro de infrarrojo del precursor DS-08.....	71
Figura N°IV.14: Difractogramas de los Nitruros de Vanadio Molibdeno soportados en alúmina.....	75
Figura N°IV.15: Difractogramas de los Nitruros de Vanadio Molibdeno soportados en sílica.....	77
Figura N°IV.16: Imagen obtenida mediante microscopía electrónica del catalizador DS-03N.....	79
Figura N°IV.17: Imagen obtenida mediante microscopía de barrido del sólido DS-08N.....	81
Figura N°IV.18: Difractogramas de los Carburos de Vanadio-Molibdeno soportados en alúmina.....	86
Figura N°IV.19: Difractogramas de los Carburos de Vanadio-Molibdeno soportados en sílica.....	88
Figura N°IV.20: Imagen obtenida mediante microscopía de barrido del sólido DS-01C.....	89
Figura N°IV.21: Imagen obtenida mediante microscopía de barrido del sólido DS-02C.....	91
Figura N°IV.22: Conversión de los carburos y nitruros en función del tiempo.....	93

Figura N°IV.23: Influencia del tipo de soporte en la conversión.....	94
Figura N°IV.24: Influencia del tipo de fase activa en la conversión de tiofeno.....	95
Figura IV.25: Influencia de la relación V-Mo en los nitruros.....	96
Figura IV.26: Influencia de la relación V-Mo en los carburos.....	97
Figura A.1: Difractograma del soporte de γ -Alúmina, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #49-0134.....	106
Figura A.2: Difractograma del Heptamolibdato de Amonio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #27-1013.....	106
Figura A.3: Difractograma del soporte de Sílica, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #82-1565.....	107
Figura A.4: Difractograma del Heptamolibdato de Amonio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #23-0784.....	107
Figura A. 5: Difractograma del Nitruro de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #02-1064.....	108
Figura A.6: Difractograma del Nitruro de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #06-0624.....	108
Figura A.7: Difractograma del Nitruro de Molibdeno, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #25-1367.....	108
Figura A.8: Difractograma del Nitruro de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #78-1315.....	109
Figura A.9: Difractograma del Nitruro de Molibdeno, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #03-0907.....	109
Figura A.10: Difractograma del Nitruro de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #73-2038.....	109
Figura A.11: Difractograma del Carburo de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #73-0476.....	110
Figura A.12: Difractograma del Carburo de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #80-2287.....	111
Figura A.13: Difractograma del Carburo de Molibdeno, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #01-1188.....	111

Figura A.14: Difractograma del Carburo de Molibdeno, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #06-0546.....	112
Figura A.15: Difractograma del Carburo de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #74-1220.....	112
Figura A.16: Difractograma del Carburo de Molibdeno, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #08-0384.....	113
Figura A.17: Difractograma del Carburo de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #19-1394.....	113
Figura A.18: Difractograma del Carburo de Molibdeno, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #15-0457.....	114
Figura A.19: Estructuras cristalinas conocidas como redes de Bravais.....	115
Gráfico N°IV.1. Composición superficial del punto analizado N°2 en el sólido DS-03N.....	79
Gráfico N°IV.2. Composición superficial del punto analizado N°5 en el sólido DS-08N.....	81
Gráfico N°IV.3. Composición superficial del punto analizado N°4 en el sólido DS-01C.....	89
Gráfico N°IV.4. Composición superficial del punto analizado N°4 en el sólido DS-02C.....	91

INTRODUCCIÓN

La creciente necesidad por los combustibles de motor ha estimulado la refinación del petróleo, sobre todo en países como Venezuela donde el crudo es principalmente pesado y extrapesado, y requiere ser mayormente procesado. Uno de los problemas radica en que el crudo extraído contiene una cantidad significativa de compuestos orgánicos con heteroátomos como azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio además de otros compuestos indeseables que también deben ser removidos durante el proceso y esta eliminación debe ser lo suficientemente efectiva para garantizar que el producto cumpla con las restricciones medioambientales, evite la corrosión de los equipos aguas abajo del proceso y la contaminación de los catalizadores. Para ello se incluyen dentro de las refinerías las unidades de hidrotratamiento, en las cuales se llevan a cabo las reacciones específicas de eliminación de cada heteroátomo, entre las cuales se tienen: la hidrodesulfuración (HDS) para reducir el contenido de azufre, hidrodesnitrogenación (HDN) para el nitrógeno, hidrodesmetalización (HDM) para ciertos metales, hidrodesoxigenación (HDO) para el oxígeno, entre otras (Oyama, S., Yu, C., 1994, Kapoor, R., Oyama, S., 1995, Yu, C., 1997).

La hidrodesulfuración consiste en la reducción de átomos de azufre presentes en moléculas de los derivados del petróleo, dando lugar como producto secundario el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y/o azufre, las cuales son llevadas a cabo con catalizadores de Co-Mo y Ni-Mo, pero en estudios recientes se han sintetizado catalizadores con carburos y nitruros de metales de transición que poseen las propiedades químicas del platino y son menos costosos (Choi, J., 1998).

Desde que el investigador Boudart (Oyama, S., 1992, Oyama, S., 1996, Rodriguez, P., Brito, J., 2003, Krawiec, P., 2008) determinó que los carburos y nitruros de metales de transición pueden ser producidos con altas áreas superficiales, ha existido un gran interés para ser empleados en catálisis. Los nitruros y carburos de metales de transición son sintetizados insertando nitrógeno y carbono respectivamente dentro de la red cristalina del metal, confiriéndole a estos materiales características de sólidos covalentes, cristales iónicos y metales de transición. A diferencia de las aplicaciones tradicionales en metalurgia, el uso de

de estos materiales en catálisis requiere que las preparaciones generen sólidos con altas áreas superficiales (Oyama, S., Yu, C., 1994, Yu, C., 1997), esto ha dirigido los estudios al empleo de una serie de nuevas rutas de síntesis para mejorar las áreas superficiales de dichos nitruros y carburos (Kapoor, R., Oyama, S., 1995).

Entre los diversos métodos de síntesis para los carburos y nitruros, el método de Reacción a Temperatura Programada consiste en la transformación directa de un óxido para la obtención de un carburo o nitruro, se lleva a cabo en dos etapas, en la primera etapa se lleva hasta una temperatura intermedia a una velocidad lineal de calentamiento y en la segunda se reduce la velocidad de calentamiento hasta alcanzar la temperatura final. Para ello se hace pasar un flujo de mezcla de gas (metano/hidrógeno o /amoníaco) dentro del reactor, el cual reaccionará con la muestra para carburarla o nitrurarla, según el gas empleado. Este método es útil especialmente para materiales cuya relación vanadio-molibdeno sea alta, las áreas superficiales específicas son mayores que la de los nitruros preparados vía nitruración directa. En contraposición se tiene que los sólidos cuya relación vanadio-molibdeno es baja, la ruta vía nitruración directa parece ser recomendable ya que se obtienen mayores áreas superficiales específicas (Krawiec, P., 2008).

La finalidad del presente trabajo es sintetizar catalizadores a base de carburos y nitruros de vanadio y vanadio-molibdeno, por el método de Reacción a Temperatura Programada, soportados en alúmina y silica y determinar su actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración del tiofeno. El interés de extender la línea de investigación, es mejorar la actividad catalítica presentada en los catalizadores másicos de Vanadio - Molibdeno sintetizados, empleando para ello el soporte de alúmina y silica, los cuales permiten aumentar el área superficial de la fase activa.

CAPITULO I
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1.- Planteamiento del Problema

En la economía venezolana reviste gran importancia la industria petrolera y petroquímica, debido a que Venezuela es un país monoprodutor, dependiente de la exportación del petróleo. Las grandes reservas de crudo venezolano son principalmente pesadas y extrapesadas, lo cual conlleva a diversos procesos de remoción de las impurezas contenidas en el mismo.

Las regulaciones ambientales acerca de la composición y transporte del crudo son cada vez más estrictas; se buscan catalizadores más eficientes, que permitan la remoción de impurezas como el S, N y O, y en cuyos sitios activos la deposición de las mismas sea mínima, permitiendo así alcanzar las especificaciones medioambientales y el aumento de la vida útil del catalizador.

Los carburos y nitruros de metales de transición han atraído la atención como posibles suplentes para catalizadores del grupo platino, debido a la semejanza de sus propiedades químicas con las de los metales nobles del grupo VIII (Pt, Pd, Rh, etc); esto permite la reducción de los costos del catalizador. Estos catalizadores también poseen una extrema dureza y una excelente resistencia a la corrosión y al calor, además de que permiten obtener áreas superficiales mayores (Rodríguez, P., 2003).

Los catalizadores de vanadio y molibdeno han sido probados por su actividad en las reacciones de hidrogenación (HYD), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrodesulfuración (HDS) en investigaciones anteriores, donde estos catalizadores presentaron una mayor actividad que la del catalizador comercial empleado en las mismas Ni-Mo-S/Al₂O₃ (Yu, C., Ramanathan, S., Oyama, S., 1997, Rodríguez, P., 2003, Crespo, M., 2008).

Los soportes de γ -Al₂O₃ y SiO₂ son los más empleados en catálisis debido a varias razones, no son costosos, son térmica y mecánicamente estables y con alta resistencia física (Armenise, S., 2008). Los soportes pueden ser amorfos (silica, carbón), poco cristalinos como la alúmina y cristalinos como las zeolitas. Estudios recientes han demostrado que los soportes de alúmina

en catalizadores de V permiten obtener alta actividad catalítica y área superficial (Reddy, E., Varma, R., 2003).

La Facultad de Ingeniería en conjunto con la Facultad de Ciencias (UCV) y el Laboratorio de Fisicoquímica de superficies ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) han llevado a cabo investigaciones para la preparación de catalizadores a base de carburos y nitruros de metales de transición, y su actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración del tiofeno; en los cuales se han obtenido catalizadores con alta actividad y selectividad.

La finalidad del presente trabajo es sintetizar catalizadores a base de carburos y nitruros de vanadio y vanadio-molibdeno, soportados en alúmina y silica y determinar su actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración del tiofeno. El interés de continuar con la línea de investigación es mejorar la actividad catalítica presentada en los catalizadores sintetizados, empleando para ello el soporte de alúmina y silica, los cuales permiten aumentar el área superficial de la fase activa.

I.2.- Objetivos

General

Sintetizar y caracterizar carburos y nitruros de vanadio-molibdeno soportados en alúmina y sílica, mediante el método de reacción a temperatura programada, empleando polioxometalatos como precursores metálicos.

Específicos

- Sintetizar complejos precursores a partir de sales de vanadio y molibdeno, en presencia de hexametilentetramina (HMTA).
- Impregnar los soportes de sílica y alúmina con los complejos precursores de vanadio y vanadio-molibdeno sintetizados.
- Caracterizar fisicoquímicamente los sólidos soportados obtenidos.
- Sintetizar carburos y/o nitruros a partir del método de reacción a temperatura programada en una atmósfera de metano (CH_4) e hidrógeno (H_2) y en amoníaco puro (NH_3) respectivamente.
- Caracterizar fisicoquímicamente los carburos y nitruros obtenidos.
- Determinar la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

CAPITULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

II.1- Catálisis

Es la variación de la velocidad de una reacción química mediante una sustancia llamada catalizador, que no es modificada durante la reacción. La catálisis engloba un conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente. El catalizador no forma parte de los reactantes ni del producto final de la reacción (Levenspiel, O., 1975).

La capacidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido (Atkins, P., 2001).

La catálisis se clasifica de acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones, el número de fases presentes y la química involucrada, en base a ello es posible separar el fenómeno catalítico en tres categorías:

- Catálisis Homogénea.
- Catálisis Enzimática.
- Catálisis Heterogénea.

La *Catálisis Homogénea* es aquella donde todas las especies cinéticamente activas, incluyendo el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción es amplia porque se pueden aislar las especies intermedias.

La *Catálisis Enzimática* estudia la velocidad de las reacciones catalizadas por enzimas. Estos estudios proporcionan información directa acerca del mecanismo de la reacción

catalítica y de la especificidad de la enzima. La velocidad de una reacción catalizada por una enzima puede medirse con relativa facilidad, ya que en muchos casos no es necesario purificar o aislar la enzima. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas.

II.1.1- Catálisis Heterogénea

En un proceso catalítico heterogéneo interviene más de una fase, por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos y productos se encuentran en forma líquida y/o gaseosa. Entre la catálisis homogénea y heterogénea, esta es la más empleada a nivel industrial. La sencillez y lo completo de la separación de la mezcla de productos fluidos, del catalizador sólido, hace que este tipo de catálisis sea económicamente atractiva, debido a que muchos catalizadores son muy costosos y es necesario reutilizarlos.

Una reacción catalítica heterogénea ocurre en la interfase fluido-sólido, o próxima a ella. El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron. Como la reacción química ocurre en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente (Caballero, L., 1968).

Los principios que gobiernan las reacciones catalíticas heterogéneas se pueden aplicar a las reacciones fluido-sólido, tanto catalíticas como no catalíticas. Estos otros dos grupos de reacciones heterogéneas implican sistemas gas-líquido y gas-líquido-sólido. La mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos) con alta energía reticular.

Para que una reacción catalizada por sólidos tenga lugar en la superficie, se pueden identificar siete pasos si se discrimina difusión externa e interna, referentes a la cinética de las reacciones heterogéneas catalizadas (ver figura N°II.1):

- 1- Difusión externa de los reactantes

- 2- Difusión interna en el sistema poroso del catalizador

3- Adsorción de los reactantes en la superficie del catalizador

4- Reacción superficial

5- Desorción de los productos

6- Difusión interna fuera del sistema poroso

7- Difusión externa hacia el seno de la fase mayoritaria

Usualmente los pasos 1 y 7 son rápidos por lo tanto cualquiera de los pasos 3, 4 o 5 puede ser el paso limitante (el más lento) en cualquier reacción heterogénea. Langmuir (1932) asumió que el paso 4, la reacción en superficie es el paso lento del proceso, por lo que no es de extrañar que se utilice la isoterma de Langmuir para estimar la concentración de especies adsorbidas (Caballero, L., 1985).

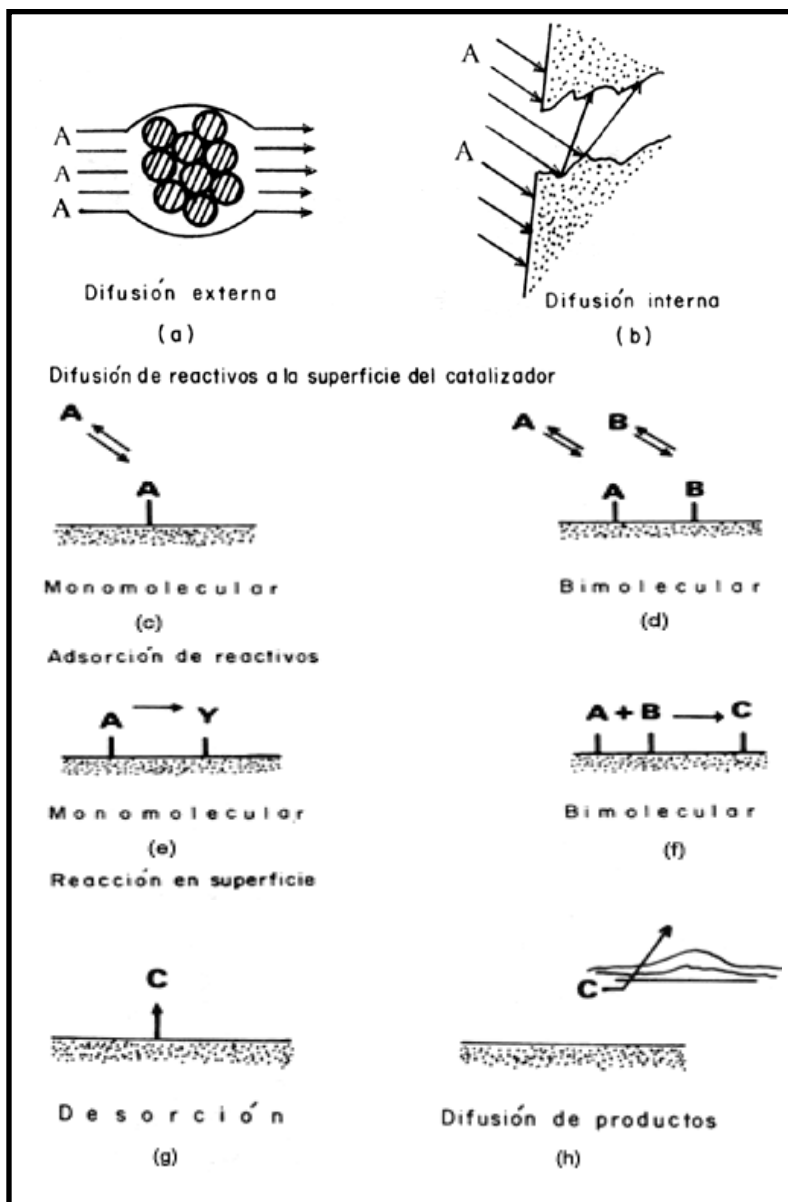


Figura N°II.1. Pasos involucrados en una reacción de superficie.

II.1.2.- Catalizadores

La velocidad de un gran número de reacciones se encuentra afectada por la presencia de sustancias que no son los reactantes originales ni los productos de la reacción. Estas sustancias, llamadas catalizadores, pueden retardar las reacciones, en cuyo caso se denominan inhibidores o catalizadores negativos; o aumentar su velocidad, nombrados entonces catalizadores (Levenspiel, O., 1967). Un catalizador es una sustancia que altera químicamente

un mecanismo de reacción de manera de cambiar la velocidad global de reacción, y que es regenerada en el último paso de la reacción.

Wilhelm Ostwald (1909) fue el primero en señalar que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de la transformación, sin alterar el equilibrio (Thomas, J., 1967). El catalizador no se considera un reactivo o producto en la reacción.

Los catalizadores son de gran importancia a nivel industrial, cerca de un tercio del producto bruto en Estados Unidos implica un proceso catalítico en algún punto entre la materia prima y el producto terminado. El desarrollo y uso de catalizadores es una parte importante de la constante búsqueda de nuevas formas de incrementar el rendimiento del producto y la selectividad de las reacciones químicas. Como un catalizador permite obtener un producto final mediante un mecanismo distinto, puede afectar el rendimiento y la selectividad de la reacción.

Entre las principales propiedades de un catalizador pueden enunciarse las siguientes:

- Un catalizador no cambia el equilibrio termodinámico.
- Solo puede acelerar la velocidad de las reacciones termodinámicamente posibles.
- Se incrementa la velocidad de la reacción y también de la reacción inversa.
- El catalizador selecciona uno de los varios posibles caminos de reacción, con menor energía de activación.

II.1.2.1.- Características de los Catalizadores

La aplicación industrial de un catalizador heterogéneo requiere de la optimización de las tres principales características de un catalizador: actividad, selectividad y estabilidad.

La *actividad* es la consecuencia directa del efecto acelerador, se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. En el caso de algunos catalizadores se prefiere expresar esta velocidad en función del área del catalizador o mejor aún normalizada por el número de átomos de catalizador que están en contacto con la reacción (turnover number).

La *selectividad* de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos. Un catalizador es más selectivo mientras da mayor cantidad del producto deseado. La selectividad se puede definir como la cantidad de producto constituido en función de la velocidad total de formación de productos. La selectividad de un producto es el cociente entre los moles de producto obtenidos y los moles de reactivo consumidos.

La *estabilidad* de un catalizador es una medida de su capacidad de convertir reactivos en productos en su tiempo de vida. La vida de operación de un catalizador debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso. Si bien en las condiciones de uso de los catalizadores en la actualidad casi todos éstos sobrepasan largamente este mínimo de vida útil, se requiere de una serie de prevenciones para evitar que el catalizador se desactive prematuramente (Levenspiel, O., 2003).

II.1.2.2.- Composición del Catalizador

La *fase activa*, como su nombre lo indica, es responsable de la actividad catalítica, esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque por sí misma puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un *soporte* para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El *promotor* es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: *texturales* los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, los que

aumentan la actividad. Por ejemplo, los promotores típicos en el catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural) (Thomson, S., 1963).

II.2.- Soporte

Es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada.

Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas.

La forma física de este soporte también está definida por las condiciones de reacción (diseño del reactor) y puede ser en forma de esferas, anillos, mallas, hojuelas e inclusive monolitos en forma de panal (ver figura N°II.2).

Los soportes pueden ser amorfos (SiO_2 , carbón), o cristalinos, como las zeolitas.

Algunos de los soportes más utilizados son:

- Alúmina
- Sílica
- Carbón
- Zeolita
- Sílice-alúmina

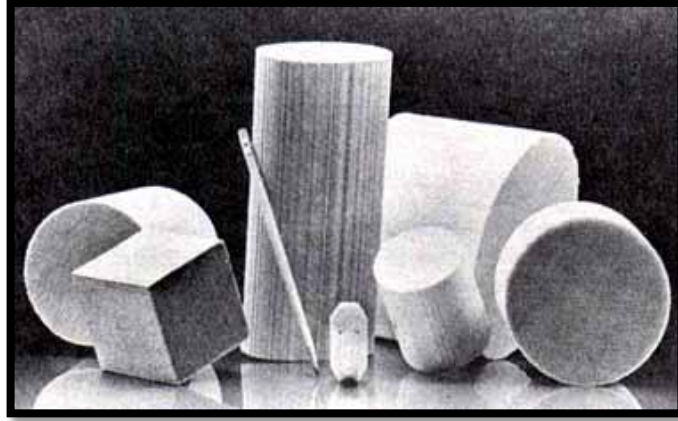


Figura N°II.2. Aspecto físico de soportes monolíticos para catalizadores

II.2.1.- Alúmina

La alúmina es el nombre corriente del óxido de aluminio (Al_2O_3), junto con la sílice, es el componente más importante en la constitución de las arcillas, impartiendo resistencia y aumentando su temperatura de maduración.

La alúmina es un material cerámico muy versátil, sus propiedades la hacen apta para aplicaciones en donde la temperatura es un factor crítico, además de su relativa facilidad para adaptarse a diversos trabajos y usos. Su dureza ha permitido darle forma a la industria del abrasivo, que es de las más antiguas, y rentables, ya que en el mundo, en un momento determinado, una empresa está utilizando un abrasivo para dar forma a piezas de manufactura. A temperatura ordinaria, el óxido de aluminio es insoluble en todos los reactivos químicos comunes.

Los cristales de óxido de aluminio son normalmente hexagonales y de tamaño diminuto. Su peso específico es de 3.95gr/mol; aproximadamente, y la dureza es de hasta 2000 Knoop. La estructura en forma de octaedro de alúmina, en el cual 6 grupos hidroxilos (OH^-) o átomos de oxígeno están dispuestos de tal manera que cada uno ocupa un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de aluminio en el centro, algunas veces el aluminio es sustituido por hierro en estado ferroso o férrico. Los octaedros se encuentran unidos entre sí en una hoja o lamina conocida como hoja de alúmina u octaédrica, como se muestra en la Figura N°II.3.

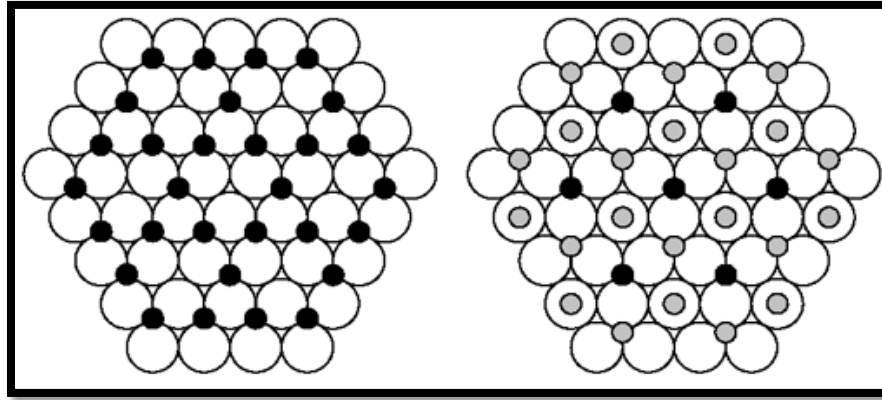


Figura N°II.3. Estructura cristalina de la alúmina

Existen diversos tipos de alúmina, el empleado en este trabajo es la gamma alúmina, la cual se forma al calentar a temperaturas elevadas los trihidratos de alúmina o el alfa-monohidrato, los cuales pierden su agua combinada, y a 700°C, se forma una nueva variedad cristalina de alúmina llamada γ -Alúmina, la cual es una forma cristalina intermedia del óxido. La creciente perfección de la estructura cristalina de la γ -Alúmina por la acción del calor, tiene relación íntima con el crecimiento de los cristalitos, en la Tabla N°II.1 se muestran las principales propiedades de la alúmina.

Tabla N°II.1: Propiedades de la alúmina

Material	Unidades	Al_2O_3
Densidad	g/cm^3	3,80
Resistencia a la flexión	Kg/cm^2	340
Resistencia de compresión	Kg/cm^2	2200
Módulo de Young	Kg/cm^2	3.4×10^{-5}
Dureza	HV10	1350
Coefficiente de Expansión térmica	$10 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	7,9
Conductividad térmica	W/mK	24

II.2.2.- Sílica

El compuesto químico dióxido de silicio, también conocido como sílica (del latín sílice), es un óxido de silicio, cuya fórmula química es SiO_2 y se conoce por su dureza desde la antigüedad. Es comúnmente encontrada en la naturaleza en la arena o el cuarzo. Es el

principal componente de la mayor parte de tipos de cristales y sustancias como el hormigón. La silica es el mineral más abundante en la corteza de la tierra.

La silica es fabricada en varias formas incluyendo:

- Cristal (incoloro, de alta pureza)
- Sílica sintética amorfa, gel de sílica
- Sílica precipitada, es producida por la precipitación de una solución de silicato sódico líquido mediante acidificación.
- Sílica aerogel.

El gel de sílice es una forma granular y porosa del dióxido de silicio, hecho a partir del silicato sódico. A pesar de su nombre es un gel sólido y duro.

Su elevada porosidad y área superficial le convierte en un absorbente de agua, por este motivo se utiliza para reducir la humedad de espacios cerrados; es un producto que se puede regenerar una vez saturado, si se somete a una temperatura entre 120-180°C. Calentándolo se desprenderá la humedad que haya absorbido una y otra vez sin afectar la capacidad de absorción, ésta sólo se verá afectada por los contaminantes que haya absorbido.

II.3.- Polioxometalato

Son compuestos químicos, que podemos describir como fragmentos discretos de óxidos metálicos, de tamaño y forma bien definidos, formados por la condensación de complejos de coordinación, generalmente octaedros, tetraedros y pirámides de base cuadrada. Son estables en el agua y en el aire, de gran tamaño (6-25 Angstroms) con alto peso molecular (entre 1000 y 10000).

Los más pequeños tienen menos de 20 ó 30 centros metálicos, pero se han construido polioxometalatos de varios centenares de centros metálicos.

Tienen interés por sus aplicaciones prácticas:

- en catálisis redox y ácido-base,

- en biomedicina como inhibidores enzimáticos
- como agente precipitador de proteínas.
- en algunos procedimientos de química analítica

También son llamados polioxoaniones o polioxocomplejos, son cúmulos de cationes metálicos y aniones oxo, dispuestos en estructuras de alta simetría. Se pueden concebir como fragmentos mínimos de óxidos metálicos, o más adecuadamente, como el resultado de la condensación de oxocomplejos. Los polioxometalatos constituyen una extensa clase de óxidos metálicos moleculares con una amplia versatilidad electrónica y una rica variedad estructural, tanto de tamaño como de forma. A continuación se muestran las principales estructuradas formadas por éstos compuestos. La estructura de Lindqvist representa un isopolioxometalato con estructura tetrahedrica, las estructuras de Keggin, Dawson y Anderson son representativas de heteropolioxometalatos, es decir, poseen un átomo central, presentan estructuras cristalinas tetrahédricas y octahedricas.

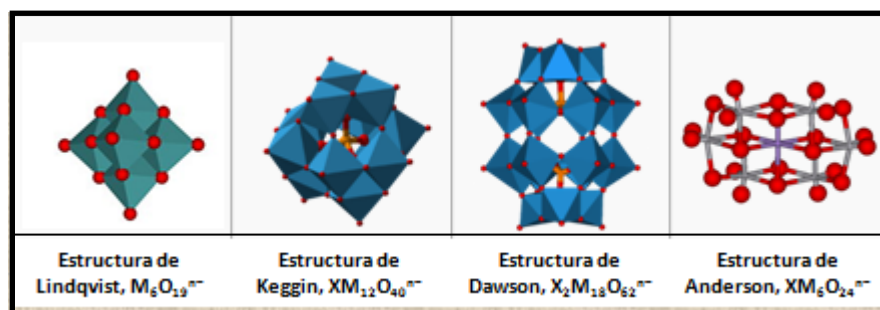


Figura N°II.4. Estructuras comunes de polioxometalatos formados por metales de los Grupos V y VI.

II.4.- Hidrotratamiento

Es un proceso donde se lleva a cabo la hidrogenación, la cual es una reacción química donde se da la adición de hidrógeno para ocasionar la ruptura del enlace químico C-X, donde C representa el átomo de carbono y X el átomo de azufre, nitrógeno u oxígeno. El resultado de esta reacción es la formación del enlace C-H y H-X, logrando de esta forma la remoción de los contaminantes en el crudo.

La desintegración catalítica fluidizada (FCC) es una de las operaciones más empleadas en la industria de la refinación, para la conversión de gasóleos a gasolina. La inclusión de unidades de hidrotratamiento (HDT) de gasóleos de carga al FCC en los esquemas de refinación, tiene justificaciones tanto económicas como ambientales. El HDT, además de eliminar el azufre, nitrógeno, metales y asfaltenos, incrementa la producción de gasolina.

El proceso de hidrotratamiento catalítico de los gasóleos de carga al FCC ha cobrado mayor importancia a nivel mundial ya que, además de mejorar la calidad de dichas fracciones mediante la reducción de la concentración de compuestos de azufre, nitrógeno y metales, así como la saturación de compuestos aromáticos, incrementa la producción de gasolina FCC y con ello, la rentabilidad de ambas unidades. El proceso se lleva a cabo bajo condiciones de alta presión y temperatura.

II.5.- Hidrodesulfuración

Es un proceso químico catalítico, en el que se lleva a cabo la hidrogenación para remover el azufre del gas natural y de los productos de la refinación del petróleo. El propósito de dicha remoción es reducir las emisiones de dióxido de azufre (SO_2) resultantes de la combustión del combustible y evitar el envenenamiento de los catalizadores de metales nobles empleados en los equipos aguas abajo en el proceso de refinación.

El proceso de hidrodesulfuración fue empleado inicialmente durante la segunda Guerra Mundial en la producción de petróleo. Entre las principales razones que conllevan a la reducción de azufre de la gasolina se exponen las siguientes:

Primero, en las unidades de reformación muchos catalizadores son sensibles a la cantidad de azufre en la alimentación. De hecho, algunos catalizadores de reformación bimetalicos requieren que el contenido de azufre sea limitado, cercano a 1ppm o menos.

Segundo, las normas de control de contaminación atmosférica requieren la remoción del 80% o más del azufre presente en varios combustibles. Tercero, una parte del azufre en el

gasóleo alimentado a una unidad de craqueo catalítico es en forma de coque, el cual luego es hidrogenado y liberado como dióxido de azufre en los gases de combustión, lo cual no es recomendable, ya que ocasiona daños ambientales.

Cuarto, el contenido de organosulfuros de la alimentación a la unidad de hidrocrackeo, debe ser reducido para evitar el envenenamiento del catalizador en ésta unidad. Por último, la reducción de azufre reduce la corrosión en el proceso de refinación, mejora el olor del producto y reduce la cantidad de azufre que puede envenenar el catalizador catalítico de un coche.

Para eliminar estas impurezas, el combustible es sometido al proceso Hidrodesulfuración, que consta en tratar el combustible en forma combinada con hidrógeno, alta temperatura y catalizadores. De esta manera se obtiene el combustible limpio de impurezas (sin azufre) y un gas llamado ácido sulfhídrico (H_2S).



La reactividad de la hidrodesulfuración depende críticamente del tamaño molecular y de la estructura del compuesto que contiene azufre. Se ha reportado el siguiente orden de reactividad para los compuestos sulfurados más comunes en el crudo



Las estructuras tiofénicas (ver Figura N°II.5) se han usado ampliamente en los estudios de desulfuración, ya que son representativas del tipo de compuestos que suelen encontrarse en las fracciones del petróleo. De estos compuestos modelo, el más ampliamente usado es el tiofeno (Lazaro, J., 1993).

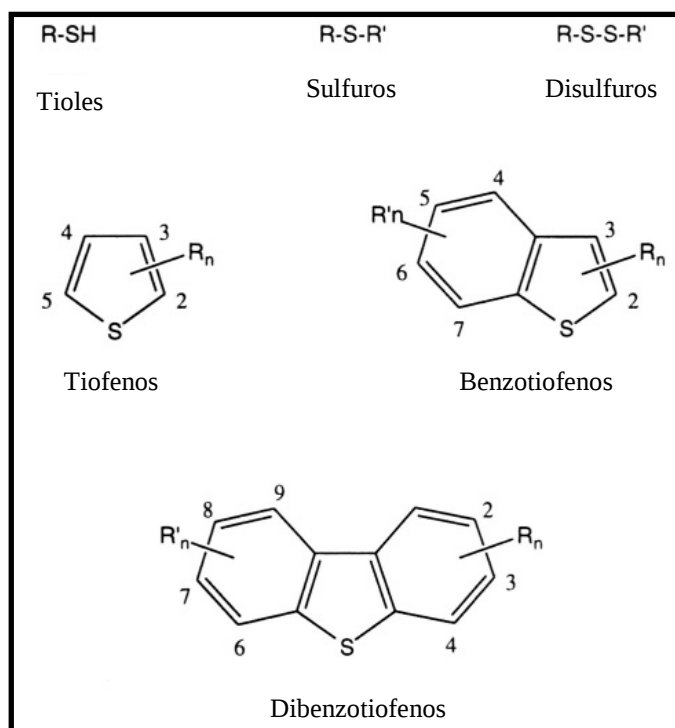


Figura N°II.5. Algunos de los constituyentes organosulfurados principales del petróleo y destilado (R_n y R'_n son cadenas alkyl cortas) Fuente: (Lazaro, J., 1993).

El tiofeno es típicamente usado como un reactante modelo debido a que este es representativo de un compuesto aromático que contiene azufre, el cual es difícil de desulfurizar. Las actividades y selectividades de hidrodesulfuración fueron medidas para tiofeno en catálisis con molibdeno soportado sobre sílice, a una presión de 1atm y a una temperatura entre 257-522°C. Las actividades para tiofeno están relacionadas con el estado de oxidación. Los mayores productos del tiofeno son 1-buteno, 2-buteno y n-butano, buteno, i-buteno, i-butano, metano, etano, eteno, propano y propeno los cuales se forman en pequeñas cantidades (Lazaro, J., 1993)..

II.5.1- Mecanismos de la reacción de HDS

Los catalizadores empleados principalmente en el proceso de HDS son a base de MoS_2 junto con pequeñas cantidades de otros metales. Generalmente se asume que los planos

basales de la estructura del MoS_2 no son relevantes a la catálisis, pero sí los bordes o esquinas de esta lámina. En los bordes de los cristales de MoS_2 , el centro de molibdeno puede estabilizar un sitio coordinado trivalente insaturado (CUS), conocido como una vacancia aniónica. Los sustratos como el tiofeno, sufren una serie de reacciones que resultan en la ruptura del enlace C-S y en la hidrogenación de los enlaces C=C. El hidrógeno cumple múltiples funciones, la generación de la vacancia aniónica mediante la remoción del sulfuro, la hidrogenación y la hidrogenólisis (Gary, J., 1984). A continuación en la Figura N°II.6 se muestra un diagrama simplificado del mecanismo:

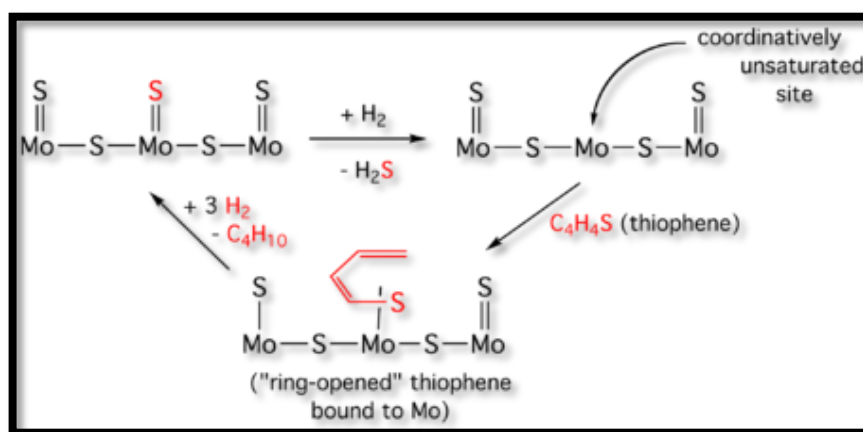


Figura N°II.6. Diagrama simplificado del ciclo del tiofeno en la reacción de HDS.

Fuente: Gary, J., 1984

El esquema de reacción, propuesto por Owens y Amberg (1967), y generalmente más aceptado para la HDS de tiofeno se muestra en la figura N°II.6. En este esquema se considera que la reacción tiene lugar en tres etapas: 1) ruptura del enlace C-S para dar 1,3 butadieno; 2) hidrogenación del butadieno a 1 buteno con posterior isomerización de éste a cis y trans 2-buteno y 3) hidrogenación de las tres olefinas a butano. En trabajos posteriores de los mismos autores, se confirmaron estos resultados, viendo que la HDS de tetrahidrotiofeno (THT) daba lugar a productos distintos que la HDS de tiofeno (Lazaro, J., 1993).

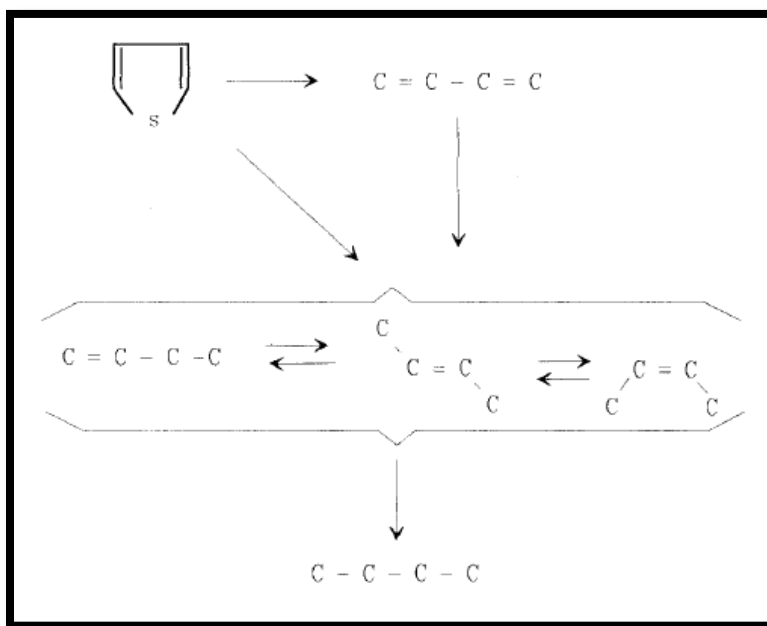


Figura N°II.7. Esquema de reacción para la HDS de tiofeno, propuesto por Owens y Amberg. Fuente: Lazaro, J., 1993.

En la Figura N°II.8 se presenta un resumen de los posibles caminos de reacción para la HDS de tiofeno más comunes, el cual es el más simple de todos los compuestos modelo de esta familia. Aunque algunos de los resultados se han obtenido del MoS_2 , otros son de estudios usando catalizadores de Co-Mo u otras formulaciones alternativas. Los experimentos fueron realizados bajo diversas condiciones de reacción. Para evitar otras complicaciones, esta asume el enlace del tiofeno al átomo promotor Co (Sanchez, R., 2002).

Una vez que el tiofeno ha sido fijado por adsorción en el sitio activo, varios caminos de reacción alternativos pueden ser considerados (véase Figura N°II.8): (i) La hidrogenólisis por pasos de ambos enlaces C-S, que produce 1,3 butadieno más el sulfuro fijado por adsorción. La hidrogenación subsecuente de los productos primarios produce los butenos/butano más H_2S , además de la regeneración del CUS. La presencia del butadieno y la ausencia del tetrahidrotiofeno como los productos de una moderada HDS del tiofeno, soportan este camino. Startsev propuso recientemente la idea de un mecanismo en el cual el butadieno intermediario es retenido en el sitio activo durante la reacción de modo que los productos primarios sean los butenos. (ii) La eliminación directa del H_2S (“deshidrodesulfuración”) del

tiofeno para producir 1,3 butatrieno y el H_2S adsorbido; la hidrogenación del diacetileno y la desorción del H_2S daría lugar a los mismos productos de HDS. Esta posibilidad no puede ser aplicada a los alquil tiofenos substituidos, ya que posiblemente no podrían generar los dialquinos correspondientes, así que su importancia es algo limitada (Sanchez, R., 2002).

(iii) La hidrogenación parcial del tiofeno que conduce a la formación transitoria del 2,3-dihidrotiofeno, seguida de la hidrogenólisis de los enlaces C-S, que se ha propuesto en base teórica así como en estudios experimentales, y (iv) la saturación completa del tiofeno para producir el tetrahidrotiofeno, seguida por la hidrogenólisis del tioeter produciendo butano más H_2S , lo cual se piensa que ocurre a altas presiones, donde el tetrahidrotiofeno se ha observado como un intermedio importante (Sanchez, R., 2002).

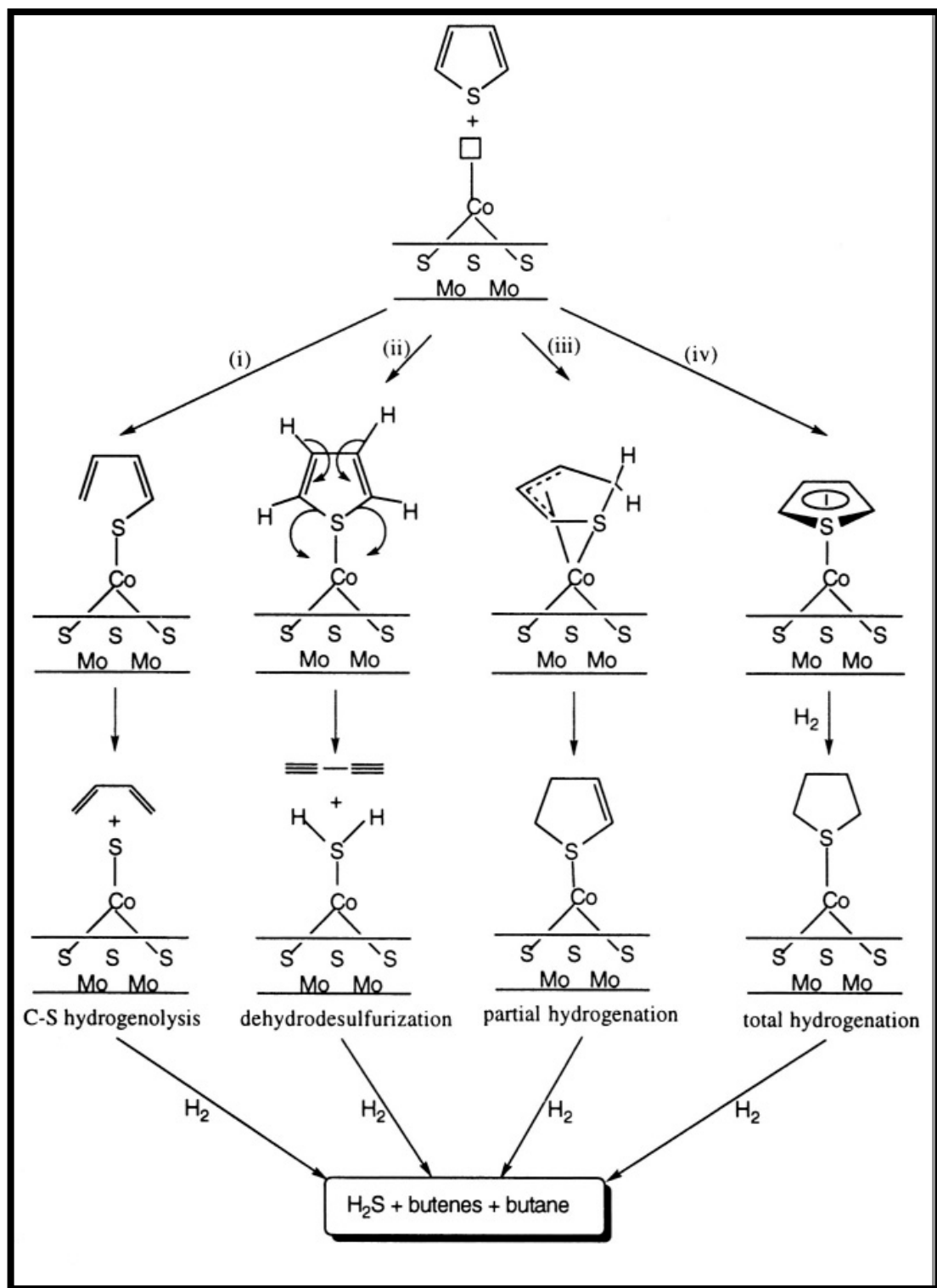


Figura N°II.8. Principales vías de reacción del tiofeno en HDS. Fuente: Sanchez, R., 2002.

II.6.- Carburos y Nitruros de metales de transición

El interés en los carburos y nitruros de metales de transición está creciendo continuamente, a medida que se encuentran nuevas aplicaciones para estos materiales. Los carburos y nitruros de metales de transición han demostrado tener buena actividad catalítica en reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrogenación (HID) en especial de moléculas modelo como dibenzotiofeno o mezclas de dibenzotiofeno, quinoleína y tetralina (Krawiec, P., 2008). Oyama et al. ha estudiado la preparación de oxinitruros y oxicarburos bimetálicos con altas áreas superficiales, incluyendo su actividad catalítica en reacciones de hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) (Krawiec, P., 2008).

II.6.1.- Carburos

Los carburos de metales de transición forman un grupo interesante de materiales que poseen propiedades de gran utilidad para aplicaciones en diversos campos como la metalurgia, electrónica y catálisis. A diferencia de las aplicaciones tradicionales en metalurgia, el uso de estos materiales en catálisis requiere que estos posean altas áreas superficiales específicas.

Además de los usos tecnológicos de los carburos de metales de transición que aprovechan su dureza y estabilidad a altas temperaturas, algunos carburos han sido examinados por sus propiedades catalíticas en una serie de reacciones. En particular al potencial soporte que brinda a los materiales catalíticos más tradicionales (Ni, Pt, Rh, etc), debido a su alta estabilidad al calor (Oyama, S., Yu, C., Ramanathan, S., 1999).

Grandes progresos se han alcanzado en las últimas décadas en la preparación de carburos de metales de transición con un elevado grado de pureza. Todo este interés es motivado por los cambios que sufren las propiedades fisico-químicas de estos materiales con relación a la de sus precursores metálicos debido a la incorporación del carbón en su estructura. En este sentido, estudios realizados en el área de la catálisis muestran al VC como uno de los potenciales sustitutos de los metales nobles del grupo VIII en los catalizadores usados industrialmente. Adicionalmente, la aplicabilidad de estos sólidos no se limita a la catálisis ya que también han mostrado comportarse como materiales superduros, refractarios y resistentes

a la corrosión, confiriéndoles una potencial aplicación en otras áreas como la metalúrgica y la electrónica (Rodriguez, P., Brito, J., 2003).

Considerables investigaciones han sido realizadas para la preparación de estos carburos catalíticamente activos. Al comparar los diferentes métodos empleados en la síntesis de estos materiales, el de reacción a temperatura programada empleando precursores óxidos mostró potencial para la producción de volúmenes importantes de materiales con alta área superficial (Reddy, E., Varma, R., 2003).

II.6.2.- Nitruros

Los nitruros de metales de transición son materiales con importancia a nivel tecnológico. En general, poseen propiedades físicas características de las cerámicas refractarias, con altos puntos de fusión, dureza y resistencia a la tracción. Al mismo tiempo, muestran propiedades eléctricas y magnéticas, como conductividad eléctrica. Su dureza extrema y excelente resistencia a la corrosión, los hacen muy útiles como materiales para el recubrimiento de filos de herramientas de corte, entre otras aplicaciones.

Los nitruros de metales de transición también han recibido especial atención como catalizadores. Existen muchos estudios acerca de su aplicación en la síntesis de amoníaco, reacción de Fischer Tropsh, hidrogenación, oxidación, hidrogenación e hidrosulfuración. Su actividad se parece a la de los metales nobles, Grupos 8-10 (Pt, Pd, Rh); y en algunos casos poseen mayor selectividad, estabilidad y resistencia al envenenamiento (Yu, C., Ramanathan, S., Oyama, S., 1997).

ANTECEDENTES

En septiembre de 1994, C. Charles Yu y S. Ted Oyama, estudiaron la síntesis de oxinitruros bimetálicos de metales de transición empleando el método de reacción a temperatura programada. Los carburos y nitruros de metales de transición han atraído la atención de los investigadores como posibles reemplazos de catalizadores del grupo platino. Prepararon dos nuevos compuestos bimetálicos, oxinitruros de V-Mo y V-W, obtenidos mediante la nitruración de los óxidos precursores con gas de amonio vía reacción a temperatura programada. Los oxinitruros obtenidos mostraron una estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo. Poseen altas áreas superficiales específicas, entre 62 y 74 m²/g, su piroforosidad sugiere alta actividad superficial.

En agosto de 1995, Rajat Kapoor y S.T. Oyama, estudiaron la síntesis de carburos y nitruros de vanadio mediante el método de reacción a temperatura programada. La síntesis involucra dos etapas, en la primera etapa, un subóxido intermediario, V₂O₃, es formado mediante la reducción de V₂O₅ con hidrogeno a una temperatura de 800K. En la segunda etapa el V₂O₃ es reducido y carburado con metano, produciendo CO a 1180K. En esta segunda etapa se evidencia un aumento del área superficial, los nitruros poseen mayores áreas superficiales (90m²/g) que los carburos (60 m²/g) debido a la formación de subóxidos a bajas temperaturas. En el caso de los nitruros, el gas de reducción, NH₃, provee mayor concentración de especies de hidrogeno activado a menores temperaturas que la mezcla gaseosa de carburación.

En septiembre de 1997, C. Charles Yu, Sasangan Ramathan y S. Ted Oyama, investigaron acerca de la síntesis y caracterización de nuevos catalizadores para hidroprocesamiento, a base de oxinitruros bimetálicos, sintetizados mediante nitruración de óxidos precursores bimetálicos con gas de amonio, vía reacción a temperatura programada. Estos nuevos compuestos bimetálicos poseen una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (*fcc*) y altos valores de área superficial (37-121m²/g). La activación superficial y la estabilidad térmica de los materiales fueron estudiados mediante el método de reducción a temperatura programada y esto indico que los compuestos pueden ser divididos en tres grupos

de diferente reducibilidad. La preparación del nitruro consiste en hacer fluir una corriente de gas de amonio por un precursor óxido, mientras que se aumenta la temperatura de forma controlada. El orden de reducibilidad es $\text{Mo} > \text{W}$ y $\text{V} > \text{Nb}$, en esencia sigue la tendencia de los metales de transición, primera fila > segunda fila > tercera fila.

Las temperaturas requeridas para la síntesis son moderadas ($< 1120\text{K}$), los ciclos son cortos (tasa de calentamiento moderada) y los parámetros son fáciles de controlar. Las mediciones a alta temperatura del RTP indican que los compuestos son estables a temperaturas moderadas en ambientes reductores. Su actividad superficial combinada con los altos valores de área superficial hace de estos materiales excelentes candidatos como catalizadores.

A mediados de septiembre de 1997, Sasangan Ramathan, C. Charles Yu y S Ted Oyama, estudiaron la reactividad de nuevos catalizadores para hidroprocesamiento con oxinitruros bimetalicos. Los catalizadores fueron preparados mediante nitruración de los precursores óxidos bimetalicos. Las actividades de los oxinitruros bimetalicos fueron comparadas con un catalizador comercial sulfurado $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ probado a las mismas condiciones. Los oxinitruros bimetalicos mostraron poseer excelente actividad a la hidrogenación de la quinolina, en particular V-Mo-O-N evidenció mejor actividad que la del catalizador comercial sulfurado $\text{Ni-Mo-S/Al}_2\text{O}_3$. Los oxinitruros con molibdeno como uno de los metales mostraron mayor actividad que la correspondiente a los nitruros monometalicos. Aleaciones de molibdeno o tungsteno con otros metales de transición (V , Nb , Cr) fueron tolerantes al azufre. Con los resultados obtenidos es necesario proseguir otras investigaciones para optimizar la relación de la concentración de metales en los compuestos bimetalicos.

En noviembre de 1998, Jeong Gil Choi, estudió la descomposición de amoníaco sobre catalizadores de carburos de vanadio, los cuales fueron sintetizados mediante la carburación a temperatura programada de precursores óxidos de vanadio con metano puro o una mezcla de CH_4 en H_2 . Los carburos metalicos probaron ser activos como catalizadores en la descomposición de amoníaco. La diferencia de actividades de los carburos de vanadio y molibdeno pueden estar relacionados al grado de transferencia de electrones entre el metal y el carbón y la similitud entre el comportamiento catalítico de los carburos de vanadio y el

platino parece ser debida a la semejanza en las propiedades electrónicas y magnéticas de estos materiales.

A mediados de julio de 2003, Ettireddy P. Reddy y Rajender S. Varma, investigaron la preparación, caracterización y actividad de los catalizadores de V_2O_5 soportados en Al_2O_3 . El presente estudio busca diseñar catalizadores de óxido de vanadio soportados en alúmina activada y caracterizarlos mediante el método de área superficial, difracción de rayos X, quimisorción de oxígeno, reacción a temperatura programada y espectroscopía de infrarrojo. El área superficial del soporte empleado decrece con el incremento de la cantidad del componente activo hasta que la cobertura de la monocapa del compuesto impregnado se ha completado.

En diciembre de 2003, Patrick Rodriguez, Joaquin L. Brito, Alberto Alborno, Mary Labadí, Carolina Pfaff, Santiago Marrero, Delfin Moronta y Paulino Betancourt, compararon catalizadores de carburos y nitruros de vanadio en la reacción de hidrotratamiento. Prepararon nitruros y carburos de vanadio, mediante el método de reacción a temperatura programada de la sal metavanadato de amonio con amoníaco puro y 20% de metano en hidrógeno, respectivamente. Las reacciones de hidrogenación, hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación fueron estudiadas y comparadas con el catalizador sulfurado comercial de vanadio. Los materiales (VC, VN) exhiben un comportamiento similar en la hidrogenación y es parecido al sulfuro de vanadio. El carburo de vanadio mostro ser el mejor catalizador para hidrodesnitrogenación, mientras que el catalizador de nitruro de vanadio presenta conversiones muy bajas. Estos catalizadores son estables bajo condiciones típicas de hidroprocesamiento, además no puede evitarse una sulfidación parcial de la superficie durante la hidrodesulfuración.

En febrero de 2004, Andreas H. Adams, Frank Haab, Thorsten Buhrmester, Jan Kunert, Jorg Ott, Hebert Vogel y Hartmut Fuess, investigaron la estructura y reacción de óxidos mixtos de vanadio molibdeno. Los óxidos mixtos de vanadio molibdeno son empleados para la producción de ácido acrílico mediante la oxidación parcial de la acroleína. Para una mejor comprensión de la reacción a nivel microscópico, emplearon subsistemas de

óxidos de vanadio molibdeno sin promotores adicionales. La selectividad y la tasa de conversión parcial de la acroleína en ácido acrílico fue determinada mediante el método de reducción a temperatura programada, para optimizar la relación vanadio molibdeno para una fase catalítica más eficiente.

Los catalizadores sintetizados mediante la ruta de precursor, consisten principalmente en dos óxidos mixtos de vanadio y molibdeno, uno hexagonal $(V, Mo)O_3$ y $(V, Mo)_2O_5$, que se encuentra relacionado estructuralmente con el pentóxido de vanadio. Los resultados indican que la relación vanadio molibdeno de 3:7 es la que conlleva a una mayor selectividad y actividad del catalizador a bajas temperaturas. En base a la baja selectividad y actividad de los sistemas óxidos de vanadio molibdeno, se asume que es necesaria la presencia de un tercer componente para obtener un catalizador con mayor eficiencia.

En enero de 2008, Piotr Krawiec, Rabi Narayan Panda, Emanuel Krockrick, Dorin Geiger y Stefan Kaskel, estudiaron la síntesis de materiales con altas áreas superficiales de V-Mo-N de espumas de aminas intercaladas. Los nitruros de V-Mo fueron preparados vía nitración de aminas intercaladas de espumas de óxidos. El área superficial específica obtenida fue de 40 a 198 m²/g y dependen fuertemente del método de preparación. Demostraron que los nitruros ternarios de V-Mo pueden ser eficientemente preparados mediante espumas precursoras. Este método es útil especialmente para materiales con una relación V/Mo alta, el área superficial específica es mayor que para los nitruros preparados vía nitruración directa. En cambio, aquellos materiales con una relación V/Mo baja, la ruta vía nitruración directa es recomendada cuando el área superficial obtenida es alta. La síntesis de espumas de V₂O₅ no puede ser directamente aplicada para la preparación de espumas de MoO₃ y puede ser considerado de interés como sustrato para la preparación de carburos y nitruros de molibdeno con gran área superficial.

En enero de 2008, M. A. Domínguez Crespo, A. M. Torres Huerta, L. Díaz García, E. M. Arce Estrada y E. Ramírez Meneses, investigaron acerca de la actividad de catalizadores de nickel - molibdeno soportados en alúmina. Las diferencias en el comportamiento de los catalizadores parecen tener origen en el tamaño del cristal del soporte que fue empleado

durante la preparación de los catalizadores y la fase de la alúmina, lo que pudo haber modificado la concentración y distribución de los grupos OH⁻ superficiales, la acidez de Lewis; y la mejorada actividad catalítica. Comparando la fase γ y η de la alúmina, con tamaños de cristal similares, puede observarse que la fase γ alcanza un mayor rendimiento catalítico que la fase η . El catalizador de NiMo sintetizado en un medio básico presento mayor actividad catalítica que aquellos sintetizados en medio ácido.

En junio de 2008, Jaouad Arichi, Marion Eternot y Benoit Louis, estudiaron la síntesis de polioxometalatos de Keggin que contienen Vanadio y su empleo en la industria de químicos finos. Estos materiales sintetizados parecen ser catalizadores versátiles en oxidaciones en fase líquida de sustratos aromáticos. Ha sido excluida la aplicación en catálisis homogénea, por otro lado, se ha preparado un catalizador heterogéneo activo.

CAPITULO III
METODOLOGÍA

III.- Metodología

La presente investigación tuvo como objetivo sintetizar y caracterizar carburos y nitruros de vanadio y vanadio-molibdeno soportados en alúmina y sílica, mediante el método de reacción a temperatura programada, empleando polioxometalatos como precursores metálicos. En base a la documentación de estudios previos que se han realizado en esta área, el procedimiento experimental conllevó las siguientes etapas:

III.1.- Preparación de los precursores

Los precursores a empleados para la investigación fueron preparados mediante el método de impregnación sucesiva, para ello inicialmente se preparó una solución salina de vanadio y hexametilentetramina (HMTA- $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$), la cual posteriormente fue impregnada sobre el soporte (alúmina (Al_2O_3) o sílica (SiO_2)). Luego el sólido obtenido se re-impregnó con la sal de molibdeno. La Hexametilentetramina y las sales de vanadio y molibdeno empleadas fueron:

- Metavanadato de amonio (NH_4VO_3) (RIEDEL-DE HAËN, 99,5%).
- Heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (ANALAR, 99,5%).
- Hexametilentetramina ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) (HIMEDIA, 99,7%).

Antes de sintetizar el precursor, se prepararon los soportes para la impregnación, para ello fueron triturados y tamizados en un rango de 60-30 mesh, posteriormente se calcinaron en la Mufla por 6 horas a una temperatura de 500°C , para eliminar la humedad e impurezas orgánicas presentes tanto en la alúmina como en la sílica. Los soportes empleados fueron:

- γ -Alúmina, Marca ALDRICH
- Sílica, Goma Sil, Marca RODASIL VENEZUELA

Inicialmente se realizaron los cálculos estequiométricos correspondientes (ver Apéndice III, Cálculos Tipo 1) para sintetizar los precursores bimetalicos a las siguientes relaciones molares de Vanadio : Molibdeno, 1:1, 1:2 y 1:3.

Para la preparación de la solución salina de Vanadio se emplearon 2,3315gr de Metavanadato de amonio (NH_4VO_3) para preparar 1Lt de solución a 0,02M, esto corresponde a 0,02moles de V, para la disolución de la misma en agua destilada se empleó el procedimiento que se describe a continuación:

- Se añadieron los 2,3315gr de sal en un beacker con 50ml de agua destilada, junto con un agitador magnético. Posteriormente se colocó en una plancha de calentamiento a durante 3 horas a una temperatura de 100°C y a 110rev/min.
- Transcurrido ese tiempo se añadieron 50ml adicionales de agua destilada y 1ml de ácido oxálico a 1M para favorecer la disolución de la sal, transcurridas dos horas se retiró la fracción que se encontraba disuelta y se colocó en un balón aforado de 1Lt.
- La sal que aún no se había disuelto fue mezclada con 50ml de agua destilada y 1ml de ácido oxálico nuevamente, por hora y media. Este procedimiento se continuó hasta que se disolvió por completo la sal de vanadio.

Se pesaron 14,3665gr de Hexametilentetramina ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$), la cual fue disuelta en un beaker con 20ml de agua destilada. Luego se añadieron estos 20ml del agente acomplejante (HMTA) en el balón aforado para ser mezclado junto con la solución salina de vanadio, y así garantizar la formación del polioxometalato de vanadio.

Luego se pesaron 3,4077gr de heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ésta se disolvió en un beaker con 70ml de agua destilada. Posteriormente, fue calentada en una plancha de calentamiento a una temperatura de 100°C por un período de una hora bajo agitación constante de 110rev/min. La fracción disuelta se trasvasó a un balón aforado de 1Lt y la otra parte se disolvió en 50ml de agua destilada por una hora, hasta disolver completamente la sal.

- **Método de Impregnaciones Sucesivas**

Se empleó éste método debido a que estudios anteriores (Kapoor, R., Oyama, S., 1995) suponen que permite dispersar la fase activa metálica en una mayor extensión sobre la superficie del soporte y así obtener mayor cantidad de sitios activos y eficiencia del catalizador sintetizado.

Comprende las siguientes etapas:

a) Impregnación.

La primera fase en la preparación del catalizador soportado es la dispersión de los metales sobre la totalidad de la superficie del soporte. Esto se consigue mediante una solución que contiene todas las especies activas escogidas que se vierte sobre el soporte, manteniendo estrictas condiciones de trabajo. De esta manera se humedece el soporte, y la solución que contiene las especies activas son arrastradas al interior de los poros del soporte por adsorción capilar. La introducción de las diferentes especies activas sobre el soporte con la carga deseada, se ha realizado por el método de la impregnación sucesiva, este proceso consiste en añadirlos por separado. A continuación se presenta la Tabla N°III.1, donde se presenta el volumen de la primera impregnación con Vanadio y de la segunda con la solución salina de Molibdeno.

TablaN°III.1: Datos de la Impregnación

%Vanadio	%Molibdeno	Masa del Soporte (gr)	Volumen de Solución de V-HMTA a 0,02M (ml)	Volumen de Solución de Molibdeno a 0,02M (ml)
4	12	4	157	125
6	12	4	235	125
12	12	4	471	125

b) Secado.

El objetivo de esta etapa es secar lentamente el catalizador, para evitar la salida rápida del agua que produciría la sinterización de la fase activa y por tanto una dispersión deficiente. El secado comienza con la extracción de la alúmina impregnada y luego es llevada a un horno a una temperatura de 150°C hasta que se libere la humedad para ser re-impregnada.

El soporte fue impregnado inicialmente con la solución de metavanadato de amonio y HMTA, luego se procedió a la impregnación en la solución de heptamolibdato de amonio. Las relaciones molares V:Mo empleadas son 1:1, 1:2 y 1:3 para ambos soportes. En todos los precursores a sintetizados se emplearon 4gr de soporte. En la Figura N°III.1 se presenta el montaje de este procedimiento.



Figura N°III.1. Montaje del Método de Impregnaciones Sucesivas.

III.2.- Caracterización del precursor

Los sólidos obtenidos luego de la impregnación sucesiva de los soportes de alúmina y silica con las relaciones vanadio molibdeno 1:1, 1:2 y 1:3; serán caracterizados a través de los métodos analíticos que se explican a continuación para conocer las propiedades estructurales de los precursores sintetizados:

- Análisis Elemental

Permite determinar el porcentaje de Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno presentes en la muestra.

- Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica es empleada para determinar las fases cristalinas presentes en el sólido. Es importante determinar las fases cristalinas presentes debido a su relación con el comportamiento catalítico.

- Área Específica (BET)

El área específica de los sólidos y catalizadores sintetizados será determinada mediante adsorción de nitrógeno, empleando para ello el método BET.

- Espectroscopía Infrarroja (IR)

Es un método de análisis basado en la absorción, reflexión o emisión de rayos infrarrojos por una sustancia. Se basa en que las vibraciones moleculares se producen en la región del infrarrojo del espectro electromagnético, y los grupos estructurales tienen frecuencias características de absorción. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Estos fenómenos están relacionados con las vibraciones interatómicas en las moléculas o los cristales y permiten identificar su composición y su estado de alteración.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la siguiente figura se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

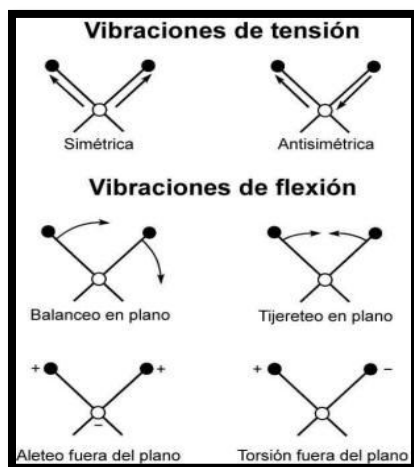


Figura N°III.2. Tipos de Vibración en la Espectroscopía Infrarroja.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia. La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron operando un espectrómetro Marca Nicolet Modelo MAGNA 560, ubicado en el Centro de Química del Instituto de Investigaciones Científicas. Se empleó una proporción de pastilla/KBr de 5mg de muestra en 95mg de KBr. El procedimiento consistió en inicialmente preparar la muestra sólida, para ello se mezcló con KBr puro y seco en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Posteriormente éste se mezcló con la muestra de Vanadio-Molibdeno. Las proporciones de muestra a KBr pueden variarse y ello constituye uno de los pasos a optimizar en el procedimiento. En la Figura N°III.3 se muestra la imagen del equipo empleado para éste análisis.



Figura N°III.3. Espectrómetro Marca Nicolet Modelo MAGNA 560.

Una pequeña porción del polvo obtenido, se colocó en un portador de muestra para preparar pastillas empleando para ello una prensa. La pastilla debe ser homogénea muy delgada, se colocó en una placa para muestras. Es importante evitar la contaminación de la muestra y seguir las indicaciones sobre el uso de la prensa para hacer la pastilla. Primero se empleó una relación al 95% de KBr, pero se obtuvo una pastilla muy oscura, y la curva indicaba que se encontraba concentrada; por ello se preparó una nueva pastilla empleando 50mg de la mezcla empleada anteriormente y 50 mg de KBr (97,5% KBr).

- **Análisis Termogravimétrico (ATG)**

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la pérdida o la ganancia de masa en un compuesto en función de la temperatura, en una atmósfera controlada. El equipo empleado

se encuentra ubicado en el Centro de Química del Instituto de Investigaciones Científicas, Marca Dupont Modelo 951, el análisis se llevó a cabo en una atmósfera de H_2-N_2 , bajo un flujo de 100 ml/min, empleando 0,4 mg de muestra. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. En la Figura N°III.4 se muestra una imagen del equipo empleado para este estudio.

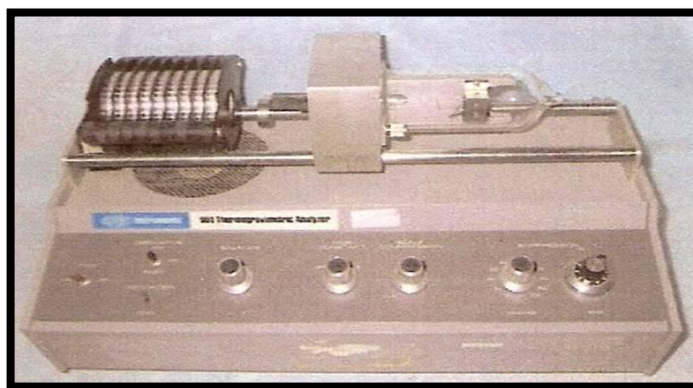


Figura N°III.4. Imagen del equipo Dupont 951 empleado para el Análisis Termogravimétrico.

La variación de peso frente a la temperatura da lugar a una curva llamada termograma, la cual proporciona información acerca de la estabilidad térmica y la composición tanto de la muestra original como la del residuo. Cada material tiene su termograma correspondiente, para la identificación de la muestra.

Entre las principales aplicaciones de éste análisis se tiene la medida de la estabilidad térmica y de la composición de un material. Como los materiales son calentados pierden masa en un proceso simple como el secado, o de reacciones químicas que liberan gases. Algunos materiales pueden ganar peso al reaccionar con la atmósfera en el ambiente de prueba.

III.3.- Preparación de Carburos

En esta etapa se sintetizaron carburos bimetálicos de Vanadio – Molibdeno ($V_xMo_yC_z$) empleando el método de Reacción a Temperatura Programada (TPR), el cual consiste en monitorear una reacción química mientras se incrementa la temperatura linealmente a lo largo del tiempo.

En esta técnica se empleó un reactor de cuarzo, el cual fue cargado con el catalizador e introducido en un horno tubular vertical; éste es controlado mediante un procesador, el cual calienta el reactor a una tasa entre 0.1-20°C/min. Luego de la síntesis se pasivó por 1 hora con una mezcla O_2/Ar al 1%, la finalidad de este procedimiento es evitar la oxidación directa al contacto con la atmósfera, pues los sólidos obtenidos a altas temperaturas son pirofóricos.

Las condiciones bajo las que se llevaron a cabo las síntesis fueron las obtenidas como óptimas en estudios anteriores con catalizadores máxicos de Vanadio-Molibdeno (Gossling, R., Suarez, N., 2008).

- Temperatura de tratamiento: 800°C
- Tiempo de reacción: 3 horas
- Flujo de Gas de síntesis: 200 ml/min
- Tasa de calentamiento: 20°C/min
- Gas de Síntesis: CH_4/H_2 al 20%

Con la finalidad de evaluar los resultados a diferentes temperaturas se llevó a cabo una prueba con los precursores de alúmina a las relaciones molares 1:1, 1:2 y 1:3; tomando en cuenta los resultados obtenidos en estudios anteriores donde indican los cambios que ocurren al modificar las condiciones de síntesis (Kapoor, R., Oyama, S., 1999) para catalizadores máxicos de Vanadio-Molibdeno, estas se presentan a continuación:

- Temperatura de tratamiento: 900°C
- Tiempo de reacción: 1 hora

- Flujo de Gas de síntesis: 200 ml/min
- Tasa de calentamiento: 10°C/min
- Gas de Síntesis: CH₄/H₂ al 20%

La masa de precursor introducida en el reactor de cuarzo de lecho fijo en cada experimento fue de 2gr. La reacción de carburación se llevó a cabo en un horno tubular vertical THERMOLYNE TUBE FURNACE 21100, en la Figura N°III.5 se presenta el equipo mencionado.



Figura N°III.5. Imagen del Horno Vertical THERMOLYNE TUBE FURNACE 21100

A continuación se presenta el esquema del montaje empleado para la síntesis de los Carburos de Vanadio-Molibdeno, en la Figura N°III.6.

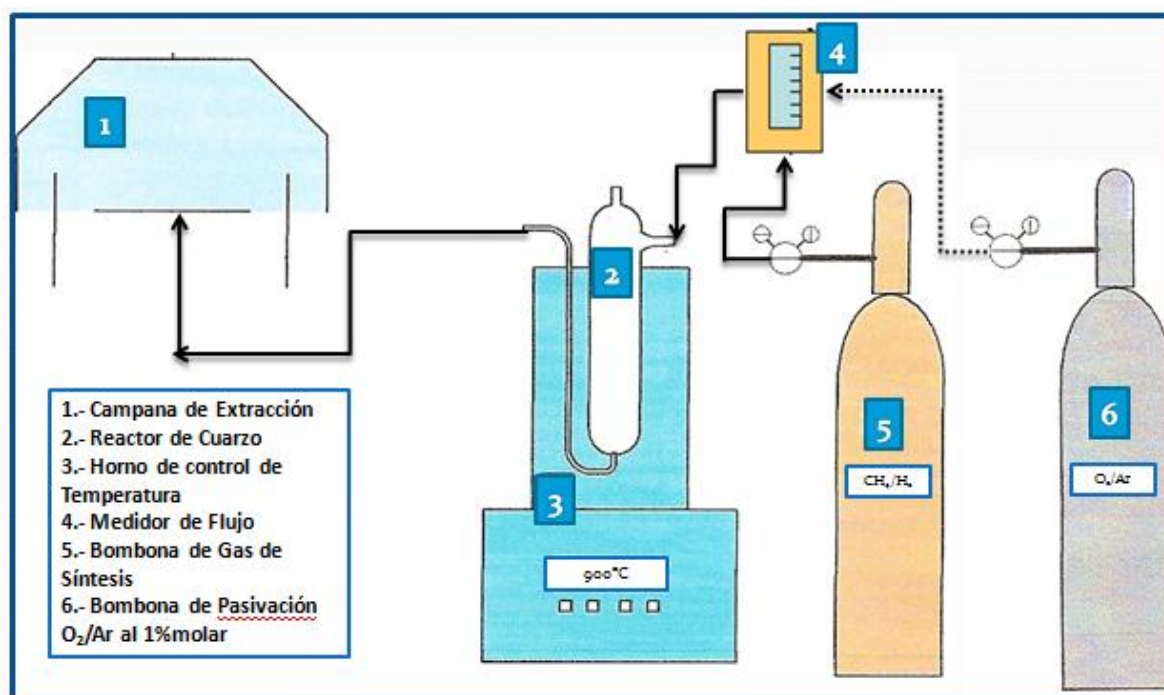


Figura N°III.6. Configuración del sistema de Carburación con el método de TPR.

III.4.- Preparación de los Nitruros Metálicos

Al igual que en el caso de la carburación, se empleó el método de Reacción a Temperatura Programada (TPR) para sintetizar Nitruros bimetálicos de Vanadio-Molibdeno ($V_xMo_yN_z$); en este caso se utilizó amoníaco (NH_3) gaseoso como gas de síntesis. Igualmente se incrementó progresivamente la temperatura durante la reacción hasta alcanzar las condiciones óptimas de reacción. Luego se pasivó el catalizador por 1 hora con una mezcla O_2/Ar al 1% para evitar la oxidación directa al contacto con la atmósfera, estos sólidos son compuestos pirofóricos a, la pasivación crea una capa protectora en la superficie del catalizador.

Se empleó un reactor de cuarzo, en el cual se introdujeron 2gr del precursor, la reacción de nitruración se llevó a cabo en un horno tubular vertical THERMOLYNE TUBE FURNACE 21100 (ver Figura N°III.5). Las condiciones de síntesis empleadas para los nitruros de Vanadio-Molibdeno se tomaron en base a estudios anteriores con catalizadores másicos de vanadio-molibdeno (Gossling, R., Suarez, N., 2008). A continuación se indican las condiciones del proceso:

- Temperatura de tratamiento: 600°C
- Tiempo de reacción: 1 hora
- Flujo de Gas de síntesis: 100 ml/min
- Tasa de calentamiento: 5°C/min
- Gas de Síntesis: NH_3

En la figura que se muestra a continuación se presenta el esquema empleado para la síntesis de los Nitruros.

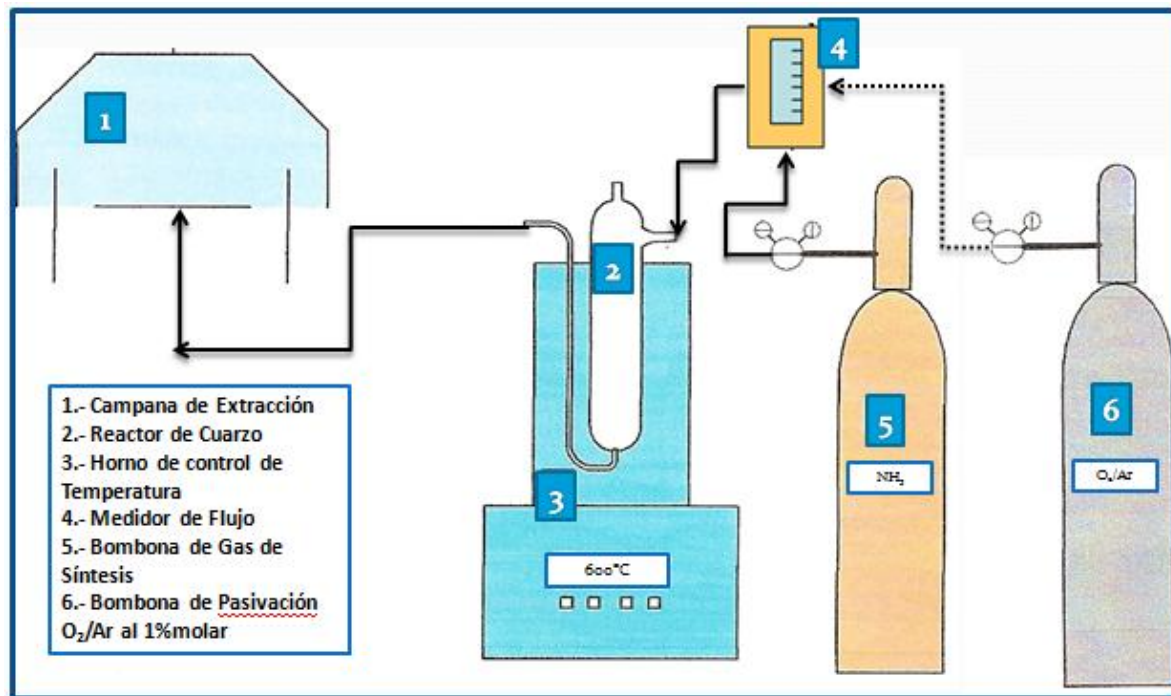


Figura N°III.7. Configuración del sistema de Nitruración con el método de RTP.

III.5.- Caracterización de los Catalizadores

Una vez nitrados y carburados los sólidos obtenidos, estos fueron sometidos al igual que los precursores, a los análisis químicos que se detallan a continuación:

Análisis Elemental

El Análisis Elemental es una técnica instrumental utilizada para la determinación de los porcentajes de Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno, en muestras en estado sólido y líquido,

estables e inestables, de cualquier naturaleza (productos de síntesis, productos farmacéuticos, aceites, polímeros).

Es una técnica destructiva, en la que tras pesar una cantidad de muestra conocida entre 2 y 4 miligramos, se la somete a una Oxidación térmica entre 1.600-1.800 °C, en ambiente de Oxígeno, con lo que se consigue la conversión total y cuantitativa de los componentes en CO₂ (Carbono), H₂O (Hidrógeno) y N₂ (Nitrógeno), estos productos gaseosos son arrastrados a través de una columna cromatográfica, para ser separados unos de otros y ser medidos por el Detector de Conductividad Térmica de uno en uno, el primero en ser medido es el Nitrógeno, que es el no retenido, y posteriormente se produce la desorción térmica del CO₂ y por último el H₂O.

Esta técnica es imprescindible para la determinación de la pureza de una muestra y por tanto es necesario, que se encuentre libre de disolventes e impurezas que variarían los porcentajes teóricos de Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno. Es además útil para confirmar la fórmula molecular de un compuesto. El equipo empleado en este análisis es Marca FISON Modelo EA-1108 CHNS-O (ver Figura N°III.8), el método es el de Acetanilida, ubicado en el Centro de Química del IVIC.



Figura N°III.8. Equipo empleado para la determinación del C, H y N presente en los precursores y catalizadores sintetizados.

Difracción de Rayos X (XRD)

Es empleada para identificar las fases cristalinas presentes en el catalizador y para obtener una medida del tamaño de partícula. Puede ser aplicada in situ. Los rayos X, poseen una longitud de onda en el rango de Angstroms, tienen la energía necesaria para penetrar los sólidos y han sido probados para determinar la estructura interna de los sólidos. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa un reticulado de anchura de red comparable a la longitud de onda de la radiación.

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg.

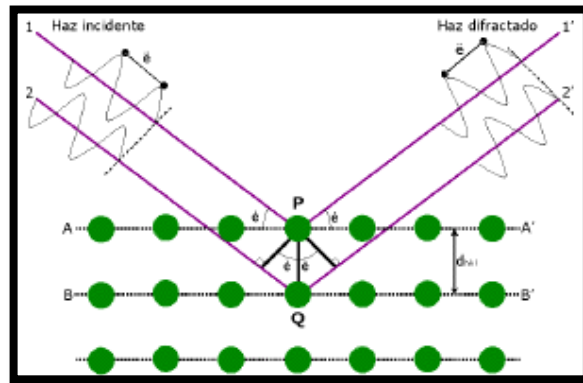


Figura N°III.9. Difracción de rayos X

Esta ley relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

Los defectos de las estructuras de los sólidos pueden ser responsables de la movilidad de los componentes de la red, los cuales juegan un papel importante en la capacidad de transformar el complejo intermediario y la facilidad de desorción de los productos de reacción. Este factor es de particular relevancia en el caso de reacciones en las cuales uno de los constituyentes de la red es insertado o abstraído de la molécula reaccionante, realizándose entonces un intercambio entre la red y la fase gaseosa; este tipo de efecto ha sido postulado en las reacciones de desulfuración sobre catalizadores sulfurados.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

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

Donde:

d: Distancia entre los planos del cristal.

λ : Longitud de onda del haz de rayos X.

θ : Angulo de incidencia del haz.

Las muestras que van a ser analizadas a través de este método deben cumplir las siguientes características:

- Polvo fino policristalino.
- Material policristalino compacto soportado (láminas delgadas).
- Material policristalino con forma irregular.

El equipo empleado para esta técnica es Marca SIEMENS, Modelo D5005, X- Ray Diffractometer con radiación de cobre (Cu $K\alpha$), ubicado en el Centro de Química del IVIC. Se empleó el método de polvo, con un rango de barrido de 5-90° de 2 θ . En la Figura N°III.10 se muestra el equipo empleado.



Figura N°III.10. Equipo empleado para la Difracción de Rayos X.

Área Superficial (Método BET)

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. Para dicho estudio se empleó el equipo QUANTASORB de QUANTACHROME, ubicado en el Laboratorio de Superficies del IVIC. La magnitud de esta área determina cuán rápido reacciona un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo en un solvente, cuán satisfactoriamente los materiales de construcción resisten las inclemencias del tiempo, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente un absorbente elimina un contaminante. En la Figura N°III.11 se muestra el equipo empleado.



Figura N°III.11. Imagen del equipo QUANTASORB de QUANTACHROME.

Las partículas que se obtienen normalmente mediante rotura o trituración pueden producir algunos trozos relativamente grandes y muchos otros minúsculos. Las partículas diminutas exhiben la mayor parte del área superficial y son, por tanto, mucho más reactivas. Estas partículas suelen ser pasadas por alto si sólo se mide el tamaño de partícula, pero su contribución debe ser tomada muy en cuenta cuando se considera el área superficial. La mayoría de las partículas, además, tienen superficies bastante irregulares. Sus áreas pueden ser entonces mucho mayores que la de un cubo o esfera regular de dimensiones lineales comparables. Estas irregularidades pueden ir desde escala atómica hasta grietas, rendijas o poros relativamente grandes.

El método básico de medición de área superficial, Método BET, implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como absorbato), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida (a partir de otras consideraciones) a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

Las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de

cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de fuerza y longitud (volumen). No hace falta calibración con la ayuda de patrones de referencia.

Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica es una técnica que requiere instrumentos de alta complejidad, posee gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como en presión variable. Se utilizan la microscopía electrónica de transmisión o convencional (TEM) y la de barrido (SEM). El metalizador empleado para la preparación de la muestra es un SPUTTER marca HITACHI, modelo E102 ION. El equipo empleado para EDX es Marca Electron Corporation modelo Thermo, y el de SEM (Scanning Electron Microscope) es HITACHI Modelo S-2400, el cual trabajó a 20kv; en la Figura N°III.12 se presenta la imagen del metalizador empleado para preparar la muestra y en la Figura N°III.13 se muestra el equipo empleado para EDX y SEM, ubicados en la escuela de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería en la Universidad Central de Venezuela.



Figura N°III.12. Equipo SPUTTER Marca HITACHI, Modelo E102 ION.



Figura N°III.13. Imagen del equipo SEM (Scanning Electron Microscope) Marca HITACHI Modelo S-2400.

Un microscopio electrónico de barrido (o SEM, Scanning Electron Microscopy) crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto, emplea electrones en lugar de luz para formar una imagen. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el

TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen.

Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

Puede ser empleado en conjunto con un detector de Rayos X, este se denomina EDX y así aprovechar la característica de que los rayos X tienen la "huella" del elemento que los produjo, y por lo tanto se puede llevar a cabo un análisis químico.

III.6.- Determinación de la Actividad Catalítica

Mediante la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno se determinó la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados con mayor interés catalítico. En ésta se evaluó la cantidad de tiofeno transformado, el tiofeno es una molécula que contiene azufre y es empleada para simular la HDS en el laboratorio.

El cálculo de la actividad catalítica de los sólidos obtenidos se determinó por conversión de tiofeno en la etapa de hidrodesulfuración. Primero se presulfuraron los sólidos con CS_2/S_2 para garantizar la formación de las fases activas. La reacción se llevó a cabo in-situ, pues tuvo lugar en el catalizador sintetizado.

III.6.1.- Presulfuración

Para la presulfuración, fue necesario tomar 300mg del sólido y colocarlo en un reactor de flujo continuo (Ver Figura III.14), por el cual fluye una corriente de 60ml/min de H_2 y 0,04ml/min de CS_2 . Este tratamiento se llevó a cabo por 2 horas a una temperatura de 250°C y a presión atmosférica.

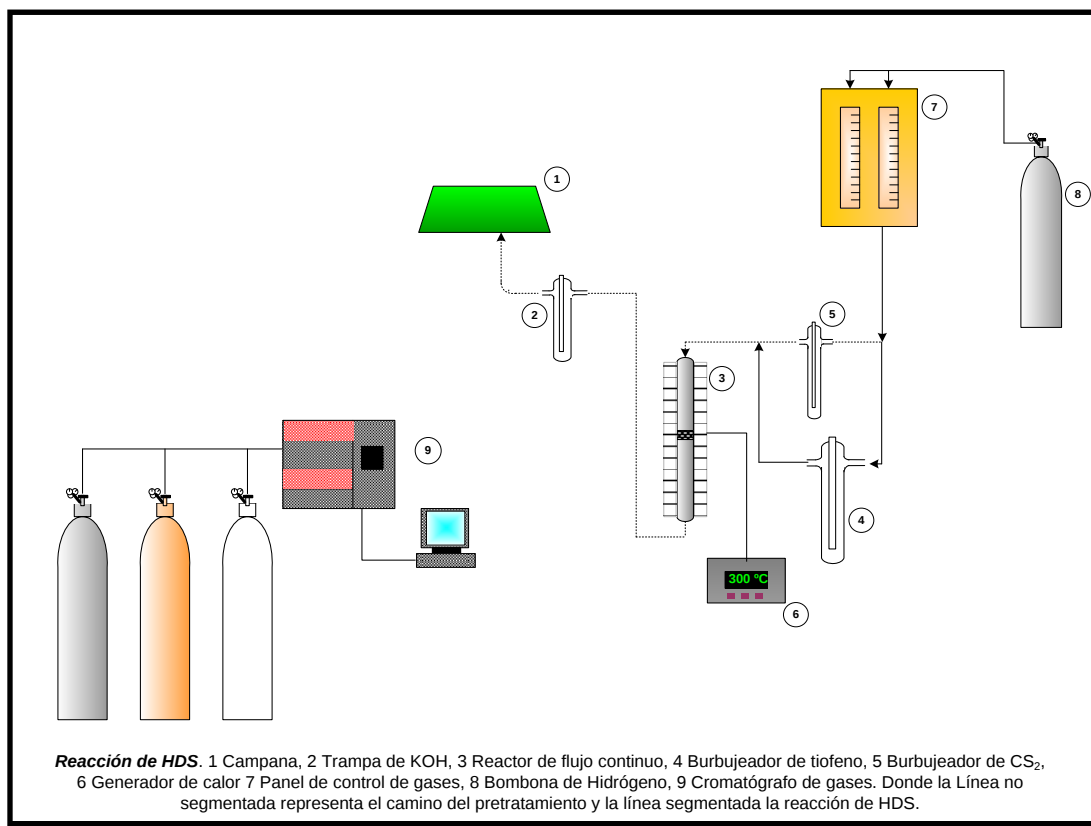


Figura N°III.14. Diagrama del Sistema de Hidrodesulfuración y Cromatografía.

III.6.2.- Hidrodesulfuración

En la HDS se empleó la molécula de tiofeno como alimentación modelo, esta se transportó al reactor por arrastre de una corriente de 60ml/min de H₂ y 0,04ml/min de CS₂ a una temperatura de 350°C y 33 atm de presión. Una vez alcanzadas las condiciones de la reacción, se inyectaron de manera periódica los productos de la misma a un cromatógrafo de gases, dado que éste no se encuentra conectado en la misma línea de reacción. Para calcular la conversión del tiofeno se tomó el producto de la reacción cada 20 minutos durante 3 horas de haberse llevado a cabo la reacción. La conversión alcanzada de tiofeno, se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\%Conversion = \left[\frac{C_o - C_f}{C_o} \right] \times 100 \quad \text{Ec.2}$$

Donde:

C_o = Concentración Inicial de Tiofeno

C_f = Concentración Final de Tiofeno

CAPITULO IV
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados que se obtuvieron a lo largo de los estudios y experimentos realizados para alcanzar los objetivos propuestos en la investigación. Fueron analizados mediante las técnicas de caracterización descritas anteriormente los Precursores Bimetálicos, los Nitruros y Carburos de Vanadio-Molibdeno sintetizados.

La Tabla N°IV.1 se presenta con la finalidad de lograr una mejor comprensión de la nomenclatura empleada en los resultados discutidos en ésta sección. Con detalle serán indicadas las condiciones de síntesis, los análisis de caracterización empleados, los códigos de las muestras y los materiales de partida para la obtención de los catalizadores.

Tabla N° IV.1: Condiciones de Síntesis de los catalizadores soportados de Vanadio Molibdeno.

Código de Muestra	Sales empleadas	Código del precursor	Relación molar V/Mo	Soporte	Gas de Síntesis	Técnica de Caracterización empleada	Condiciones de Síntesis		
							Temperatura	Tiempo de tratamiento	Tasa de calentamiento
DS-01N	$(\text{NH}_4\text{VO}_3)_x \cdot ((\text{NH}_4)_8\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{N}_4)_y$	DS-01	01:03	Al_2O_3	NH_3	Análisis Elemental, BET, DRX	600°C	1 hora	5°C/min
DS-02N	$(\text{NH}_4\text{VO}_3)_x \cdot ((\text{NH}_4)_8\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{N}_4)_y$	DS-02	01:02	Al_2O_3	NH_3	Análisis Elemental, BET, DRX	600°C	1 hora	5°C/min
DS-03N	$(\text{NH}_4\text{VO}_3)_x \cdot ((\text{NH}_4)_8\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{N}_4)_y$	DS-03	01:01	Al_2O_3	NH_3	Análisis Elemental, BET, DRX, Microscopía Electrónica	600°C	1 hora	5°C/min
DS-06N	$(\text{NH}_4\text{VO}_3)_x \cdot ((\text{NH}_4)_8\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{N}_4)_y$	DS-06	01:03	SiO_2	NH_3	Análisis Elemental, BET, DRX	600°C	1 hora	5°C/min
DS-07N	$(\text{NH}_4\text{VO}_3)_x \cdot ((\text{NH}_4)_8\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{N}_4)_y$	DS-07	01:02	SiO_2	NH_3	Análisis Elemental, BET, DRX	600°C	1 hora	5°C/min
DS-08N	$(\text{NH}_4\text{VO}_3)_x \cdot ((\text{NH}_4)_8\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{N}_4)_y$	DS-08	01:01	SiO_2	NH_3	Análisis Elemental, BET, DRX, Microscopía Electrónica	600°C	1 hora	5°C/min
DS-01C	$(\text{NH}_4\text{VO}_3)_x \cdot ((\text{NH}_4)_8\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{N}_4)_y$	DS-01	01:03	Al_2O_3	20% CH_4/H_2	Análisis Elemental, BET, DRX, Microscopía Electrónica	900°C	1 hora	10°C/min
DS-02C	$(\text{NH}_4\text{VO}_3)_x \cdot ((\text{NH}_4)_8\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{N}_4)_y$	DS-02	01:02	Al_2O_3	20% CH_4/H_2	Análisis Elemental, BET, DRX, Microscopía Electrónica	900°C	1 hora	10°C/min
DS-03C	$(\text{NH}_4\text{VO}_3)_x \cdot ((\text{NH}_4)_8\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{N}_4)_y$	DS-03	01:01	Al_2O_3	20% CH_4/H_2	Análisis Elemental, BET, DRX	900°C	1 hora	10°C/min
DS-06C	$(\text{NH}_4\text{VO}_3)_x \cdot ((\text{NH}_4)_8\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{N}_4)_y$	DS-06	01:03	SiO_2	20% CH_4/H_2	Análisis Elemental, BET, DRX	900°C	1 hora	10°C/min
DS-07C	$(\text{NH}_4\text{VO}_3)_x \cdot ((\text{NH}_4)_8\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{N}_4)_y$	DS-07	01:02	SiO_2	20% CH_4/H_2	Análisis Elemental, BET, DRX	900°C	1 hora	10°C/min
DS-08C	$(\text{NH}_4\text{VO}_3)_x \cdot ((\text{NH}_4)_8\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot ((\text{CH}_3)_6\text{N}_4)_y$	DS-08	01:01	SiO_2	20% CH_4/H_2	Análisis Elemental, BET, DRX	900°C	1 hora	10°C/min

IV.1.- Precursores Bimetálicos de Vanadio-Molibdeno

IV.1.1.- Análisis Elemental

Empleada para la determinación de los porcentajes de Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno presentes en la muestra. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla N°IV.2, en la cual se ven reflejados los porcentajes de C, H y N esperados para cada relación molar empleada en los precursores sintetizados.

Tabla N°IV.2: Composición porcentual de los Precursores

Código de Muestra	%Nitrógeno	%Carbono	%Hidrógeno
DS-01	7,239	9,275	2,917
DS-02	10,433	13,424	3,084
DS-03	17,212	22,077	4,192
DS-06	7,627	9,309	2,362
DS-07	10,643	13,685	2,609
DS-08	16,138	20,757	3,911

En la tabla anterior, puede evidenciarse que el porcentaje de hidrógeno se mantiene prácticamente invariable, sólo de 1% de diferencia entre los precursores sintetizados, mientras que los porcentajes de carbono y nitrógeno aumentan a medida que se incrementa la cantidad de vanadio presente en el compuesto, esto se debe a que se está introduciendo en el soporte una mayor cantidad de cada uno de los elementos que componen el complejo V(HMTA).

IV.1.2.- Área Superficial (BET)

A continuación se presenta la Tabla N°IV.3, donde se muestran los valores de área obtenidos para los precursores de Vanadio-Molibdeno y los soportes empleados.

Tabla N°IV.3: Área Superficial Específica de los precursores y soportes empleados.

Código de Muestra	Área Superficial Específica(m ² /gr)
γ -Al ₂ O ₃	192
DS-01	119
DS-02	108
DS-03	84
SiO ₂	135
DS-06	29
DS-07	49
DS-08	38

En la tabla anterior puede apreciarse la disminución significativa de la superficie del área de los soportes una vez formado el precursor, esto puede deberse a la alta dispersión de las partículas del precursor en el soporte, ocasionando una menor superficie libre en el mismo. Cabe resaltar que a medida que aumenta el contenido de vanadio la disminución es mayor. Esto se debe a la obstrucción de los poros de la alúmina por el complejo empleado, es decir, la estructura del complejo de vanadio empleada como complejo precursor es de gran tamaño, pues se forma el polioxometalato y tapone los poros del soporte. Es importante destacar que en el método de síntesis no se utilizó el proceso de calcinación entre cada una de las impregnaciones de los metales, esto explica tanto, las cantidades de C, N e H en los precursores como la alta variación en el área superficial de los mismos con el incremento de la cantidad de vanadio utilizada en la síntesis. Cabe resaltar que la disminución del área es mayor en el caso de los precursores soportados en sílica.

IV.1.3.- Difracción de Rayos X (DRX)

En este análisis se empleó el método de polvo para identificar el sólido sintetizado. Para ello fue utilizado el programa PCPDFWIN en el cual se encuentran los patrones de DRX de los compuestos que han sido reportados en la bibliografía para diversos compuestos y que han sido recopilados en la base de datos del International Center for Diffraction Data. La identificación se realiza al comparar las distancias interplanares y el ángulo de los difractogramas de las muestras con los patrones de DRX.

A continuación se presentan los difractogramas obtenidos para el soporte de alúmina y los precursores DS-01, DS-02 y DS-03 sintetizados con este soporte a diferentes relaciones molares de vanadio-molibdeno.

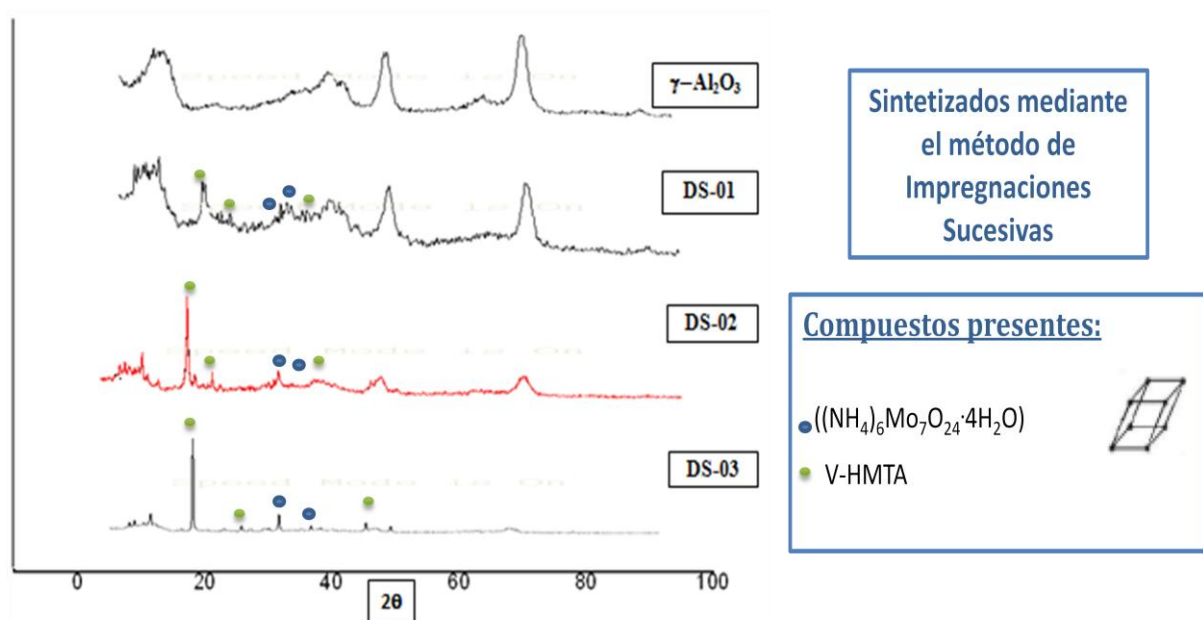


Figura N°IV.1. Difractogramas de la alúmina y los precursores de alúmina sintetizados.

El primer difractograma corresponde a la alúmina, la cual se identifica en la tarjeta (49-0134) (ver Figura A.1) para la fase óxido de aluminio Al_2O_3 , en los otros tres se presentan los difractogramas de los precursores de Vanadio-Molibdeno sintetizados a diferentes relaciones molares 1:1, 1:2 y 1:3 respectivamente, en los mismos se evidencian los picos correspondientes a la alúmina en los ángulos $2\theta = 37^\circ$, 46° y 67° . En los difractogramas de los precursores DS-01, DS-02 y DS-03 se evidencian las señales, 2θ en un rango comprendido entre $15-23^\circ$, que corresponden al complejo V-HMTA, y las señales ubicadas en los ángulos $2\theta = 11-40^\circ$ de la tarjeta (27-1013) (ver Figura A.2), en la cual se identifica al Heptamolibdato de amonio hidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ con una estructura monoclinica (ver Figura A.19, Apéndice).

En la figura N°IV.2 se presentan los difractogramas donde se observan las señales que identifican el soporte de sílica empleado para la síntesis de los sólidos DS-06, DS-07 y DS-08, los cuales corresponden a las relaciones molares 1:1, 1:2 y 1:3 respectivamente y la de los sólidos obtenidos.

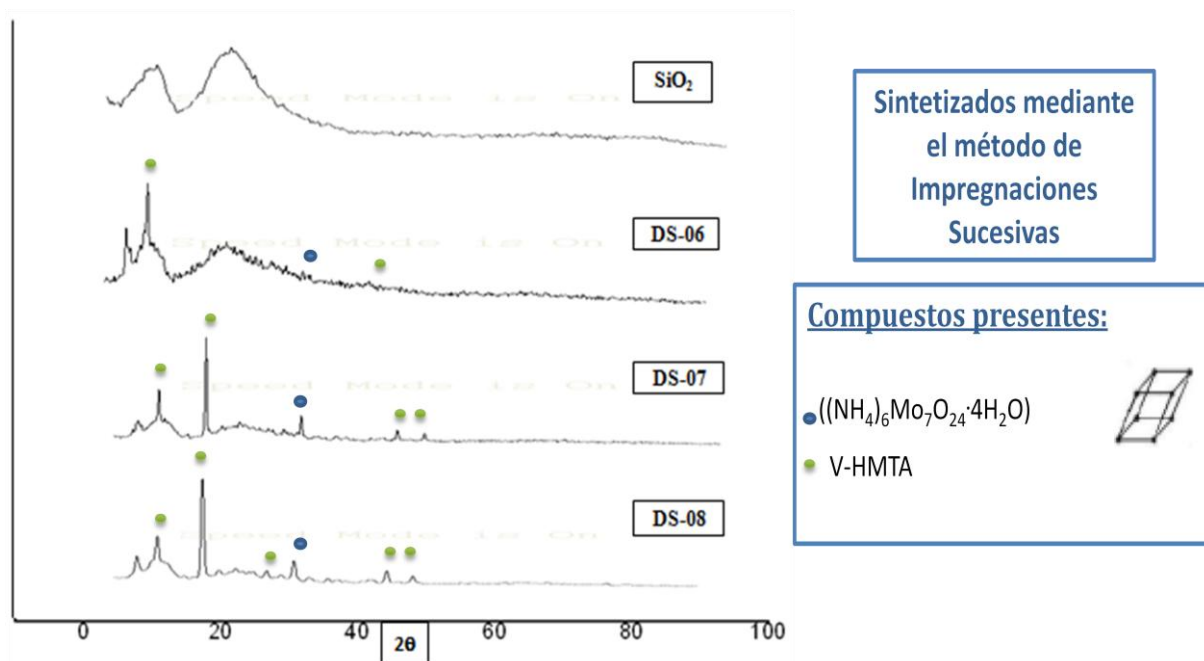


Figura N°IV.2. Difractogramas de la sílica y los precursores de sílica sintetizados.

En el primer difractograma se evidencian las señales que identifican el soporte de sílica empleado, éstas se encuentran en los ángulos $2\theta = 22^\circ, 24^\circ$ y 33° , la tarjeta correspondiente es la (82-1565) con estructura monoclinica (ver Figura A.3), en los precursores se observa la presencia del soporte, junto con otras señales que corresponden a los compuestos impregnados en éste.

Tanto el DS-06, DS-07 y DS-08 presentan las señales características del complejo de V-HMTA, ubicado en el rango de $2\theta = 8-17^\circ$, y las del Heptamolibdato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$, que se identifica en la tarjeta (23-0784) (ver Figura A.4), ángulos $2\theta = 20-30^\circ$. Es importante destacar que para los sólidos con alto contenido de vanadio (DS-02, DS-03, DS-07, DS-08) disminuyen los picos correspondientes al soporte, observándose un aumento en una señal que podría caracterizar al complejo V-HMTA a un valor 2θ de 18° , esto nos indica la presencia del complejo de vanadio que estaría cubriendo el soporte.

IV.1.4.- Análisis Termogravimétrico (ATG)

Los termogramas obtenidos para los precursores soportados en alúmina y en sílica en una atmósfera reductora (H_2/N_2) mostraron pérdidas de peso.

En la Figura N°IV.3 y Figura N°IV.4 se muestran los termogramas de los sólidos DS-01 y DS-03 respectivamente, soportados en alúmina. En el DS-01, presentado en la Figura N°IV.3, correspondiente a un porcentaje de Vanadio de 4%, existen tres pérdidas de peso, una a 50°C asociada a la humedad contenida en el sólido de 0,09mg de H_2O , la segunda en 160°C donde se libera el grupo amino presente en el complejo sintetizado con una pérdida total de 0,14mg de $((CH_2)_6N_4)$ y la tercera en 230°C con 0,13mg liberados, que son asociados al grupo amonio (NH_4). La descomposición del grupo amino se da antes de la pérdida del grupo amonio debido a que posee la hexametilentetramina posee un bajo punto de sublimación y por ello se libera más rápido.

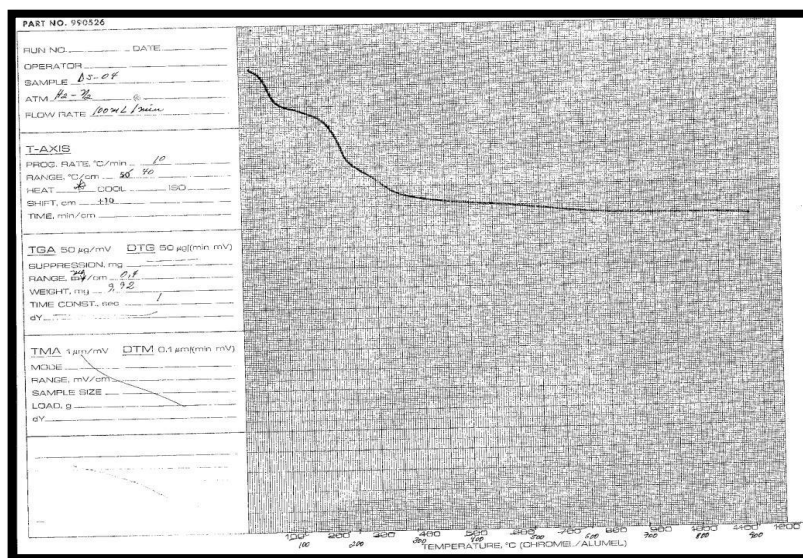


Figura N°IV.3. Termograma del precursor DS-01.

Se tiene el precursor DS-03, en la Figura N°IV.4, que posee un porcentaje de Vanadio al 12%, éste presenta pérdidas de peso a los 50°C, correspondientes al agua (H_2O) de 0,03mg, la segunda liberación ocurre a los 150°C, de 0,28mg asociados al grupo amino presente $((CH_2)_6N_4)$ y la tercera se da a los 220°C, con 0,07mg que corresponden a la pérdida del grupo amonio (NH_4).

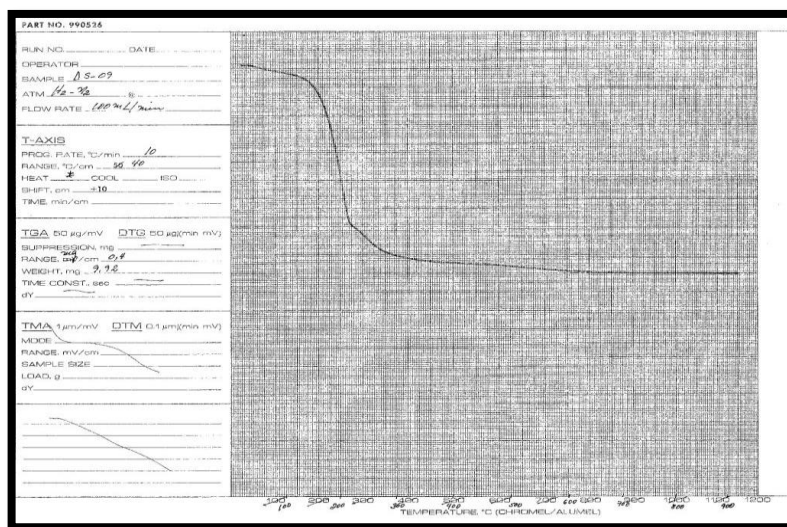


Figura N°IV.4. Termograma del precursor DS-03.

La Figura N°IV.5 y Figura N°IV.6 se presenta los termogramas de los precursores DS-06 y DS-08, soportados en sílica, cuyo porcentaje de Vanadio es de 4% y 12% respectivamente. En el DS-06 se presentan tres pérdidas de peso, una a 50°C donde se desprende la humedad, con una pérdida de masa de 0,17 mg, otra a 80°C que corresponde al grupo amino, liberándose 0,1mg de muestra y la tercera en 170°C con una pérdida de 0,05mg, que corresponde al amonio. En el sólido DS-08 (ver Figura N°IV.6) se evidencia nuevamente una pérdida a 50°C de 0,06mg de humedad, otra a 80°C con 0,25mg del grupo amino y la tercera en 200°C, donde se pierden 0,04mg de amonio. Las pérdidas entre los 50-80°C son pérdidas de humedad y orgánicos presentes en el sólido.

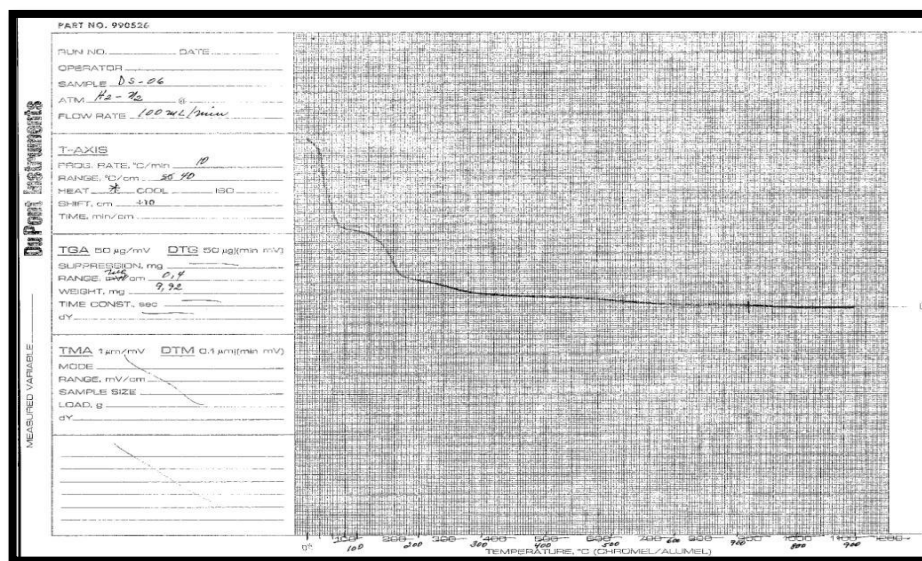


Figura N°IV.5. Termograma del precursor DS-06.

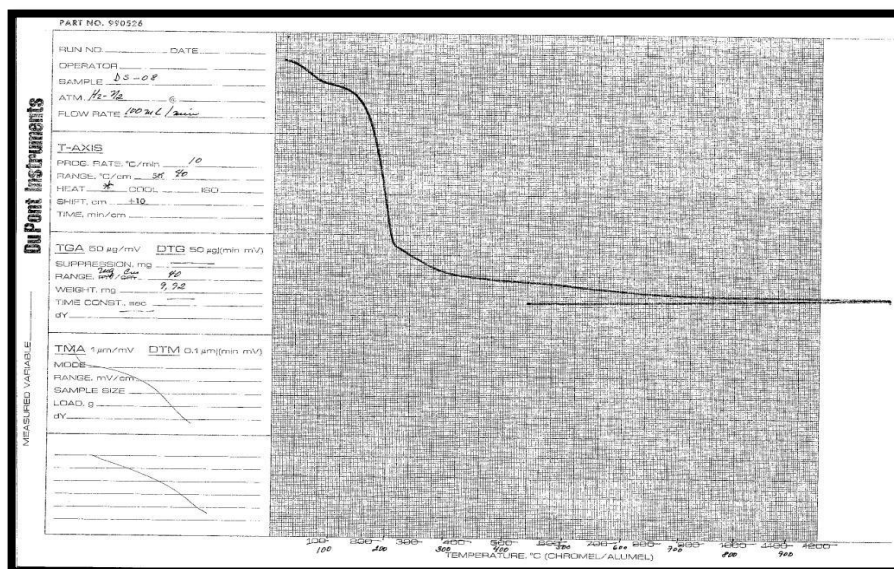


Figura N°IV.6. Termograma del precursor DS-08.

IV.1.5.- Análisis Infrarrojo (IR)

El análisis de infrarrojo es empleado para determinar el espectro de cada precursor y así identificar los enlaces de los compuestos presentes. A continuación se presenta el patrón del Bromuro de Potasio (KBr) empleado.

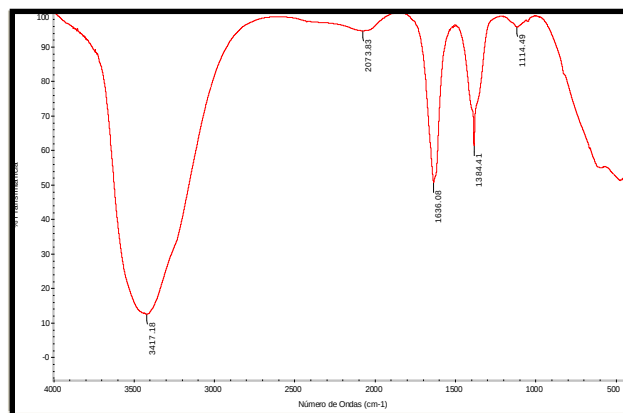


Figura IV.7. Espectro de infrarrojo del Bromuro de Potasio empleado (KBr).

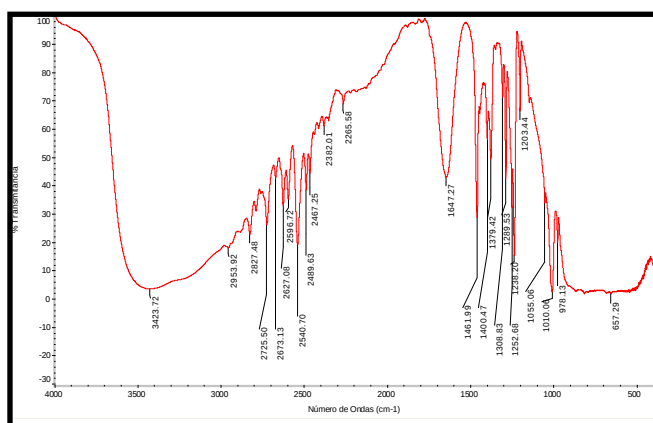


Figura IV.8. Espectro de infrarrojo del precursor DS-01.

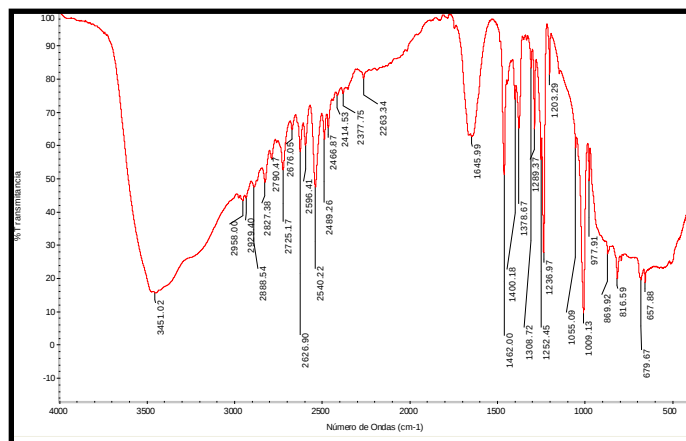


Figura IV.9. Espectro de infrarrojo del precursor DS-02.

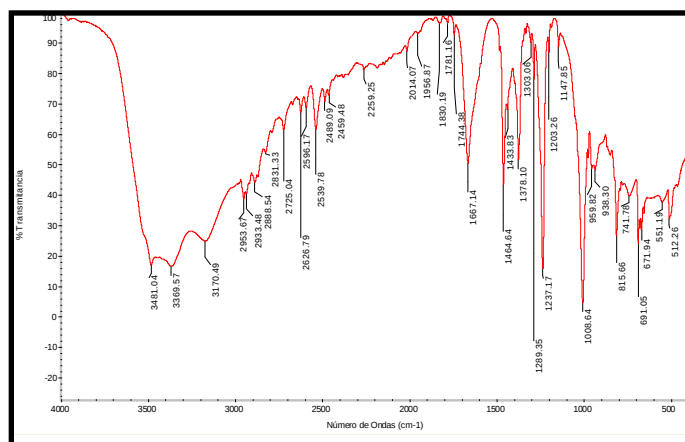


Figura IV.10. Espectro de infrarrojo del precursor DS-03.

En las figuras N°IV.8, IV.9 y IV.10 se observan los espectros para los precursores soportados en alúmina, en todos se encuentran fuertes bandas de absorción cercanas a 3400 cm^{-1} producto del estiramiento de grupos O-H de moléculas de agua de hidratación. Seguidamente tenemos las bandas que aparecen en la región comprendida entre $2900\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$, las cuales se atribuyen al complejo formado con la hexametilentetramina, por lo que a medida que aumenta la cantidad de este complejo sobre el soporte, las señales en esta región se hacen más intensas (DS-03). Igual comportamiento podemos observar en las señales entre la región $1400\text{ y }1000\text{ cm}^{-1}$ la cual es característica de los diferentes enlaces C-H, C-N y N-H en la hexametilentetramina. La región a valores menores de 1000 cm^{-1} es característica de la alúmina y se observa la aparición de nuevas señales a medida que aumenta la cantidad de complejo de vanadio en el precursor. En el catalizador con 12% de vanadio se observa la aparición de señales a 551 cm^{-1} y 512 cm^{-1} que han sido asignadas por Refat y col (2004) al estiramiento del enlace V-N (NH_2). Lo que indicaría la formación del complejo V-HMTA.

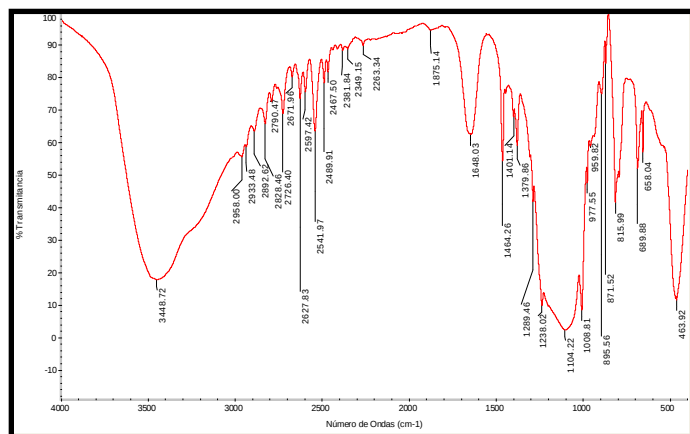


Figura IV.11. Espectro de infrarrojo del precursor DS-06.

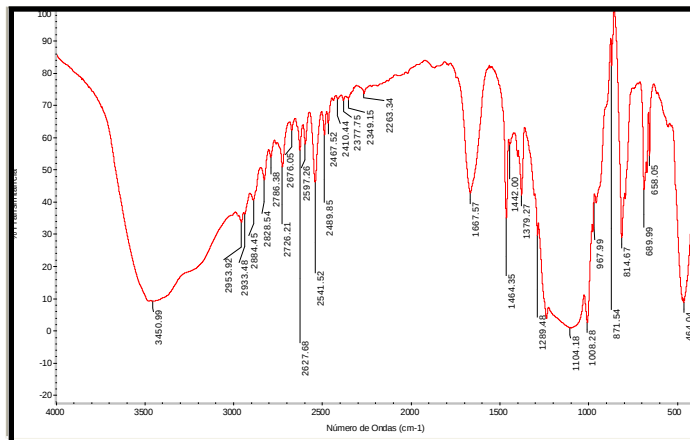


Figura IV.12. Espectro de infrarrojo del precursor DS-07.

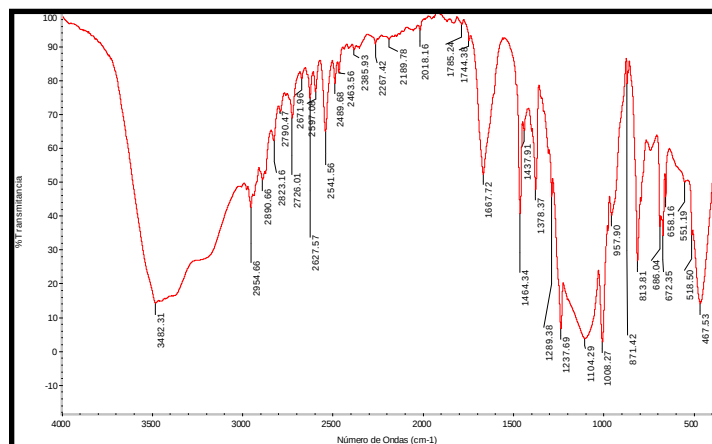


Figura IV.13. Espectro de infrarrojo del precursor DS-08.

En cuanto a los espectros IR de los precursores soportados sobre sílice DS-06, DS-07 y DS-08 (ver Figuras N°IV.11, IV.12 y IV.13) se observan comportamiento similares en cuanto a la intensidad de las señales correspondientes al complejo V-HMTA a medida que aumenta el porcentaje de vanadio en el soporte, sin embargo, las señales asignadas al estiramiento V-N puede observarse en todos los precursores, a diferencia de los precursores soportados sobre alúmina donde solo en el precursor DS-03 (12%V) es posible observarlos, esto nos podría indicar que en alúmina existe una mayor interacción entre metal y soporte. Adicionalmente, aparecen en los sólidos soportados en sílice una señal a 484 cm^{-1} atribuida por Refat y Col (2004) al estiramiento del enlace V-O ; OH.

IV.2.- Nitruros de Vanadio-Molibdeno

IV.2.1.- Análisis Elemental

En la Tabla N°IV.4 se presentan los porcentajes elementales obtenidos del estudio de los sólidos sintetizados a base de metavanadato de amonio, heptamolibdato de amonio y hexametilentetramina como agente acomplejante, soportados en alúmina. En este se resalta el porcentaje teórico calculado en base a la formación del nitruro de vanadio y molibdeno en el compuesto sintetizado, los nitruros producidos corresponden a los DS-01N, DS-02N y DS-

03N; todos fueron sintetizados bajo las siguientes condiciones de reacción: 600°C, un flujo de amoníaco de 100ml/min, un tiempo de tratamiento de una hora y tasa de calentamiento de 5°C/min.

Tabla N°IV.4: Composición elemental de Nitrógeno, Carbono e Hidrógeno para catalizadores soportados en alúmina.

Código de Muestra	Relación V:Mo	%Nitrógeno	%Carbono	%Hidrógeno	%Nitrógeno Teórico
DS-01N	1:3	2,86	0,25	1,17	2,85
DS-02N	1:2	2,83	0,23	1,23	3,40
DS-03N	1:1	3,81	0,25	1,39	5,05

Se observa que el porcentaje de nitrógeno experimental en los tres casos son cercanos al porcentaje teórico obtenido en base a cálculos estequiométricos (ver Apéndice III, Cálculos Tipo 2) para cada uno de los porcentajes de vanadio empleados; a mayor cantidad del promotor presente en el sólido, se obtienen mayores porcentajes de nitrógeno, esto debido a una mayor cantidad de metales que permiten un aumento en la formación de nitruros.

Por otro lado, en la Tabla N°IV.5 se presentan los porcentajes correspondientes para los catalizadores DS-06N, DS-07N y DS-08N soportados en sílica, bajo las mismas condiciones de reacción.

Tabla N°IV.5: Composición elemental de Nitrógeno, Carbono e Hidrógeno para catalizadores soportados en sílica.

Código de Muestra	Relación V:Mo	%Nitrógeno	%Carbono	%Hidrógeno	%Nitrógeno Teórico
DS-06N	1:3	2,23	0,12	0,74	2,85
DS-07N	1:2	2,66	0,25	0,72	3,40
DS-08N	1:1	4,54	0,08	0,98	5,05

En el caso de los catalizadores soportados en sílica el comportamiento es el mismo, a medida que aumenta el vanadio presente en el compuesto, se obtiene un mayor porcentaje de nitrógeno. La proximidad entre el valor experimental y el teórico sugiere la formación de los nitruros simples en los catalizadores soportados de Vanadio-Molibdeno.

IV.2.2.- Área Superficial (BET)

La medida del área Superficial es de gran interés en el estudio catalítico de un sólido, permite deducir la porosidad y el área disponible de un catalizador. Mientras más amorfo sea un sólido, mayor es su área superficial.

Tabla N°IV.6: Área Superficial Específica de los Nitruros sintetizados.

Código de Muestra	Área Superficial Específica del Precursor (m^2/gr)	Área Superficial Específica del Nitruro(m^2/gr)
DS-01N	119	180
DS-02N	108	169
DS-03N	84	118
DS-06N	29	114
DS-07N	49	80
DS-08N	38	88

En la Tabla N°IV.6 se muestra la variación entre el área superficial del precursor y la del nitruro sintetizado, según los valores obtenidos se evidencia un aumento significativo en el área superficial con respecto a la del precursor soportado empleado, los valores más bajos son los de los catalizadores soportados en sílica, esto se debe a que su área superficial es menor que la de la γ -alúmina.

Además es notable que aquellos nitruros con mayor porcentaje de vanadio en su composición mostraron menor área superficial, al igual que en los precursores, siendo el de 4% de vanadio el que posee mayor área. Este comportamiento también se presenta en los nitruros soportados en sílica, esto puede deberse a la alta dispersión del sólido en la superficie, los complejos se descompusieron con el tratamiento térmico y con la presencia del nitrógeno de los complejos y el amoníaco como gas de reacción el nitrógeno se insertó en la red del metal, produciendo el nitruro, el cual por ser de menor tamaño deja libre una mayor área del soporte, aumentando significativamente el área del sólido, en comparación con el precursor.

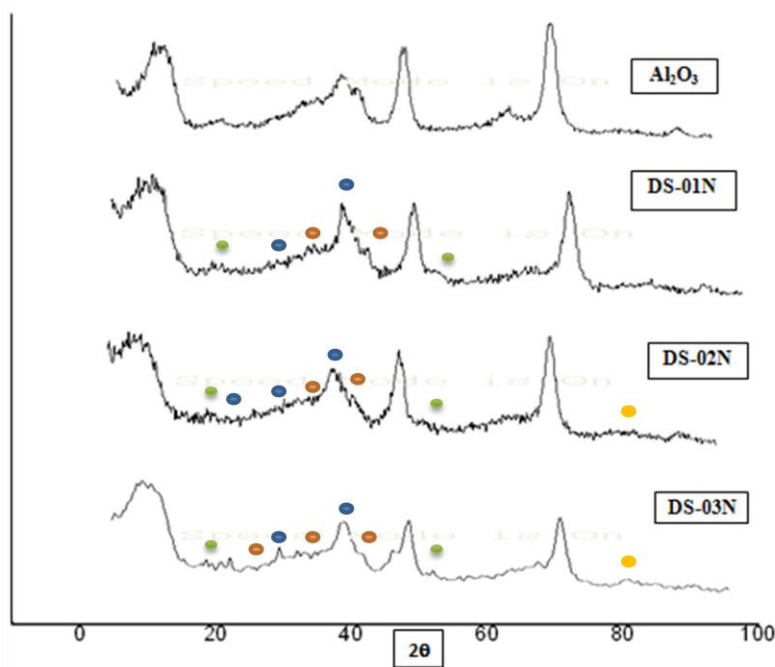
Vale la pena destacar que las áreas de los nitruros soportados es menor a la del soporte Al_2O_3 y SiO_2 lo que nos indica que los nitruros taponan los poros del soporte y no aportan área al catalizador.

IV.2.3.- Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica fue una de las más empleadas en el estudio de los sólidos sintetizados, a pesar de que no se observan las fases con gran precisión, debido a que las señales de los soportes, en particular la alúmina, solapa la de los nitruros de vanadio y/o molibdeno. La identificación se realizó al comparar las distancias interplanares de los difractogramas obtenidos con los patrones de DRX de compuestos que se encuentran en la base de datos de la International Center for Diffraction Data.

En la Figura N°IV.14, se muestran los difractogramas del soporte de alúmina y la de los nitruros de vanadio-molibdeno sintetizados, DS-01N, DS-02N y DS-03N, los cuales corresponden a las relaciones molares 1:3, 1:2 y 1:1. Sintetizados a partir de metavanadato de amonio y heptamolibdato de amonio con hexametilentetramina; las condiciones de síntesis del nitruro mediante la técnica de RTP son de 600°C, 1 hora de tratamiento, una tasa de calentamiento de 5°C/min y un flujo de amoníaco de 100ml/min.

Puede observarse que las señales de la γ -alúmina se mantienen en los difractogramas de los nitruros, solapando parte de las señales correspondientes al nitruro de vanadio y/o al nitruro de molibdeno, estas señales se encuentran a las mismas distancias, pero débiles, esto sugiere que el soporte ha sido impregnado con la fase activa sin existir cambios de fase. Es de gran importancia resaltar que no es posible comparar el nitruro obtenido con la fase nitrada de Vanadio-Molibdeno, pues no existe patrón alguno en la base de datos.



Condiciones de Síntesis mediante el Método de RTP

- Temperatura: 600°C
- Tiempo de Tratamiento: 1 hora
- Tasa de Calentamiento: 5°C/min
- Flujo de NH_3 : 100ml/min

Compuestos presentes:

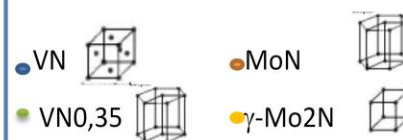


Figura N°IV.14. Difractogramas de los Nitruros de Vanadio Molibdeno soportados en alúmina.

Los difractogramas de los catalizadores DS-01N, DS-02N y DS-03N, sintetizados bajo las mismas condiciones, presentaron señales atribuibles al nitruro de vanadio y al de molibdeno. El catalizador DS-01N presenta el Nitruro de Vanadio (VN) identificado en la tarjeta (02-1064) con estructura cúbica centrada en las caras (ver Figura A.5) y el nitruro de vanadio ($\text{VN}_{0.35}$), tarjeta (06-0624) con fase hexagonal (ver Figura A.6), ambos en el rango angular $2\theta = 30-60^\circ$, también es posible identificar al nitruro de molibdeno presente (MoN), en la tarjeta (25-1367) con estructura hexagonal (ver Figura A.7), entre los ángulos $2\theta = 30-40^\circ$. Parte de las señales de estos nitruros se encuentran solapadas por la alúmina y por el nitruro de vanadio.

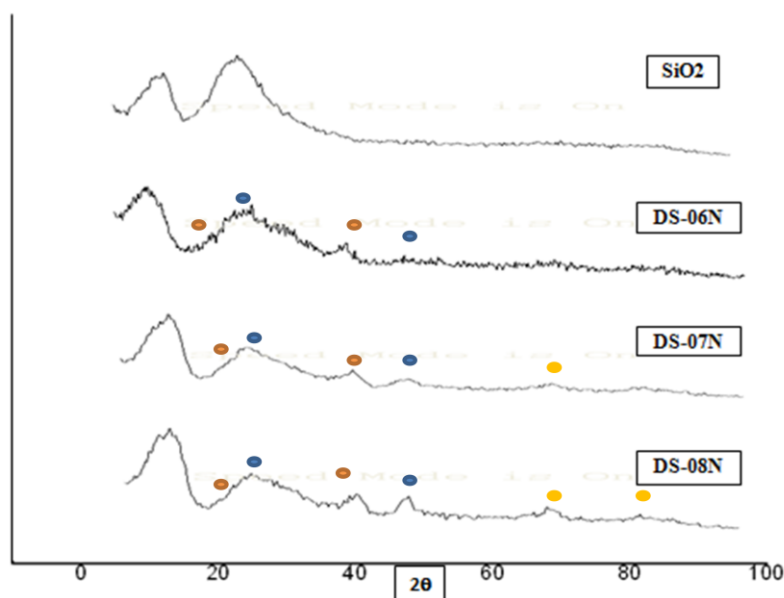
Mientras que en el DS-02N se presentan intensidades correspondientes con el nitruro de vanadio cuyo patrón se encuentra en la tarjeta (78-1315) con estructura cúbica centrada en las caras (ver Figura A.8), con un ángulo $2\theta = 35-70^\circ$. En cuanto al nitruro de molibdeno se

presentan señales del (γ -Mo₂N), tarjeta (03-0907) con fase cúbica (ver Figura A.9), parte de éstas se ven solapadas por el nitruro de vanadio y la γ -alúmina.

En el DS-03N se identifica el nitruro de vanadio (VN), ubicado en la tarjeta (78-1315) con estructura cúbica centrada en las caras (ver Figura A.8), en $2\theta = 35-65^\circ$; el nitruro de molibdeno (MoN) presente es el correspondiente a la tarjeta (25-1367) con fase hexagonal y ubicada entre $2\theta = 34-76^\circ$ (ver Figura A.7), en este caso parte de las señales se encuentran solapadas.

En la Figura N°IV.14 se muestran los difractogramas de los nitruros de vanadio y molibdeno; se observa la coincidencia de las señales de estos con las del soporte, esto indica que las partículas del nitruro obtenido se encuentran bien dispersos y/o son de tamaño muy pequeños. Así mismo la ausencia de señales diferentes indicarían que no se pudo obtener de manera efectiva el nitruro de vanadio-molibdeno.

En la Figura N°IV.15, se muestran los difractogramas del soporte de sílica y la de los nitruros de vanadio-molibdeno sintetizados, DS-06N, DS-07N y DS-08N, los cuales corresponden a las relaciones molares 1:3, 1:2 y 1:1.



Condiciones de Síntesis mediante el Método de RTP

- Temperatura: 600°C
- Tiempo de Tratamiento: 1 hora
- Tasa de Calentamiento: 5°C/min
- Flujo de NH_3 : 100ml/min

Compuestos presentes:



Figura N°IV.15. Difractogramas de los Nitruros de Vanadio Molibdeno soportados en sílica.

Nuevamente podemos observar en los difractogramas la presencia del soporte, en este caso sílica y otras señales asociadas a los nitruros de vanadio y molibdeno esperados luego de la nitrurización. En el DS-06N se presentan señales correspondientes a los nitruros de vanadio (VN) identificado en la tarjeta (02-1064) cuya estructura es cúbica centrada en las caras (ver Figura A.5) y otras señales asociadas al (VN) tarjeta (73-2038) con fase cúbica centrada en las caras, en $2\theta = 35\text{-}70^\circ$ (ver Figura A.10), parte de éstas señales se encuentran solapadas por el nitruro de molibdeno; en cuanto a éste, se identificó la tarjeta (77-1999) cuya estructura es hexagonal (ver Figura A.11), donde aparece el patrón del (MoN), ubicados entre $2\theta = 20\text{-}70^\circ$.

El nitruro soportado en sílica con un porcentaje de vanadio de 6%, DS-07N, en el cual se identifican los picos que sugieren la presencia del nitruro de vanadio y el nitruro de molibdeno, empleando las tarjetas (78-1315) y (03-0907) que identifican al (VN) y ($\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$), con estructuras cristalinas cúbica centrada en las caras y cúbica respectivamente (ver Figuras A.8 y A.9), para un rango angular $2\theta = 30\text{-}80^\circ$. Existen señales del nitruro de vanadio que se ven solapadas por el nitruro de molibdeno.

En cuanto al catalizador DS-08N, sintetizado bajo las mismas condiciones, al 12% en vanadio, analizando la figura anterior, puede determinarse que al aumentar la cantidad de vanadio presente en el compuesto en el difractograma se aprecian las señales correspondientes a los nitruros con mayor claridad. En éste se obtuvieron las señales referentes al nitruro de molibdeno (γ -Mo₂N), tarjeta (03-0907) con fase cúbica (ver Figura A.9), y las del nitruro de vanadio (VN), tarjeta (02-1064) con fase cúbica centrada en las caras (ver Figura A.5), ubicados entre $2\theta = 35-65^\circ$, aparecen, pero no completas, se encuentran solapadas con el nitruro de molibdeno. En base a estos resultados y los porcentajes de nitrógeno determinados mediante análisis elemental es posible decir que se obtuvieron los nitruros de vanadio y/o molibdeno esperados.

IV.2.4.- Microscopía Electrónica de Barrido

Esta técnica es una herramienta de investigación que permite observar los sólidos a una pequeña escala, además de proporcionar información acerca de la composición superficial del mismo.

Utiliza dos tecnologías principales, el microscopio electrónico de transmisión, que sirve para ver a través de los objetos, mediante cortes, y la técnica del microscopio electrónico de barrido que permite ver la superficie o estructura externa. En este estudio se empleó la microscopía de barrido y EDX para determinar la morfología y composición de los sólidos sintetizados.

En la Figura N°IV.16, se muestra la imagen obtenida mediante la técnica microscopía electrónica de barrido del catalizador DS-03N, sintetizado a una relación molar Vanadio-Molibdeno de 1:1. En la misma se observan los 4 puntos estudiados, empleando un voltaje de 20.0 kV y magnificación de 500.

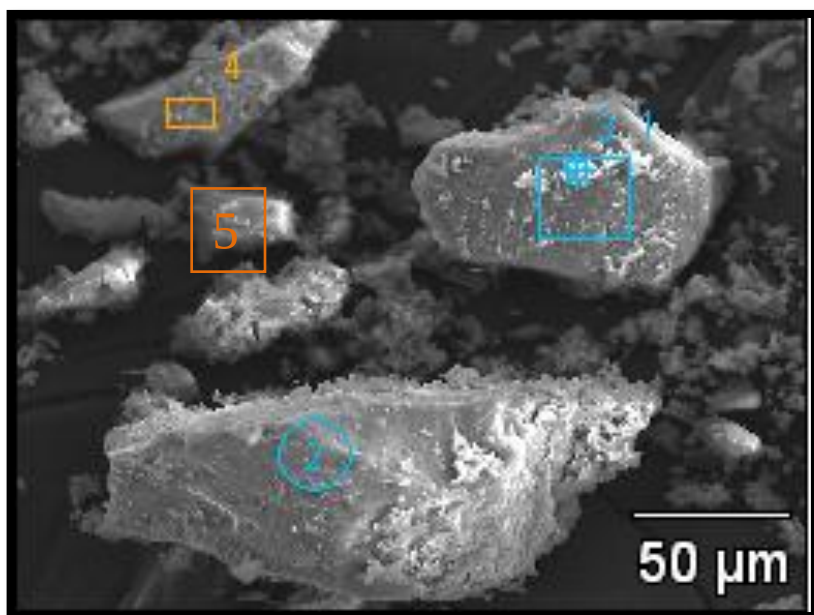


Figura N°IV.16. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica del catalizador DS-03N.

El sólido presenta una estructura amorfa, no porosa, con formación de pequeños cristales, con pequeños aglomerados, delgados y no definidos. El sólido no es uniforme y con baja presencia de nitrógeno, pues no aparece en todos los puntos de análisis seleccionados. A continuación se muestra el Gráfico N°IV.1 donde aparecen los resultados del análisis donde se muestran los elementos presentes en el punto N°3, señalado en la figura N°IV.16.

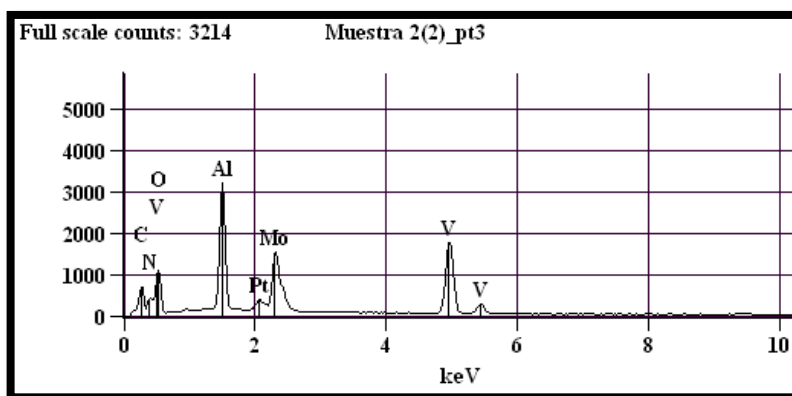


Gráfico N°IV.1. Composición superficial del punto analizado N°3 en el sólido DS-03N.

En el gráfico anterior se observan los elementos que componen la muestra en un punto determinado, se aprecia la presencia del nitrógeno (N), aluminio (Al), oxígeno (O), carbono

(C), vanadio (V) y molibdeno (Mo). La presencia del nitrógeno ratifica la formación del nitruro; el platino (Pt) aparece debido al recubrimiento de la cámara de análisis.

Tabla N°IV.7: Composición superficial de los metales presente en un punto determinado del sólido DS-03N.

	<i>Al-K</i>	<i>V-K</i>	<i>Mo-L</i>
<i>Muestra 2(2)_pt1</i>	66.68	17.98	15.34
<i>Muestra 2(2)_pt2</i>	39.28	34.71	26.01
<i>Muestra 2(2)_pt3</i>	24.60	47.24	28.16
<i>Muestra 2(2)_pt4</i>	57.36	20.89	21.75
<i>Muestra 2(2)_pt5</i>	67.03	16.73	16.24

En la tabla anterior es posible observar la alta dispersión de las partículas catalíticas en la superficie del catalizador, debido a la variación de la composición en diversos puntos de la muestra; la relación vanadio-molibdeno 1:1 se mantiene sólo en los puntos 1, 4 y 5, en los puntos 2 y 3 las relaciones vanadio-molibdeno son 5:3 y 4:3 respectivamente. Es probable que en los puntos donde no se tiene la relación vanadio-molibdeno esperada se deba a una alta dispersión de los nitruros formados.

La Figura N°IV.17 se muestra la imagen obtenida para el nitruro de sílica al 12% de Vanadio, DS-08N; el voltaje empleado fue de 20.0 kV, con una magnificación de 500. De la imagen puede indicarse que no es un sólido cristalino, ni poroso, presenta gran cantidad de aglomerados y las partículas no son definidas. En base a lo observado, el sólido posee humedad; el sólido no es uniforme ni se encuentra disperso.

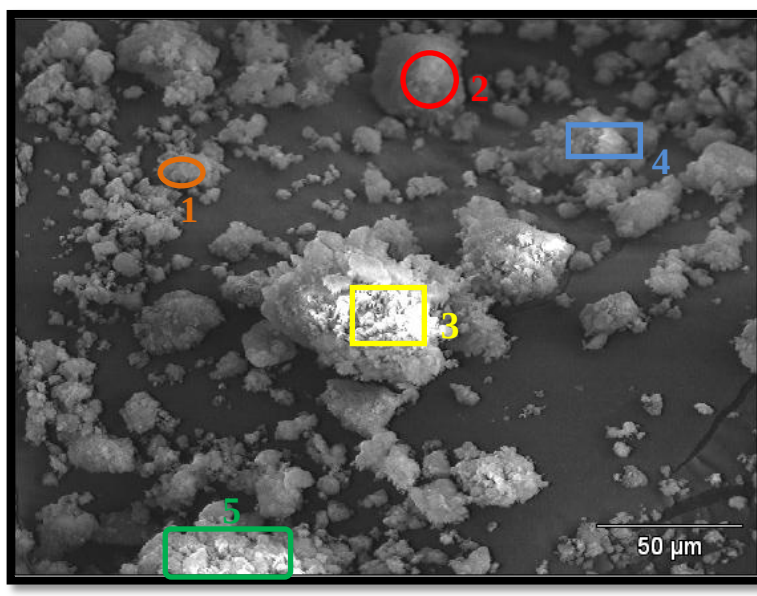


Figura N°IV.17. Imagen obtenida mediante microscopía de barrido del sólido DS-08N.

En el gráfico que se presenta a continuación se observan los elementos presentes en la muestra analizada, en el punto de análisis N°5, en éste se encuentran presentes el oxígeno (O), carbono (C), vanadio (V), molibdeno (Mo), silicio (Si) y platino (Pt). No aparece el nitrógeno, esperado por ser un nitruro, el platino aparece debido al recubrimiento de la cámara y el silicio se debe al soporte empleado (sílica).

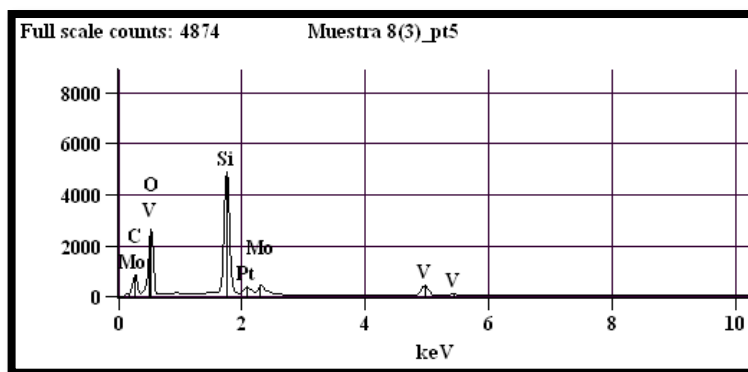


Gráfico N°IV.2. Composición superficial del punto analizado N°5 en el sólido DS-08N.

Tabla N°IV.8: Composición superficial de los metales presentes en un punto determinado del sólido DS-08N.

	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>S-K</i>	<i>V-K</i>	<i>Mo-L</i>
<i>Muestra 8(3)_pt1</i>		70.80		15.07	14.13
<i>Muestra 8(3)_pt2</i>		76.22		10.16	13.61
<i>Muestra 8(3)_pt3</i>		77.53		10.41	12.05
<i>Muestra 8(3)_pt4</i>	0.81	61.17	0.00	16.09	21.92
<i>Muestra 8(3)_pt5</i>		61.34		21.17	17.49

El sólido es aparentemente uniforme, todos los puntos observados mantienen la relación vanadio-molibdeno 1:1 esperada, a pesar de lo amorfo del mismo.

IV.3.- Carburos de Vanadio-Molibdeno

IV.3.1.- Análisis Elemental

En la Tabla N°IV.10 se muestran los porcentajes elementales de Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno, determinados mediante éste análisis. Los sólidos en estudio fueron sintetizados a partir del metavanadato de amonio, heptamolibdato de amonio y hexametilentetramina como agente acomplejante, soportados en alúmina. En la tabla siguiente se indica el porcentaje teórico calculado en base a la formación del carburo de vanadio y molibdeno en el compuesto sintetizado, los carburos sintetizados son el DS-01C, DS-02C y DS-03C; todos fueron sintetizados bajo las siguientes condiciones de reacción: 900°C, un flujo de metano/hidrógeno al 20% de 200ml/min, un tiempo de tratamiento de una hora y tasa de calentamiento de 10°C/min. Se tomaron estas condiciones debido a que sintetizados bajo 800°C (Tabla N°IV.9), un flujo de metano/hidrógeno al 20% de 200ml/min, un tratamiento por tres horas y una tasa de calentamiento de 20°C/min, no se obtuvieron los porcentajes de carbono esperados, a continuación se muestra una tabla donde se indican las prueba realizada bajo estas condiciones y el resultado obtenido.

Tabla N°IV.9: Composición elemental sintetizado a 800°C, 200 ml/min CH₄/H₂ al 20%, 3 horas y 20°C/min.

Código de Muestra	Relación V:Mo	%Nitrógeno	%Carbono	%Hidrógeno	%Carbono Teórico
DS-03C	1:1	1,17	0,95	1,00	4,20

En base a que en éste sólido, de 12% Vanadio no se obtuvo la cantidad de carbono esperado, se decidió cambiar las condiciones de síntesis para obtener el carburo de vanadio-molibdeno. Puede observarse en la Tabla N°IV.10, que se muestra a continuación, que el porcentaje de carbono aumentó significativamente a las nuevas condiciones, de 0,95 a 9,32%, ésta vez obteniendo un porcentaje mayor al teórico.

Tabla N°IV.10: Composición elemental soportados en alúmina a 900°C, 1 hora, 200 ml/min de CH₄/H₂ al 20% y 10°C/min.

Código de Muestra	Relación V:Mo	%Nitrógeno	%Carbono	%Hidrógeno	%Carbono Teórico
DS-01C	1:3	1,10	12,48	0,48	2,44
DS-02C	1:2	0,47	15,43	0,71	2,91
DS-03C	1:1	1,18	9,32	0,43	4,20

El porcentaje de carbono experimental, en los tres sólidos sintetizados son mayores al porcentaje teórico de carbono calculado para cada relación molar empleada; para ello se asumió la formación del carburo de vanadio (VC) y el carburo de molibdeno (MoC), para así determinar el contenido total de carbono; los sólidos que poseen 6% y 4% de vanadio obtuvieron un porcentaje superior al del catalizador sintetizado al 12% de vanadio, estos valores pueden dar un indicio de la deposición de coque.

En la Tabla N°IV.11 se presentan los porcentajes correspondientes para los catalizadores DS-06C, DS-07C y DS-08C soportados en sílica, bajo las mismas condiciones de reacción.

Tabla N°IV.11: Composición elemental soportados en sílica a 900°C, 1 hora, 200 ml/min de CH₄/H₂ al 20% y 10°C/min.

Código de Muestra	Relación V:Mo	%Nitrógeno	%Carbono	%Hidrógeno	%Carbono Teórico
DS-06C	1:3	0,45	3,76	0,10	2,44
DS-07C	1:2	0,89	5,45	0,03	2,91
DS-08C	1:1	1,17	3,11	0,32	4,20

En el caso de los catalizadores soportados en sílica ocurre algo similar aunque el contenido de carbono es mucho menor que en alúmina, el que posee 6% de vanadio posee mayor cantidad de carbono, nuevamente el catalizador producido al 12% Vanadio es el que contiene menor cantidad de carbono. Nuevamente es estos los porcentajes experimentales son mayores al teórico esperado, a excepción del DS-08C. La proximidad entre el valor experimental y el teórico sugiere la formación del carburo simple en los catalizadores soportados de vanadio-molibdeno.

IV.3.2.- Área Superficial (BET)

En la Tabla N°IV.12 se presenta el área superficial de los carburos sintetizados, tanto de alúmina como de sílica.

Tabla N°IV.12: Área Superficial Específica de los Carburos sintetizados.

Código de Muestra	Área Superficial Específica del Precursor (m ² /gr)	Área Superficial Específica del Carburo (m ² /gr)
DS-01C	119	162
DS-02C	108	229
DS-03C	84	185
DS-06C	29	123
DS-07C	49	87
DS-08C	38	99

En la Tabla IV.6 se muestra la variación entre el área superficial del precursor y la del carburo sintetizado; según los valores obtenidos puede decirse que la variación del área entre el precursor y el carburo fue significativa. Todos aumentaron el área superficial con respecto a

la del precursor soportado empleado, los valores más bajos son los de los catalizadores soportados en sílica, esto se debe a que su área superficial de éste soporte es menor que la de la γ -alúmina.

Los carburos con mayor porcentaje de vanadio en su composición presentaron menor área superficial, al igual que en los precursores, siendo el de 6% de vanadio el que posee mayor área. Este comportamiento también se presenta en los sólidos soportados en sílica, esto puede deberse a la alta dispersión del sólido en la superficie.

Este comportamiento es similar al de los nitruros donde los sólidos obtenidos aumentan su área superficial con respecto al precursor, sin embargo en el caso de los carburos el aumento es más significativo, esto se podría explicar por el tamaño del átomo de carbono, el cual es menor que el del nitrógeno, además que los carburos podrían estar contribuyendo con parte del área superficial total del sólido.

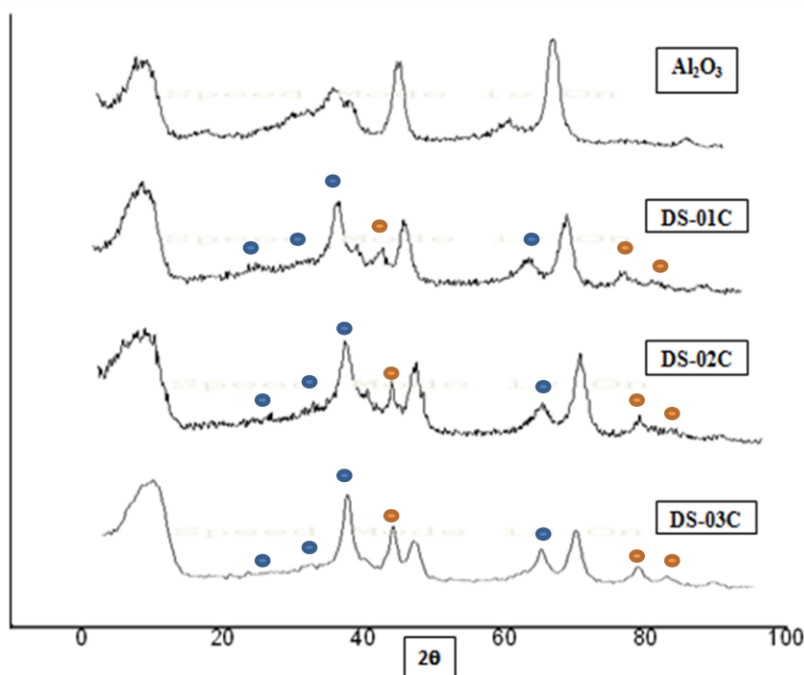
IV.3.3.- Difracción de Rayos X (DRX)

La identificación se realizó al comparar las distancias interplanares de los difractogramas obtenidos con los patrones de DRX de compuestos que se encuentran en la base de datos de la International Center for Diffraction Data. En esta técnica no se observan las fases con gran precisión, debido a que las señales de los soportes, en particular la alúmina, solapa la de los carburos de vanadio y/o molibdeno.

En la Figura N°IV.18, se muestran los difractogramas del soporte de alúmina y de los carburos DS-01C, DS-02C y DS-03C. Sintetizados a partir de metavanadato de amonio y heptamolibdato de amonio con hexametilentetramina. Se sintetizaron mediante la técnica de RTP a las siguientes condiciones 900°C, 1 hora de tratamiento, una tasa de calentamiento de 10°C/min y un flujo de Metano/Hidrógeno al 20% de 200ml/min.

Es importante indicar que no existe un patrón correspondiente a la fase carburada de vanadio-molibdeno, en la base de datos de la International Center for Diffraction Data sólo

existen patrones para el carburo de vanadio y el carburo de molibdeno. En los difractogramas que se muestran a continuación se evidencia que las señales de la γ -alúmina se mantienen en los difractogramas de los carburos sintetizados, solapando parte de las señales correspondientes al carburo de vanadio y/o al carburo de molibdeno, estas señales se encuentran a las mismas distancias, pero son de baja intensidad, esto sugiere que el soporte ha sido impregnado con la fase activa sin existir cambios de fase.



Condiciones de Síntesis mediante el Método de RTP

- Temperatura: 900°C
- Tiempo de Tratamiento: 1 hora
- Tasa de Calentamiento: 10°C/min
- Flujo de NH_3 : 200ml/min

Compuestos presentes:

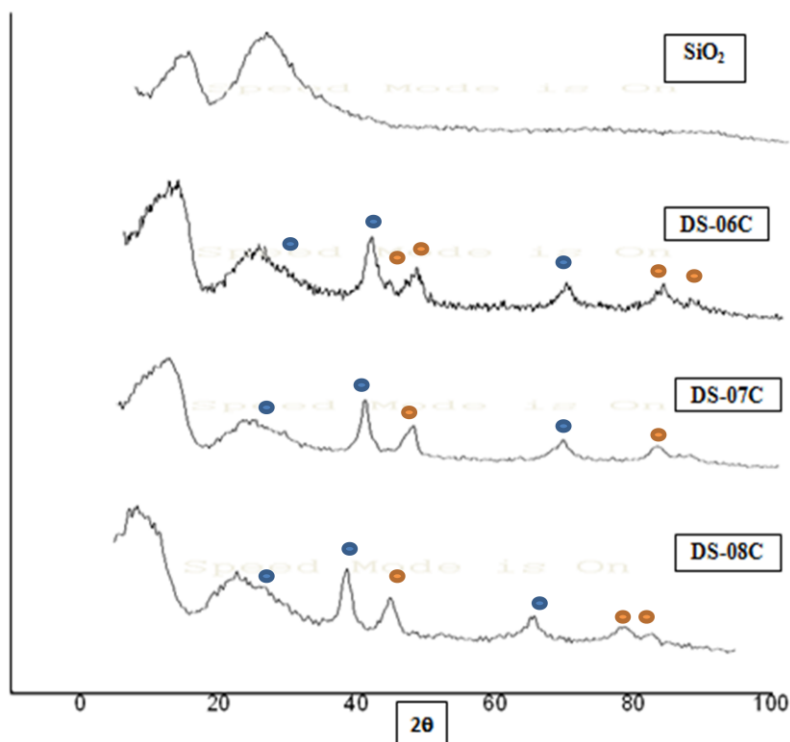


Figura N°IV.18. Difractogramas de los Carburos de Vanadio-Molibdeno soportados en alúmina.

En el difractograma del sólido DS-01C se observan señales que corresponden con los carburos de vanadio (VC) y (V_6C_5), los cuales se identifican en las tarjetas (73-0476) y (80-2287) con estructuras cúbica centrada en las caras y hexagonal respectivamente (ver Figuras A.11 y A.12), comprendidos entre los ángulos $2\theta = 36-75^\circ$. También es posible ubicar patrones que identifican los carburos de molibdeno (Mo_2C) y (MoC), que se encuentran referenciados en las tarjetas (01-1188) y (06-0546) respectivamente, ambas con fase hexagonal (ver Figuras A.13 y A.14), es posible ubicarlos un rango de $2\theta = 35-77^\circ$.

En el sólido DS-02C, con un 6% de vanadio, en éste catalizador es posible ubicar señales que corresponden al carburo de vanadio (VC), en la tarjeta (74-1220) con estructura cúbica centrada en el cuerpo (ver Figura A.15), el carburo de molibdeno también se encuentra presente en el difractograma, (MoC), tarjeta (08-0384) que corresponde a una fase hexagonal (ver Figura A.16), ambos se encuentran ubicados en un rango $2\theta = 25-75^\circ$. El carburo de vanadio molibdeno con 12% de vanadio, identificado como DS-03C, presenta las señales del carburo de vanadio y el carburo de molibdeno más definidas, en comparación con el DS-01C y DS-02C. Éste sólido presenta señales que permiten ubicar al carburo de vanadio (V_8C_7) identificado en la tarjeta (19-1394) cuya estructura es cúbica (ver Figura A.17). El carburo de molibdeno identificado en el patrón por correspondencia con el difractograma del sólido es el (Mo_2C) localizado en la tarjeta (15-0457) con fase cúbica centrada en las caras (ver Figura A.18).

Todos los catalizadores producidos bajo las condiciones de operación anteriormente mencionadas según los resultados de los análisis realizados, son carburos de vanadio y molibdeno, pero no es posible indicar si se presenta la fase bimetálica. Esto ratifica la formación de cada uno de los carburos por separado, mostrando que a pesar de la formación de un precursor bimetálico, en el proceso de carburación o nitruración la formación de los sólidos se lleva a cabo por separado bajo esas condiciones de reacción.



Condiciones de Síntesis mediante el Método de RTP

- Temperatura: 900°C
- Tiempo de Tratamiento: 1 hora
- Tasa de Calentamiento: 10°C/min
- Flujo de NH₃: 200ml/min

Compuestos presentes:



Figura N°IV.19. Difractogramas de los Carburos de Vanadio-Molibdeno soportados en sílica.

En la Figura N°IV.19, es posible observar que en los difractogramas de los catalizadores DS-06C, DS-07C y DS-08C se mantienen las señales de la sílica ubicadas en el rango $2\theta = 15-30^\circ$. A partir de $2\theta = 25^\circ$ se evidencia la presencia de otras señales que corresponden a los carburos de vanadio y/o molibdeno, en fases separadas, pues no se encuentra disponible el patrón que identifica al carburo bimetálico.

El catalizador DS-06C presenta señales del carburo de vanadio (V_8C_7), ubicado en la tarjeta (19-1394) con fase cúbica (ver Figura A.17), en un rango de $2\theta = 35-65^\circ$. El carburo de molibdeno que se formó en el complejo fue el (MoC), es posible identificarlo en la tarjeta (06-0546) con estructura hexagonal (ver Figura A.14). En el sólido sintetizado con un 6% de fase activa (DS-07C), también se evidenciaron picos que corresponden al carburo de vanadio y/o molibdeno, identificados con las mismas tarjetas que el DS-06C que identifican al (V_8C_7) y (MoC).

Los picos más definidos se presentan para el DS-06C, a pesar de contener menores proporciones de vanadio. En el DS-08C, con mayor contenido de vanadio, también es posible identificar el carburo de vanadio (V_8C_7) y el de molibdeno (MoC), ubicados en las tarjetas (19-1394) y (06-0546) con fases cúbica y hexagonal respectivamente (ver Figuras A.17 y A.14). Es posible asumir, en base a los resultados obtenidos que las condiciones de operación empleadas permiten obtener carburos de vanadio y/o molibdeno.

IV.3.4.- Microscopía Electrónica de Barrido

En la Figura N°IV.20, se muestra la imagen obtenida mediante la técnica microscopía de barrido del catalizador DS-01C, sintetizado a una relación molar Vanadio-Molibdeno de 1:3. En la misma se observan los 5 puntos estudiados, empleando un voltaje de 20.0 kV y magnificación de 500.

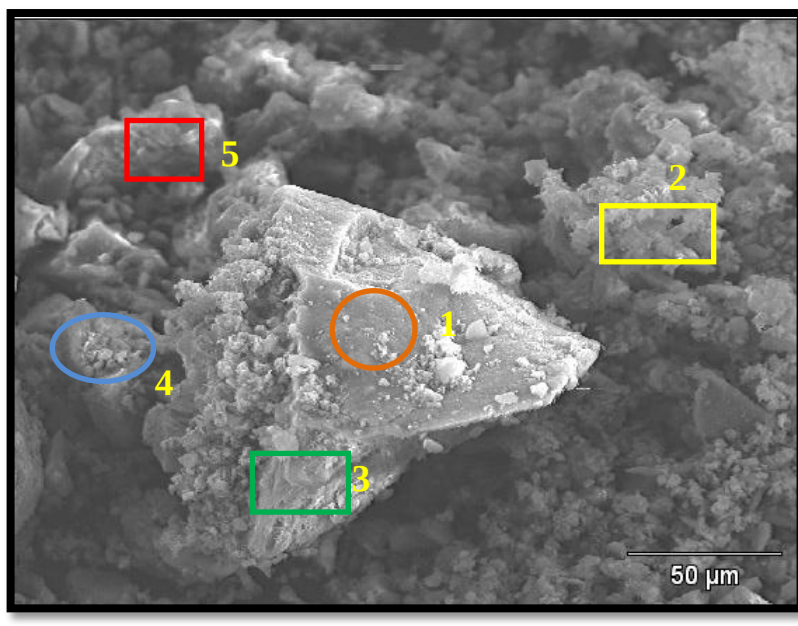


Figura N°IV.20. Imagen obtenida mediante microscopía de barrido del sólido DS-01C.

El sólido DS-01C no posee una estructura cristalina, pues no se evidencian aristas bien definidas, sólo pequeños cristales dispersos. Principalmente se observan aglomerados

alrededor de ésta estructura, básicamente estos sólidos cristalinos son alúmina, con pequeñas estructuras de vanadio y molibdeno alojadas en su superficie, no existe uniformidad.

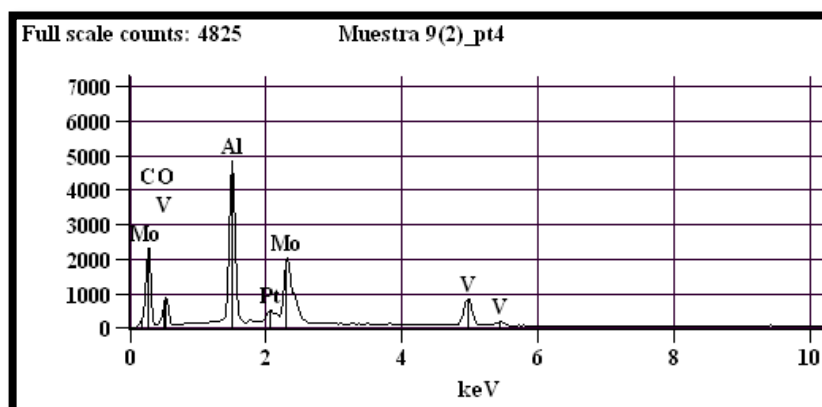


Gráfico N°IV.3. Composición superficial del punto analizado N°4.

En el gráfico N°IV.3, es posible identificar los elementos que se encuentran en el punto de estudio N°4, se tiene el vanadio (V), molibdeno (Mo), aluminio (Al), carbono (C), oxígeno (O) y platino (Pt). La presencia del carbono es importante, pues sugiere la formación del carburo de vanadio y/o molibdeno.

Tabla N°IV.13: Composición superficial de los metales presentes en un punto determinado del sólido DS-01C.

	<i>Al-K</i>	<i>V-K</i>	<i>Mo-L</i>
<i>Muestra 9(3)_pt1</i>	53.08	12.73	34.18
<i>Muestra 9(3)_pt2</i>	59.36	8.42	32.22
<i>Muestra 9(3)_pt3</i>	37.45	13.22	49.33
<i>Muestra 9(3)_pt4</i>	68.54	8.40	23.06
<i>Muestra 9(3)_pt5</i>	74.33	6.65	19.02

En la Tabla anterior se muestran los porcentajes que indican la composición en varios puntos estudiados de la superficie del catalizador sintetizado, éstos pueden observarse en la Figura N°IV.20. En casi todos los puntos se cumple la relación vanadio-molibdeno 1:3 esperada para éste catalizador.

A continuación se presentan las imágenes obtenidas para el sólido DS-02C, sintetizado mediante la técnica RTP a 900°C, un flujo de 200ml/min de una mezcla CH₄/H₂ al 20%, una hora de reacción y 10°C/min.

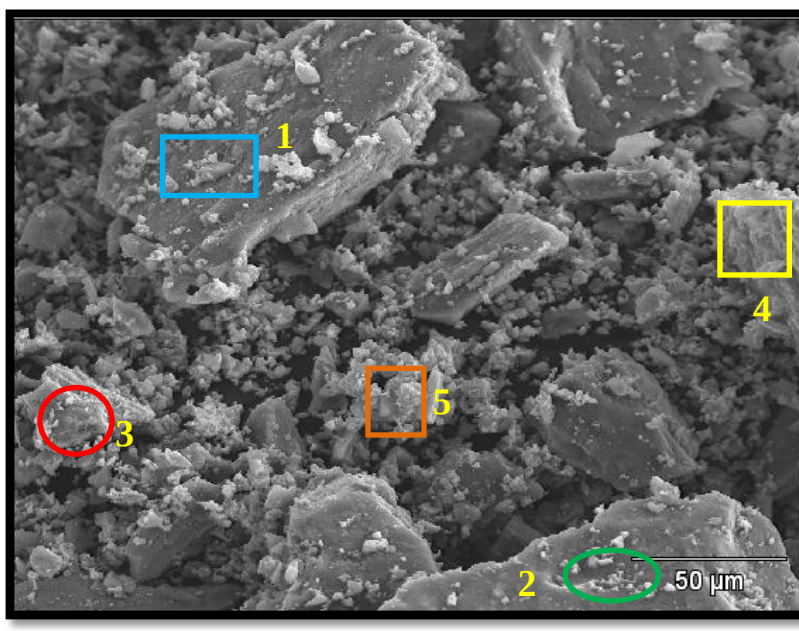


Figura N°IV.21. Imagen obtenida mediante microscopía de barrido del sólido DS-02C.

En la imagen anterior se muestra el catalizador DS-02C, el cual se encuentra a una proporción vanadio-molibdeno de 1:2, éste es un sólido cristalino, se evidencia la presencia de cristales, no se presentan aglomerados, es decir, son sólidos más definidos. Esta imagen se tomó con una magnificación de 500 y 20.0kV.

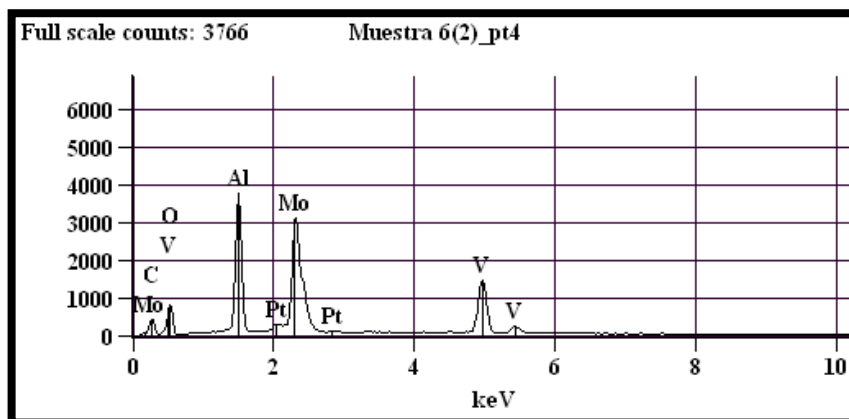


Gráfico N°IV.4. Composición superficial del punto analizado N°4 en el sólido DS-02C.

En el gráfico anterior se muestra la presencia de los elementos esperados, vanadio (V), molibdeno (Mo), oxígeno (O), carbono (C), aluminio (Al) y platino (Pt) debido al recubrimiento de la cámara. La presencia del carbono es un buen indicio, ya que sugiere la formación del carburo.

Tabla N°IV.14: Composición superficial de los metales presentes en un punto determinado del sólido DS-02C.

	<i>Al-K</i>	<i>V-K</i>	<i>Mo-L</i>
<i>Muestra 6(2)_pt1</i>	81.22	9.57	9.21
<i>Muestra 6(2)_pt2</i>	74.08	7.14	18.79
<i>Muestra 6(2)_pt3</i>	26.95	9.94	63.11
<i>Muestra 6(2)_pt4</i>	21.84	31.89	46.27
<i>Muestra 6(2)_pt5</i>	76.47	14.40	9.13

En la tabla anterior se muestra la composición superficial del sólido DS-02C en diversos puntos, por los valores de vanadio y molibdeno es posible decir que el sólido no es uniforme, hay lugares donde existe gran cantidad de molibdeno y poco vanadio, otros donde ambos metales se encuentran a una relación 1:1; en el punto 2 se encuentran a la relación molar 1:2, en el punto 4 hay mayor cantidad de vanadio que molibdeno, posiblemente hay sitios donde solo haya vanadio u molibdeno en la red del catalizador. Es decir, existe una alta dispersión de las partículas catalíticas, lo cual es un indicio de que existen sitios donde hay V-Mo-C, sin embargo estas partículas serían tan pequeñas que no pueden ser observadas por DRX. Así como otros sitios donde solo hay V-C y Mo-C.

IV.4.-Medición de la actividad catalítica para la HDS del tiofeno

Con la finalidad de estudiar el comportamiento catalítico de los carburos y nitruros soportados obtenidos se realizaron las reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno a 33 atm y 350°C. Los resultados de conversión obtenida para algunos catalizadores se muestran en la figura N°IV.22. Se puede observar que las conversiones iniciales de todos los sólidos son

superiores al 60% y excepto en el nitruro con relación V:Mo 1:1 soportado sobre alúmina (DS-03N) estas conversiones se mantienen constantes en el tiempo; sin embargo a pesar de la caída en la conversión a los 60 min de reacción logra una recuperación en esta obteniéndose un 74% de conversión luego de 225 min de reacción. El catalizador DS-02C es el único que presenta conversiones iniciales menores al 45%, pero aumenta a medida que transcurre la reacción, alcanzando a los 250 min de reacción un 65% de tiofeno convertido.

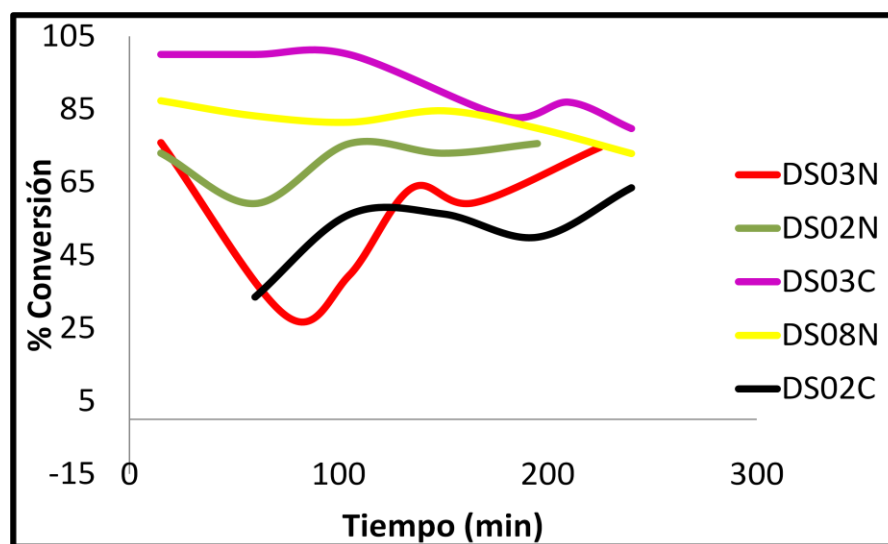


Figura N°IV.22. Conversión de los carburos y nitruros en función del tiempo.

Para poder explicar la influencia de cada uno de los factores en la actividad catalítica, mostraremos por separado los resultados. En cuanto a la influencia del soporte en la figura N°IV.23, se muestra el nitruro V:Mo 1:1 soportado en alúmina (DS-03N) y sobre sílice (DS-08N), en el sólido sobre sílice la conversión permanece con muy poca variación durante el tiempo de reacción, lo que hace pensar la presencia de una sola fase sobre la superficie, mientras que en el DS-03N se muestran varios cambios significativos en la conversión, indicando cambios de fases en los sitios activos, esto podría deberse a la formación de nuevas fases por el proceso de sulfuración del(os) metal(es) o la desactivación de algunos de ellos. Es posible observar que los sólidos DS-02C y DS-03N a pesar de que poseen bajas conversiones iniciales, pareciera que al luego de los 200min de llevada a cabo la reacción aumenta la conversión significativamente.

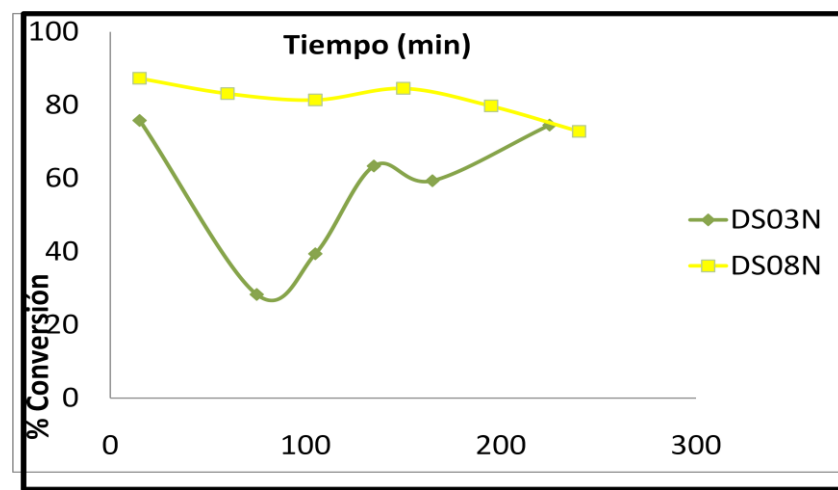


Figura N°IV.23. Influencia del tipo de soporte en la conversión.

Para explicar el efecto del tipo de fase activa (ver Figura N°IV.24) se seleccionaron los sólidos DS-03N, nitruro con V:Mo 1:1 soportado sobre alúmina y el DS-03C un carburo con la misma proporción y soporte. En este caso, los sitios activos del carburo parecen ser más estables con el tiempo y con una mayor actividad que el nitruro. El carburo es mejor catalizador que el nitruro.

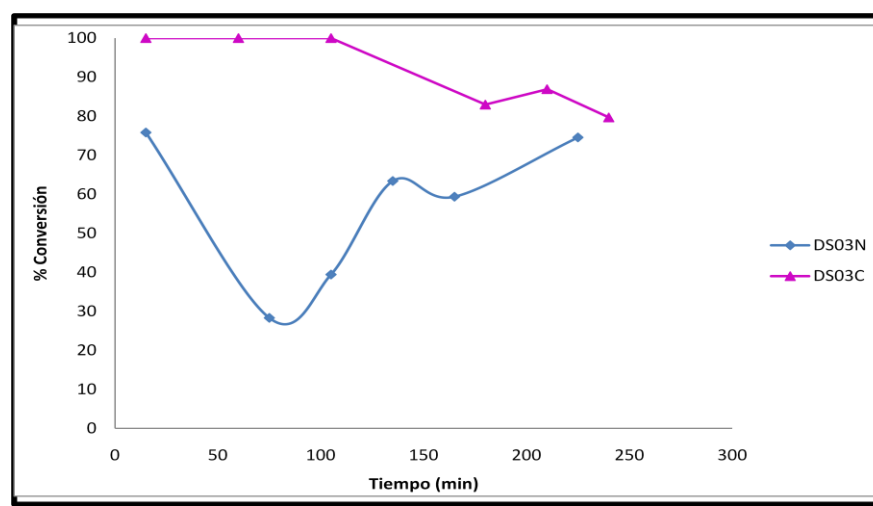


Figura N°IV.24. Influencia del tipo de fase activa en la conversión de tiofeno.

La influencia de la relación V:Mo, las mostramos en la figura N°IV.25, allí observamos el nitruro V:Mo relación 1:1 y el nitruro V:Mo relación 1:2 soportados en alúmina, en este caso el comportamiento es el mismo, sin embargo la disminución observada a los 60 min es menor

en el sólido con un porcentaje de vanadio del 6% (DS-02N), esto indica que la fase que se modifica inicialmente es aquella que contiene nitruros de vanadio y se encuentra en los sólidos soportados en alúmina, ya que este comportamiento no fue observado en los sólidos soportados en sílica. El que posee relación V:Mo 1:2 es mejor catalizador que el DS-03N con relación V:Mo 1:1, sucede lo contrario en el caso de los carburos.

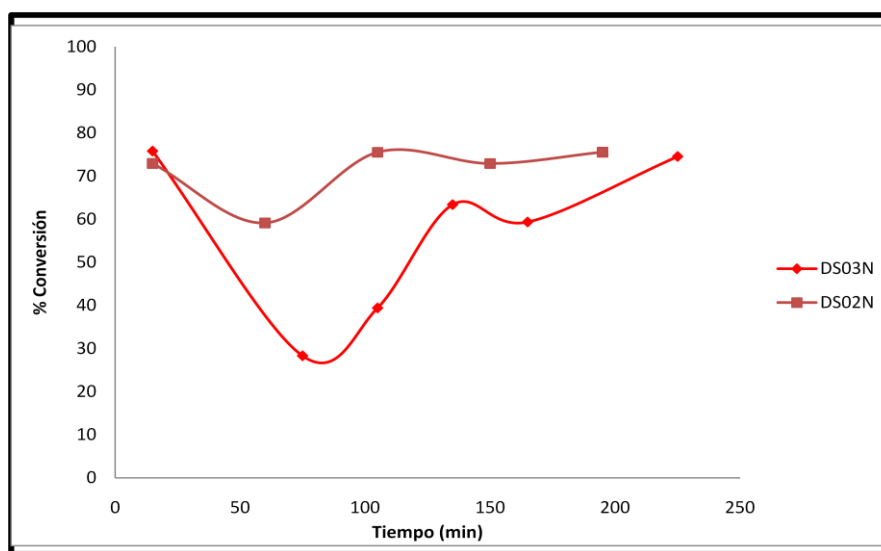


Figura IV.25. Influencia de la relación V-Mo en los nitruros.

En la Figura N°IV.26 se observan los gráficos de conversión en función del tiempo para los carburos con diferentes relaciones V:Mo, el DS-02C con V:Mo 1:2 y el DS-03C con V:Mo 1:1, para estos sólidos las conversiones son diferentes en ambos casos, siendo el de menor proporción DS-02C el menos activo. El DS-03C presenta conversiones del 100% de tiofeno hasta un tiempo de reacción de 100 min, luego de éste desciende su conversión hasta un 80% transcurridos 230min. En éste caso puede decirse que a mayor cantidad de vanadio el compuesto es más estable, lo cual sugiere la formación de una única fase sobre la superficie. Es mejor catalizador el que posee una relación V:Mo 1:1.

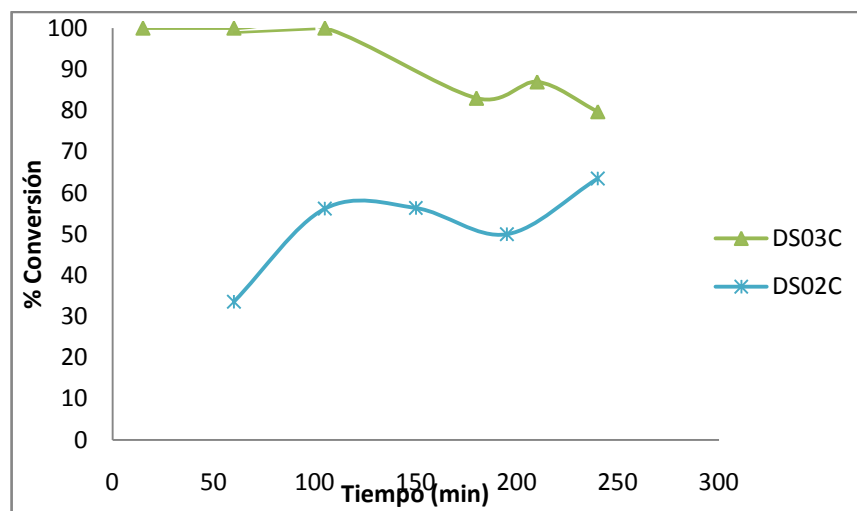


Figura IV.26. Influencia de la relación V-Mo en los carburos.

En base a los resultados obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración indicarse el orden de actividad de los sólidos analizados, el DS-03C fue el que mostró mayor conversión de tiofeno, siendo del 100% hasta los 100min de reacción; éste sólido mostró alto contenido de carbono, presencia de los carburos de vanadio y/o molibdeno, $185\text{m}^2/\text{gr}$ que indica alta área superficial. El descenso en la conversión puede indicar un cambio de fase en los sitios activos, o la desactivación de alguno de ellos.

El otro catalizador con altos porcentajes de conversión es el DS-08N, cuya relación V-Mo es de 1:1, soportado en sílica, con un valor de área superficial bajo ($88\text{m}^2/\text{gr}$), y alto por porcentaje de carbono, mediante microscopía se observó que no es un sólido definido, presenta humedad y es uniforme.

Según la gráfica (Figura N°IV.22), le siguen en conversión el DS-02N, DS-03N y DS-02C, en los carburos a medida que se aumenta la cantidad de vanadio presente se obtienen compuestos más estables y con mayor conversión, siendo esto aplicable incluso para los nitruros, pero no sucede lo mismo para los soportados en alúmina.

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron los sólidos a partir de sales de vanadio y molibdeno con HMTA en las relaciones esperadas.
- Los resultados de DRX, TGA, IR y Área Superficial nos indican la presencia del complejo V:Mo (HMTA) sobre la superficie del soporte.
- Se obtuvieron los carburos de vanadio y molibdeno monometálicos bajo las condiciones de síntesis bien dispersos en la superficie del soporte y la temperatura final de reacción influye en la formación de éstos carburos.
- Se obtuvieron los nitruros de vanadio y molibdeno monometálicos bien dispersos en la superficie del soporte.
- Todos los sólidos presentaron alta conversión inicial, destacando el nitruro con una relación 1:1 V:Mo soportado sobre sílica por su estabilidad a lo largo del tiempo de reacción.

RECOMENDACIONES

- Realizar el estudio empleando una única impregnación, en lugar de impregnaciones sucesivas, para ello puede formarse el complejo mezclando las sales de vanadio y la de molibdeno con hexametilentetramina.
- Emplear otras mezclas de gases para la síntesis de los carburos, por ejemplo CH_4/H_2 al 80%.
- En el caso de los nitruros puede emplearse como gas de síntesis nitrógeno puro (N_2).
- Arreglar o sustituir los rotámetros por medidores de flujo másico para medir más eficientemente el caudal, sin necesitar un burbujómetro.
- Es necesario realizar el análisis de la reacción de HDS a los sólidos faltantes para evaluar la conversión de tiofeno en base a diferentes relaciones V:Mo en el caso de la sílica y el DS-01N y DS-01C (V:Mo 1:3), para corroborar el comportamiento observado entre los carburos y nitruros con V-Mo 1:1 y 1:2.
- Los catalizadores DS-02C y DS-03N deben ser estudiados a mayor tiempo de reacción dehidrodesulfuración para determinar en qué medida aumenta la conversión.

BIBLIOGRAFÍA

- Adams, A., Haab, F., Buhrmester, T., Kunert, J., Ott, J., Vogel, H. y Fuess, H. (2004) Structure and reaction studies on vanadium molybdenum mixed oxides. *Journal of molecular catalysis*, 216, 67-74.
- Arichi, J., Eternot, M. y Louis B. (2008) Synthesis of V-containing Keggin polioxometalates: Versatile catalysts for the synthesis of fine chemicals?. *Catalysts Today*, 138, 117-122.
- Atkins, P. (1980) *Química Física*. Ediciones Omega. Sexta edición. Tema 28.
- Atkins, P.W. (2001) *Química Inorgánica*. Volumen 1. Editorial Reverté. Segundareimpresión. Octubre, 2001. Barcelona, España.
- Bertrán, J., Núñez, J.. (1997) *Química Física II*. Ariel Ciencia. 1ª edición. Capítulos 55 y 56.
- Díaz, M., Peña S. y Roig M., A. (1972) *Química Física*. Alambra. Segunda Edición. Tema 30.
- Caballero, L. (1968). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Universidad Nacional de Colombia.
- Choi, Jeong G. (1999) Ammonia Decomposition over Vanadium Carbide Catalysts. *Journal of Catalysis*, 182, 104-116.
- Clark, A., *The Theory of Adsorption and Catalysis*. Academic Press, 1970.
- Dominguez, M., Torres, A., Diaz, L., Arce, E. y Ramirez, E. (2008) HDS, HDN and HDA activities of nickel-molybdenum catalysts supported on alumina. Full processing technology, 89, 788-796.
- Egorova, M. (2003) Study of Aspects of deep hydrodesulfurization by means of model reactions. Swiss Federal Institute of Technology Zurich. Zurich, Russia. 6-11.
- Gary, J.H. and Handwerk, G.E. (1984). *Petroleum Refining Technology and Economics*, 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc. [ISBN 0-8247-7150-8](https://doi.org/10.1002/9780470150800).
- Gómez, Romero Pedro. Temas de investigación: polioxometalatos. (En línea) Consultado el 17 de marzo del 2007: <http://www.cienciateca.com/pgrid.html>.

- Gossling, R., Suarez, N. (2008) Síntesis, caracterización y reactividad en hidrodesulfuración de carburos y nitruros de vanadio y vanadio-molibdeno a partir de polioxometalatos. Caracas, Venezuela (2008).
- Hensen, E. (2000) Hydrodesulfurization Catalysis and Mechanism of Supported Transition Metal Sulfides. Technische Universiteit Eindhoven. 130-141.
- House, J. (2008) Inorganic Chemistry. Editorial Elsevier. Primera impresión, Canada, 2008.
- Kapoor, R. y Oyama, S. (1995) Synthesis of Vanadium Carbide by Temperature Programmed Reaction. Journal of Solid State Chemistry, 120, 320-326.
- Kodama, S., Ichikuni, N., Bando K., Hara, T. y Shimazu, S. (2008) Preparation of supported NbC catalysts from peroxoniobic acid and in situ XAFS characterization. Applied Catalysts A: General, 343, 25-28.
- Krawiec, P., Narayan, R., Kockrick, E., Geiger, D. y Kaskel, S. (2008) High surface area V-Mo-N materials synthesized from amine intercalated foams. Solid State Chemistry, 181, 935-942.
- Levenspiel, O. (1975) Ingeniería de las reacciones Químicas. Editorial Reverté. Barcelona-España. 505-560, 591-593.
- Liu, W., Soneda, Y., Kodama, M., Yamashita, J. y Hatori, H. (2008) Preparation and characterization of molybdenum carbides/carbon composites with high specific surface area. Science Direct, Materials Letters 62, 2766-2768.
- Lumbreras, J., Núñez, G., Sandoval, G., Melo, J., Robles, S. y Gracia R. (2008) Síntesis y caracterización de carburos y nitruros de vanadio. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 24 (1), 13-19.
- Linarte, R., y Blanco, J. *Catálisis*, México, Trillas, 1976.

- Mancera, P., Ramirez, J., Gutiérrez A., y Cuevas R. (2006) Modification of NiMo/Al₂O₃ catalysts by Boron addition and their evaluation in HDS of 4,6-DMDBT and DBT. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 5, N°3, 219-226.
- Miguel J., Hernández Luna, M., Herce, J.L., *Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos*. UNAM , 1983.
- Nakamoto, K. (1997) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Eitorial John Wiley & Sons, New York, 1997.
- Oyama, S., Yu, C., Ramanathan, S. (1999) Transition Metal Bimetallic Oxycarbides: Synthesis, Characterization, and Activity Studies. *Journal of Catalysis*, 184, 535-549.
- Pickering, W. (1980) *Química analítica moderna*. Editorial Reverté S.A. Nueva York, Estados Unidos, (1980).
- Ramanathan, S., Yu, C. y Oyama, S. (1998) New Catalysts for Hydroprocessing: Bimetallic Oxynitrides, Part II. Reactivity Studies. *Journal of Catalysis*, 173, 10-16.
- Reddy, E. y Varma, R. (2004) Preparation, characterization, and activity of Al₂O₃-supported V₂O₅ catalysts. *Journal of Catalysis*, 221, 93-101.
- Refat, M.S, SADEEK, S.A y TELEB, S.M. (2004) Reactions of urea with oxides of Mo(VI), V(V) and Se(IV), at high temperature. *An. Asoc. Quím. Argent.*, ago./dic. 2004, vol.92, no.4-6, p.23-29.
- Rodriguez, P., Brito, J., Albornoz, A., Labadí, M., Pfaff, C., Marrero, S., Moronta, D. y Betancourt, P. (2004) Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for hydrotreating. *Catalysis Communications*, 5, 79-82.
- Rubinson, K., Rubinson, J. (2000) *Análisis Instrumental*. Editorial Pearson Educación. Madrid, España, 2000.
- Sanchez, D. Roberto A. (2002). *Organometallic modeling of the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions*. Kluwer academic publishers. New York, USA. 11-32.

Shagún, O. (1997) Métodos de Microscopía Electrónica de Barrido. Universidad de Cantabria. España, (1997).

Skoog, D. (1984) Principios de Análisis Instrumental. Quinta edición. México: Nueva Editorial Interamericana.

Thomas, J., Thomas, N.J. *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*. Academic Press, Londres, 1967.

Thomson, S. J. y Webb G., *Heterogeneous Catalysis*. J. Willey, 1963.

Yu, C. y Oyama, S. (1994) Synthesis of New Bimetallic Transition Metal Oxynitrides V-Me-O-N (Me = Mo and W) by Temperature Programmed Reaction. *Journal of Solid State Chemistry*, 116, 205-207.

Yu, C., Ramanathan S. y Oyama, S. (1998) New Catalysts for Hydroprocessing: Bimetallic Oxynitrides $M_I-M_{II}-O-N$ ($M_I, M_{II} = Mo, W, V, Nb, Cr, Mn$ y Co), Part I. Synthesis and Characterization. *Journal of Catalysis*, 173, 1-9.

APÉNDICE

Apéndice I: Tarjetas del Programa PCPDFWIN

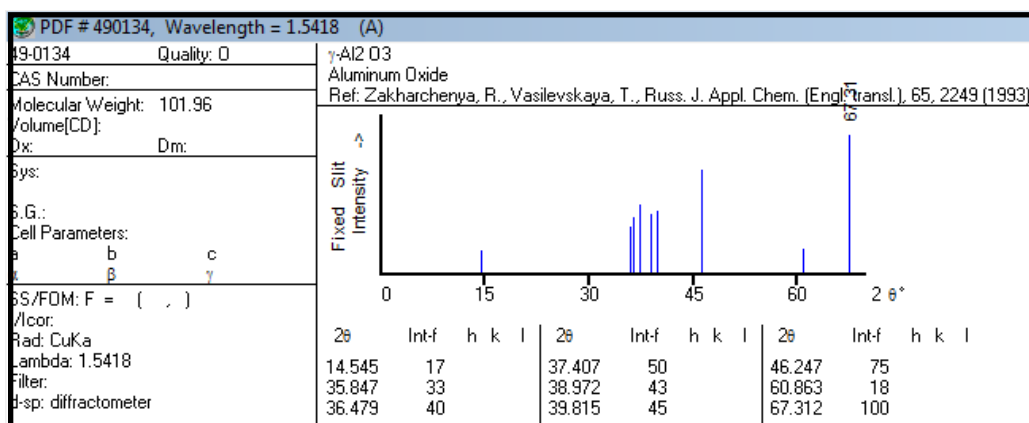


Figura A.1: Difractograma del soporte de γ -Alúmina, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta

#49-0134

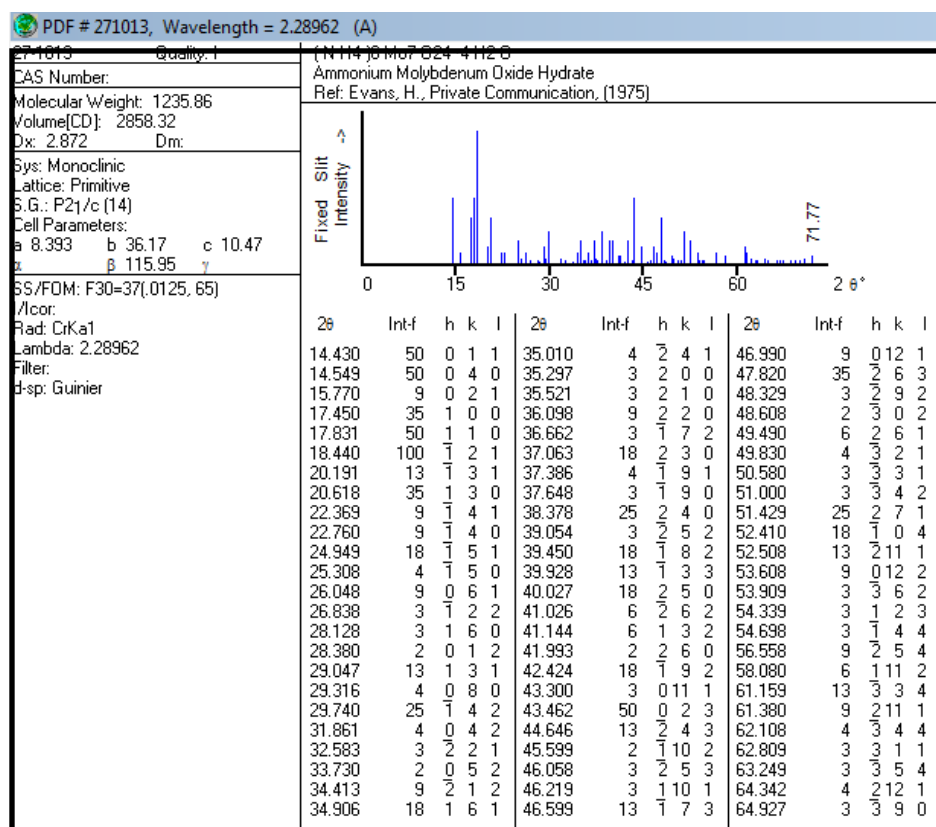


Figura A.2: Difractograma del Heptamolibdato de Amonio, reportado por el programa PCPDFWIN en la

tarjeta #27-1013

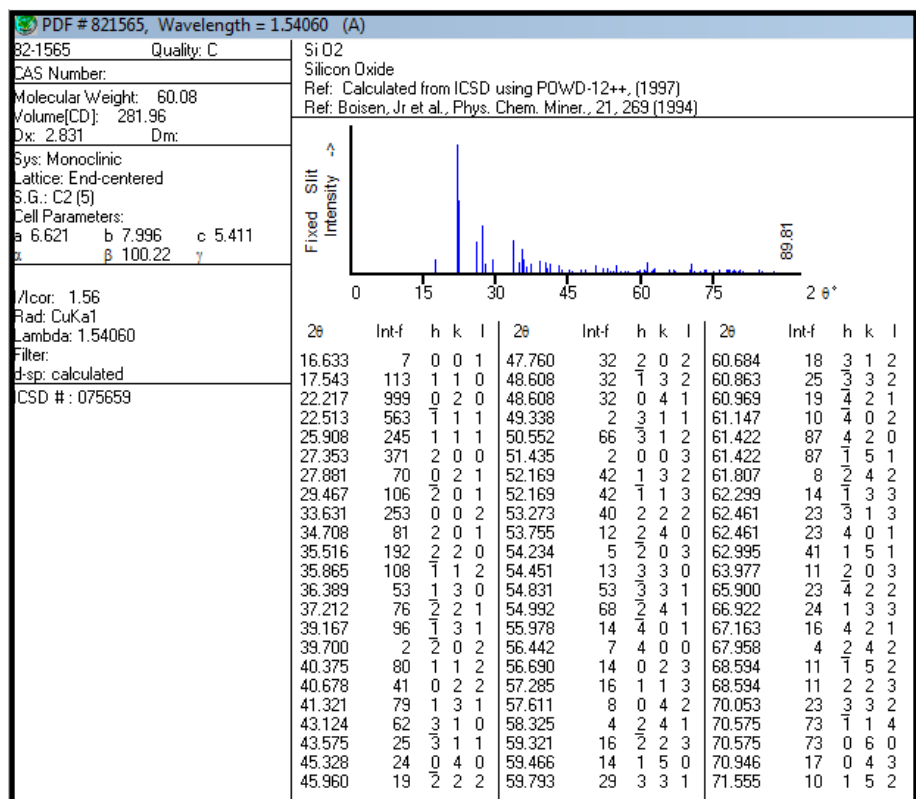


Figura A.3: Difractograma del soporte de Sílica, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #82-1565

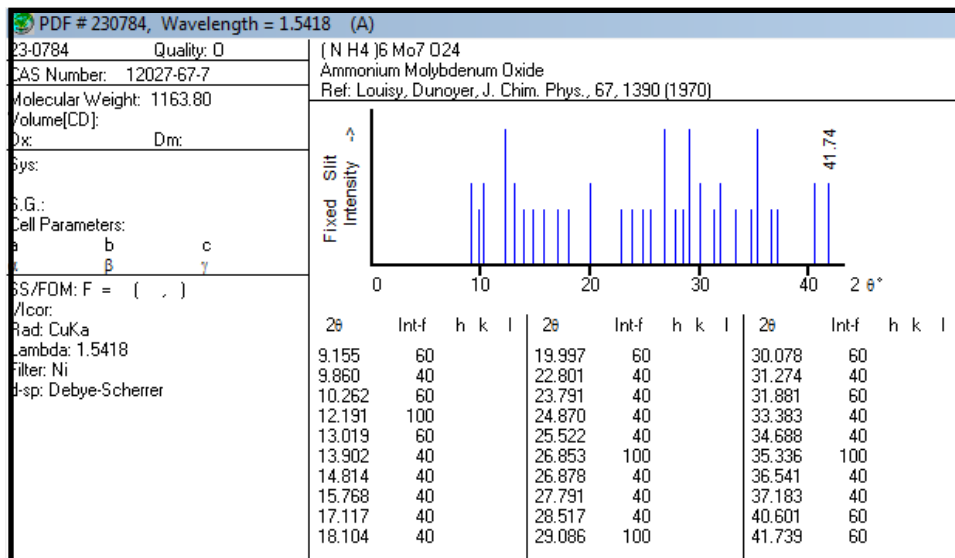


Figura A.4: Difractograma del Heptamolibdato de Amonio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #23-0784

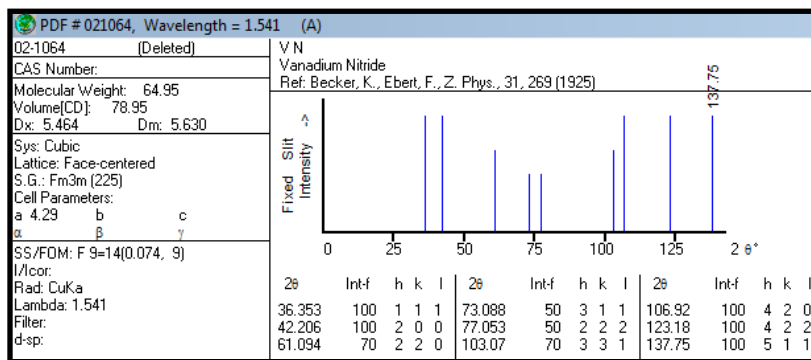


Figura A.5: Difractograma del Nitruro de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #02-1064

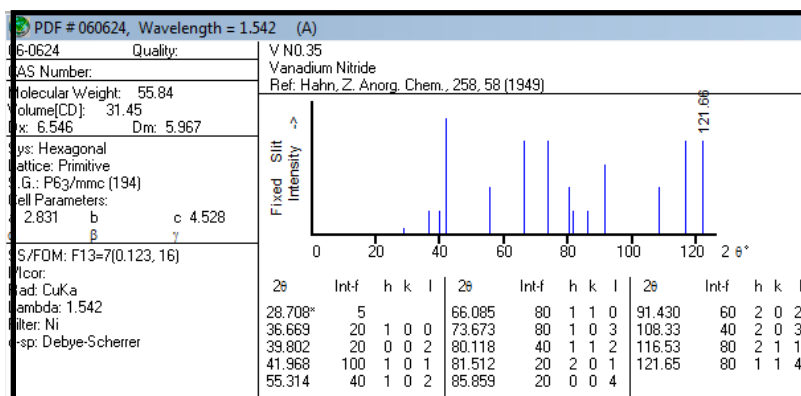


Figura A.6: Difractograma del Nitruro de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #06-0624

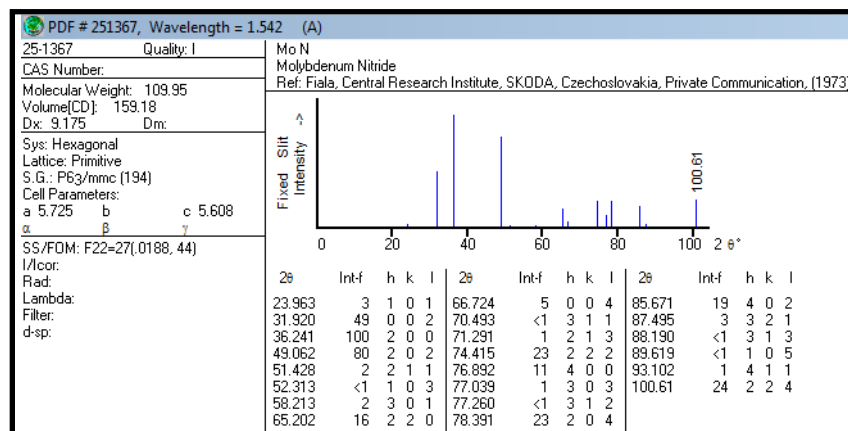


Figura A.7: Difractograma del Nitruro de Molibdeno, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #25-1367

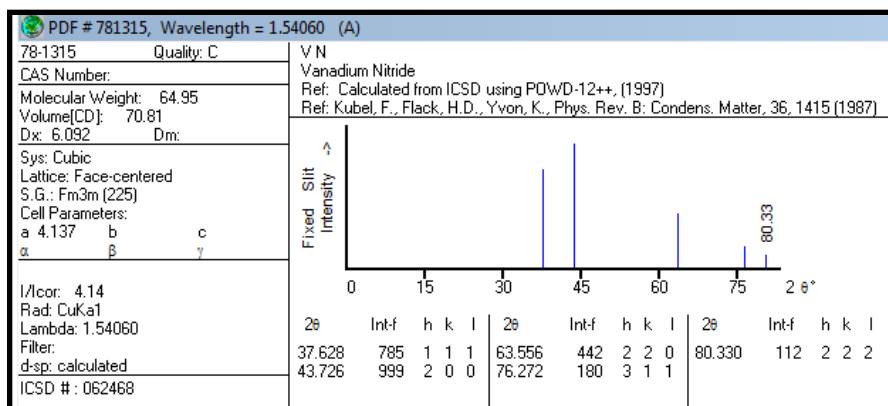


Figura A.8: Difractograma del Nitruro de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #78-1315

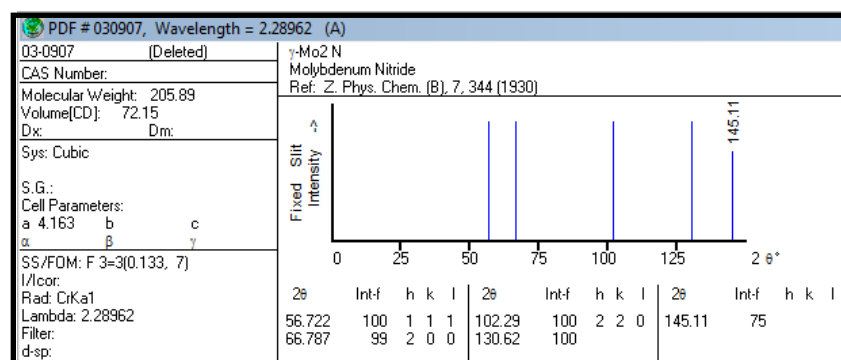


Figura A.9: Difractograma del Nitruro de Molibdeno, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #03-0907

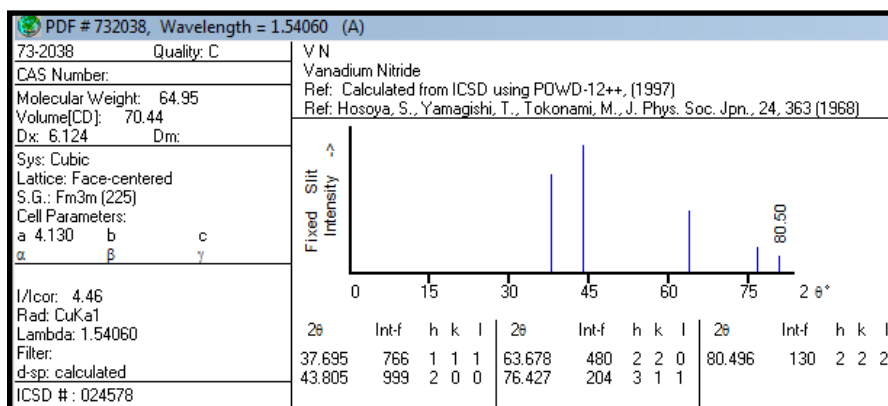


Figura A.10: Difractograma del Nitruro de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #73-2038

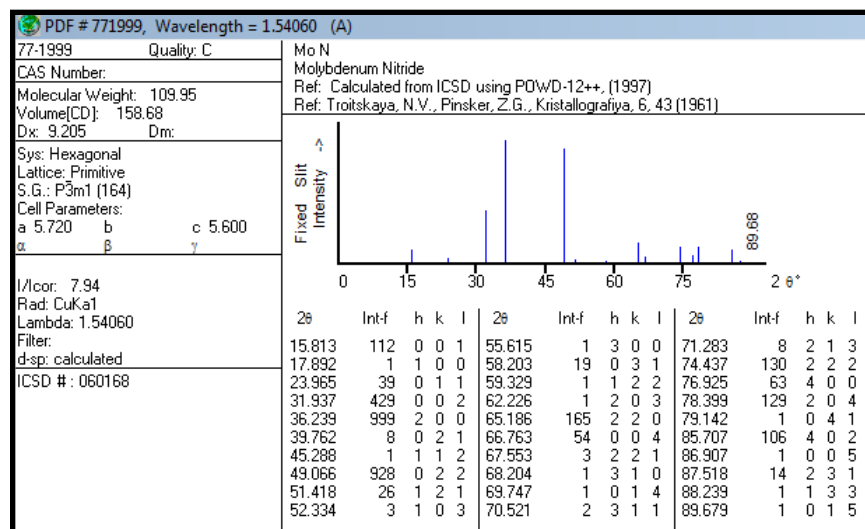


Figura A.11: Difractograma del Nitruro de Molibdeno, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #77-1999

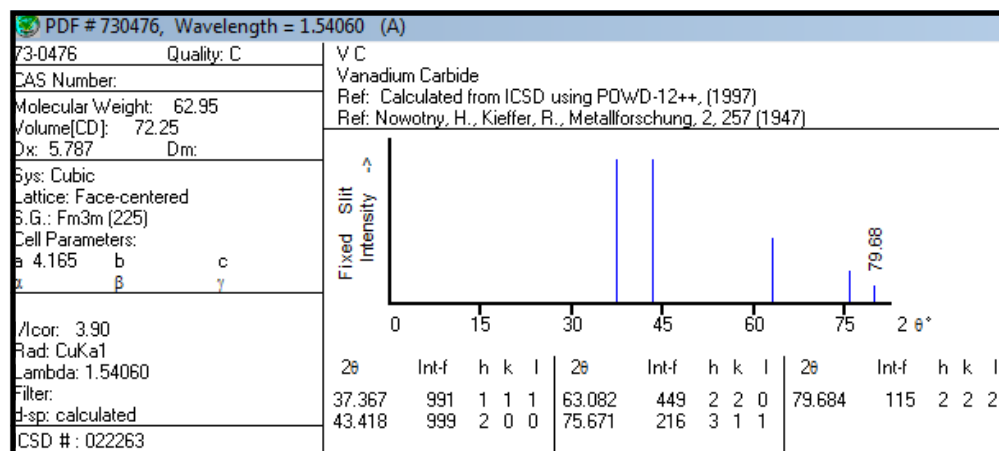


Figura A.12: Difractograma del Carburo de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #73-0476

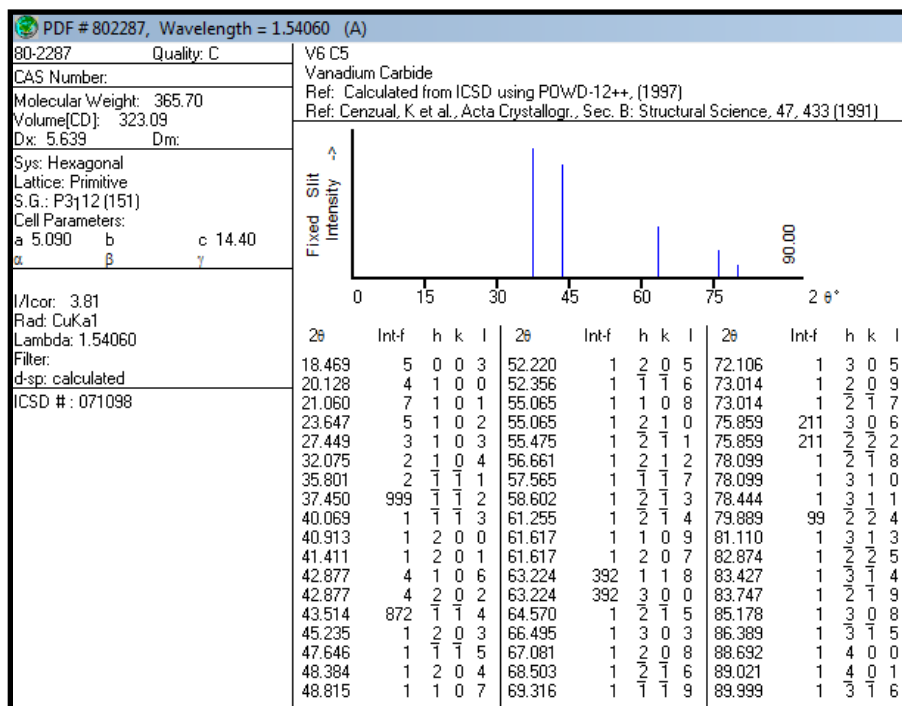


Figura A.12: Difractograma del Carburo de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #80-2287

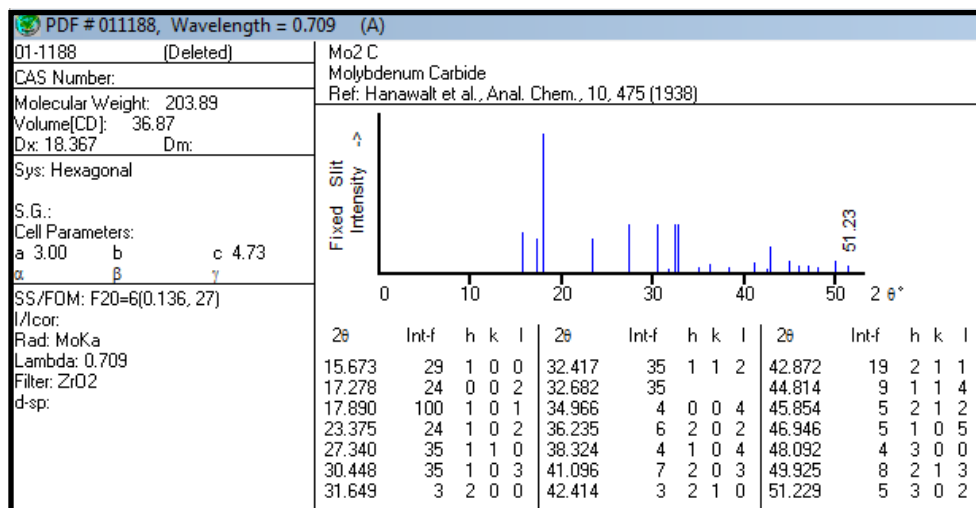


Figura A.13: Difractograma del Carburo de Molibdeno, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #01-1188

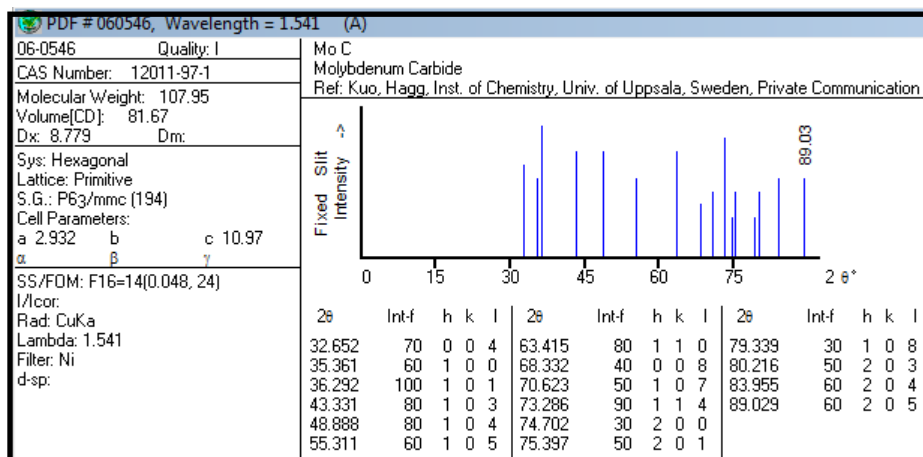


Figura A.14: Difractograma del Carburo de Molibdeno, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #06-0546

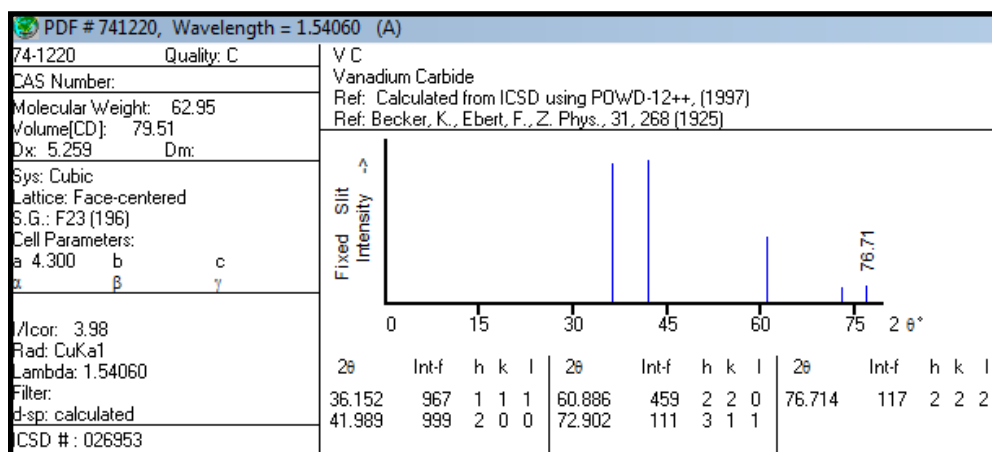


Figura A.15: Difractograma del Carburo de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #74-1220

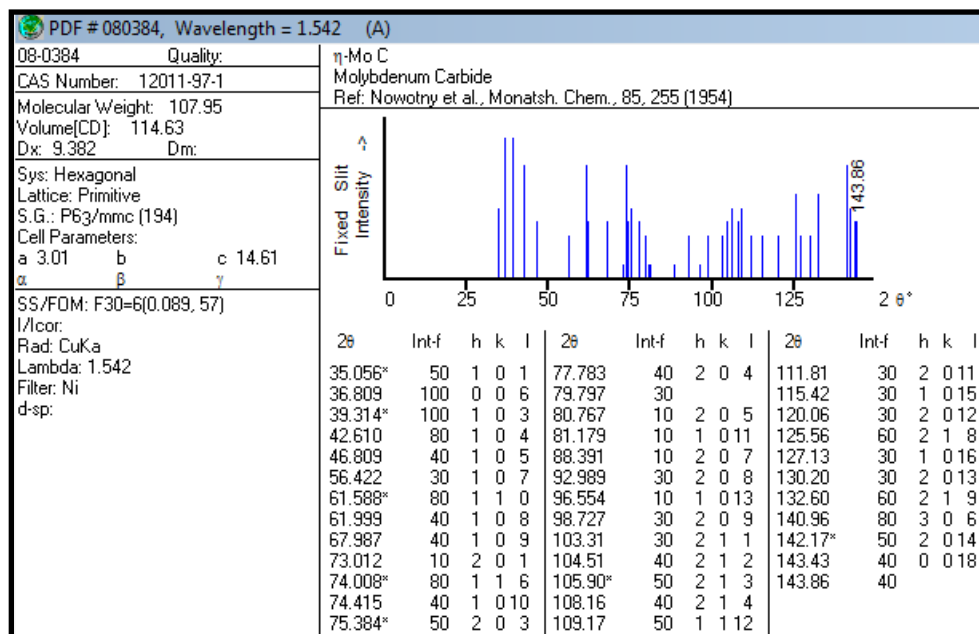


Figura A.16: Difractograma del Carburo de Molibdeno, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #08-0384

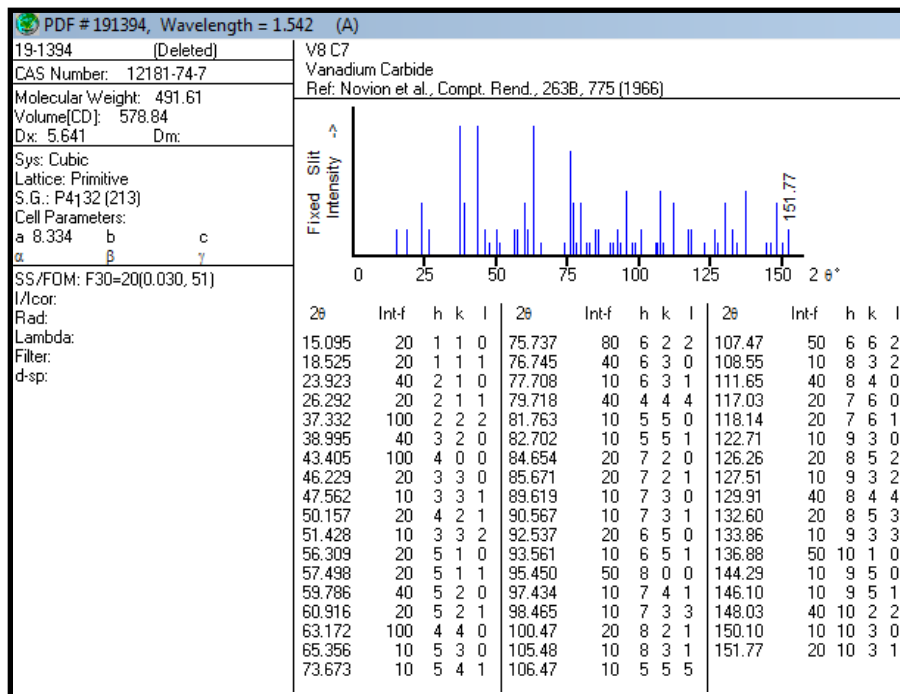


Figura A.17: Difractograma del Carburo de Vanadio, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #19-1394

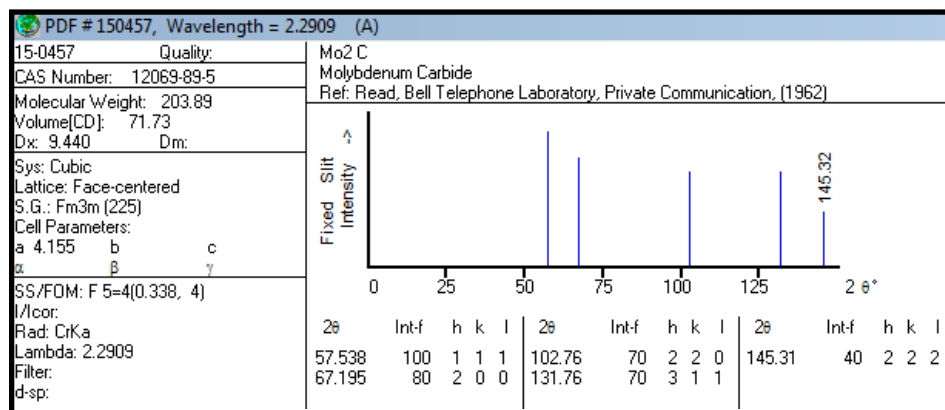


Figura A.18: Difractograma del Carburo de Molibdeno, reportado por el programa PCPDFWIN en la tarjeta #15-0457

Apéndice II: Redes de Bravais

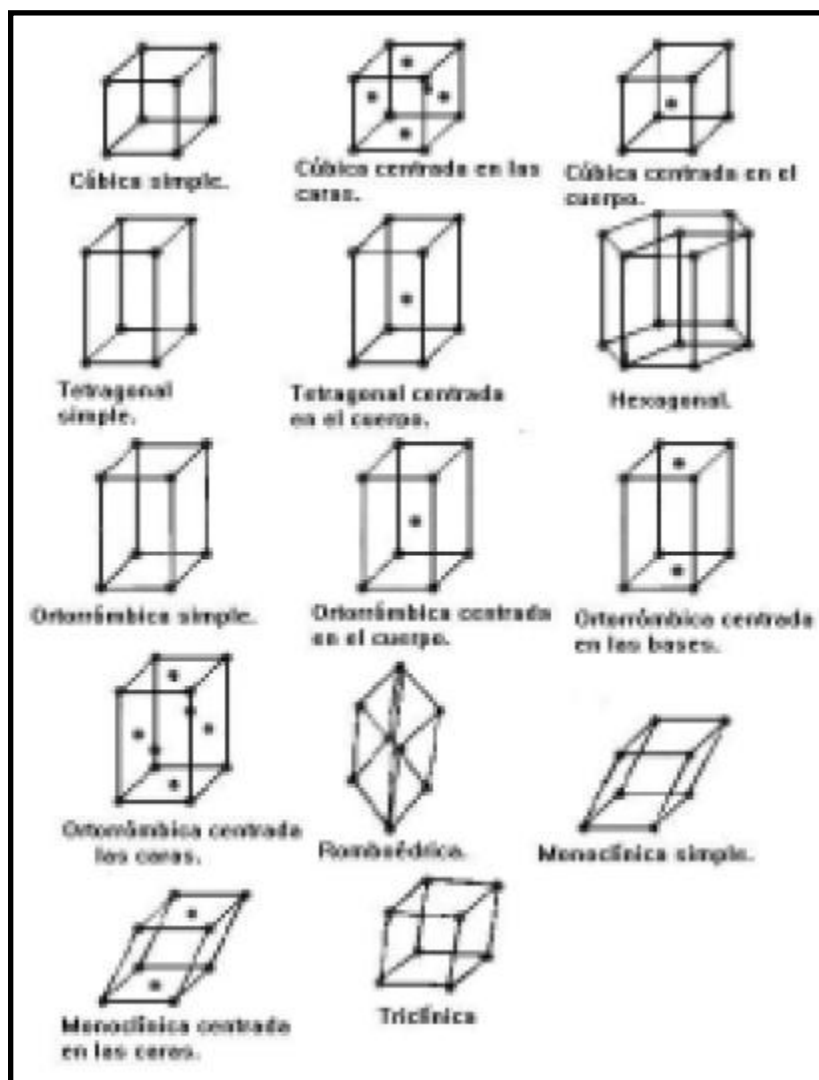


Figura A.19. Estructuras cristalinas conocidas como redes de Bravais

Apéndice III: Cálculos Tipo

1.- Determinación de la cantidad de sal a ser disuelta

Se determinó la cantidad de sal a ser disuelta para la preparación de 1Lt de solución a 0,02M, para la impregnación de 4gr de soporte, para cada relación molar empleada.

- En el caso de la relación V:Mo 1:1 (12%V-12%Mo)

$$\text{Masa de Vanadio} = \text{Gramos de soporte} \times \text{porcentaje de metal}$$

$$\text{Masa de Vanadio} = 4\text{gr} \times 0,12 = 0,48\text{gr V}$$

$$\text{Moles de Vanadio} = \text{Gramos de V} \times \text{Peso molecular del Vanadio}$$

$$\text{Moles de Vanadio} = \frac{0,48\text{gr V}}{51\text{gr/mol}} = 0,00942\text{mol V}$$

$$\text{Volumen de Vanadio} = \frac{\text{Moles de V}}{\text{Molaridad}}$$

$$\text{Volumen de Vanadio} = \frac{0,00942\text{mol}}{0,02\text{M}} = 0,471\text{ml} = 471\text{ml de solución}$$

2.-Determinación del porcentaje de Carbono y Nitrógeno teórico presente en el catalizador

Este cálculo se realizó en base a la formación de los carburos y nitruros simples de vanadio y/o molibdeno, para cada relación molar empleada.

- En el caso de la relación V:Mo 1:1 (12%V-12%Mo) y el Carburo de vanadio-Molibdeno (VC,MoC)

$$\text{Moles de Carbono} = \text{Moles de Vanadio}$$

$$0,00942 \text{ molC} = 0,00942 \text{ molV}$$

$$\text{Moles de Carbono} = \text{Moles de Molibdeno}$$

$$0,0050031 \text{ molC} = 0,0050031 \text{ molMo}$$

$$\text{Moles de Carbono Totales}$$

$$= \text{Moles de Carbono en el carburo de Molibdeno}$$

$$+ \text{Moles de Carbono en el Carburo de Vanadio}$$

$$\text{Moles de Carbono Totales} = 0,0050031n\text{C} + 0,00942n\text{C} = 0,014n\text{C}$$

$$\text{Masa de Carbono Total} = \frac{\text{Moles Totales de Carbono}}{\text{Peso molecular del Carbono}}$$

$$\text{Masa de Carbono Total} = \frac{0,014\text{molC}}{12\text{gr/mol}} = 0,168\text{grC}$$

$$\text{Masa de Carbono Total} = \frac{\text{Moles de carbono totales}}{\text{Gramos de soporte}}$$

$$\text{Porcentaje teórico de Carbono} = \frac{0,168\text{grC}}{4\text{gr soporte}} \times 100\% = 4,2\%\text{C}$$