

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO, DE NITRUROS DE NÍQUEL Y VANADIO.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Gómez P., Luisana C.
Para optar al Título
De Ingeniero Químico.

Caracas, 2011

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO, DE NITRUROS DE NÍQUEL Y VANADIO.

Tutor Académico: MSc. Pfaff Carolina

Tutor Académico: Ing. González Douglas

Tutor Industrial: Dr. Brito Joaquín

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Gómez P., Luisana C.
Para optar al Título
De Ingeniero Químico.

Caracas, 2011

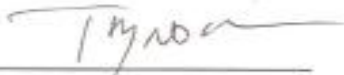
Caracas, 7 de Noviembre de 2011

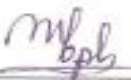
Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller **Luisana C. Gómez P.**, titulado:

"OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO DE NITRUROS DE NÍQUEL Y VANADIO"

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


Prof. Francisco Yáñez
Jurado


Prof. Trino Romero
Jurado


Prof. Carolina Pfaff
Tutora


Prof. Douglas González
Tutor


Dr. Joaquín Brito
Tutor Industrial

AGRADECIMIENTOS

A DIOS fuente infinita de luz y sabiduría, a la Virgen Santísima por su amparo e intersección.

A la Universidad Central de Venezuela, no sólo por la formación académica que me ha brindado, sino también por todas las lecciones de vida y momentos inolvidables que viví en ella.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas por recibirme y permitirme realizar este trabajo dejándome gran aprendizaje.

A mis tutores académicos Carolina Pfaff y Douglas Gonzales, por brindarme la oportunidad de formar parte de este gran proyecto, por su seguimiento, asesoría y apoyo.

A mi tutor industrial Dr. Joaquín Brito por sus valiosas asesorías y apoyo.

A mis padres Fanny y Antonio, pilares fundamentales de mi vida, de lo que soy, son el más grande de los apoyos en toda mi carrera los AMO. Mamá tu compañía, sabias palabras y consejos en los momentos más oportunos cuando en realidad lo que se quiere es caer. A mi hermano Horacio, por brindarme tanto ánimo, apoyo y siempre pendiente de mí te AMO. A todos mis primos y primas siempre con sus palabras de entusiasmo, en especial a Lilibeth, Lisbeth y Enguimar por las carreras que hicieron conmigo y mi trabajo, los adoro.

A mis abuelos, ejemplos de Humildad, Sabiduría y Amor, tíos y tías por sus afectos de cariños, apoyo, valiosos consejos y palabras de alientos. A toda mi familia, por nunca perder la confianza que una vez depositaron en mí.

A Edgard Silva, por formar parte de mi vida, por estar en los mejores momentos, siendo incluso uno de ellos, y ser mi compañero aún en lo más difícil, te AMO. A sus padres y familia, desde que los conocí recibí gran apoyo incondicional.

A mis guías espirituales siempre me recalcaron que para DIOS no hay nada imposible, Ana, Pilar, Marisa, Riquilda, Melva, José Luis, Luis Contreras.

A mi gran amiga Emily y sus padres Maryori y Pablo, por su acogida, compañía, asesoría y apoyo.

A mi amigo y hermano Alan, por todas sus ayudas y consejos oportunos. Gracias!

A mis amigas y amigos, Marielci, Maria Gabriela, Sayith, Franca, Maholy, Betty, Mayerlyn, Saul, Yaquelin, Cesar(wachu), Lessa, Mario, Luis Fuentes, Niria, Aura, David, Gadbriel, Geovanny, Manuel, Ramón, Marcos, Claudio, Moises (disculpen aquellos que no recuerdo en este momento saben quienes son), por formar parte de cada una de las emociones que estuvieron presentes en los salones de clase y fuera de ellos, momentos de alegrías, risas, rabias y hasta lágrimas, a todos los quiero mucho.

A mis compañeros del IVIC, Yraida Díaz, Franklin, Yanet, Raquel, a mi camarada José Antonio, Eberth, Kimberly, Zuleima, Andrea, por los gratos momentos de compartir, celebraciones, asesoría y colaboración, mis grandes afectos.

Simplemente Gracias.

Gómez P. Luisana C.

OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS Y DE EVALUACIÓN CATALÍTICA EN RECCIONES DE HIDROTRATAMIENTO, DE NITRUROS DE NIQUEL Y VANADIO.

Tutores Académicos: Prof. Carolina Pfaff, Prof. Douglas González. Tutor
Industrial: Dr. Joaquín Brito. Tesis. Caracas, U.C.V
Facultad de ingeniería Escuela de Ingeniería Química. Año 2011, 81 p.

Palabras Claves: catalizadores, nitruros, hidrodesulfuración, vanadio, níquel, tiofeno.

Resumen: los nitruros de metales de transición han sido un tema de amplio estudio en el área de la catálisis heterogénea, ya que estos materiales demuestran a menudo ventajas catalíticas en procesos de hidrotreatmento, específicamente en la hidrodesulfuración. Es por esto que se sintetizaron catalizadores másicos de nitruro de níquel y vanadio utilizando el método de RTP empleando N_2 y NH_3 como gases de síntesis. Los precursores fueron formados a partir de las sales metavanadato de amonio (NH_4VO_3) y sulfato de níquel ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) con (HMTA) y carbonato de guanidina ($(C(NH_2)_3)_2CO_3$), como agente acomplejante. Para la síntesis se variaron condiciones de temperatura, y se dejaron condiciones fijas como el tiempo de reacción, tasa de calentamiento y flujo de los gases. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por medio de las técnicas de análisis Termogravimétrico (ATG), análisis elemental (AE), Difracción de Rayos X (DRX), Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y Área Superficial (método de BET). Con en el análisis Termogravimétrico se determinó la temperatura óptima de síntesis para los nitruros, siendo en la cual se forma el óxido del metal. Los resultados de DRX mostraron presencia de fases monometálicas tales como Ni_3N , NiO , Ni_3S_2 , VN, V_2O_5 . Los complejos HMTA y carbonato de guanidina proporcionaron mayor cantidad de nitrógeno en los sólidos. Se evidenció la presencia de nitrógeno en los catalizadores nitrurados en el análisis elemental, demostrando la formación de las fases de nitruros. El nitruro bimetálico con el complejo HMTA arrojó mejores resultados en el proceso de conversión del tiofeno, logrando una cercana a 90%. Se determinó que el pretratamiento de los catalizadores con sulfuro es eficiente, pues mejora la actividad de los catalizadores. Los nitruros que presentaron actividad catalítica se desactivaron rápidamente, por lo que se recomienda soportarlos.

TABLA DE CONTENIDO

LISTADO DE TABLAS.....	x
LISTADO DE FIGURAS.....	xi
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I:.....	3
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS.....	3
1.1. Planteamiento del Problema	3
1.2. Objetivos:	5
1.2.1. Objetivo General:.....	5
1.2.2. Objetivos Específicos:	5
CAPÍTULO II:	7
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	7
2.1 Antecedentes	7
MARCO TEÓRICO.....	12
2.2 Generalidades de la catálisis.....	12
2.3 Nitruros de los metales de transición	13
2.4 Métodos de síntesis de los nitruros metálicos.....	17
2.4.1 Métodos de reacción a temperatura programada.....	19
2.5 Níquel y sus compuestos.....	19
2.6 Vanadio y sus compuestos	20
2.7 Sales precursoras metálicas y complejos orgánicos	20
2.7.1 Metavanadato de amonio.....	21
2.7.2 Sulfato de níquel.....	21

2.7.3 Hexametilentetramina	21
2.7.4 Carbonato de guanidina	22
2.8 Hidrotratamiento	23
2.8.1 Hidrodesulfuración (HDS).....	24
2.8.2 Pre tratamientos para catalizadores de HDS	25
2.9 Técnicas de caracterización de los catalizadores	26
2.9.1 Análisis químico elemental (AE):.....	26
2.9.2 Infrarrojo por transformada de fourier (FTIR)	27
2.9.3 Análisis termogravimétrico (ATG)	27
2.9.4 Difracción de rayos X (DRX)	28
2.9.5 Área específica Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).	29
CAPÍTULO III	30
MARCO METODOLÓGICO	30
3.1 Preparación de los precursores: sales metálicas y complejos orgánicos....	30
3.1.1 Síntesis de los precursores.....	30
3.1.2 Caracterización de los sólidos precursores	31
3.2 Preparación de los nitruros de níquel y vanadio.....	33
3.2.1 Síntesis de los de nitruros metálicos	33
3.2.2 Caracterización de los nitruros metálicos	34
3.3 Evaluación catalítica en hidrodesulfuración	35
3.3.1Caracterización de los catalizadores evaluados.....	37
CAPITULO IV.....	38
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	38
4.1 Precursores monometálicos y bimetálicos de níquel vanadio	38

4.1.1 Análisis químico elemental (AE):.....	38
4.1.2 Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	39
4.1.3 Análisis termogravimétrico de los precursores (ATG)	43
4.2 Nitruros de níquel y de vanadio.....	46
4.2.1 Difracción de rayos X.....	46
4.2.1 Análisis elemental (AE)	54
4.3 Evaluación catalítica en HDS de los nitruros.....	61
CONCLUSIONES.....	69
RECOMENDACIONES.....	71
APÉNDICE.....	75

LISTADO DE TABLAS

Tabla N° 1: Metodologías de síntesis de nitruros de metales de transición.....	18
Tabla N° 2: Código de los precursores de los complejos metal-orgánico.....	31
Tabla N° 3: Composición elemental de los precursores bimetalicos.....	38
Tabla N° 4: Fórmula molecular estimada de los precursores bimetalicos.....	39
Tabla N° 5: Composición elemental del nitruro de níquel (N-Ni).....	55
Tabla N° 6: Composición elemental del nitruro de níquel con HMTA (N-NiH)	56
Tabla N° 7: Composición elemental del nitruro de níquel con CG(N-VCG).....	57
Tabla N° 8: Composición elemental del nitruro de vanadio (N-V).....	57
Tabla N° 9: Composición elemental del nitruro de vanadio con CG.	58
Tabla N° 10: Composición elemental del nitruro níquel- vanadio	59
Tabla N° 11: Composición elemental del nitruro níquel- vanadio con HMTA.....	60
Tabla N 12: Composición elemental del nitruro níquel- vanadio con CG.....	61
Tabla N° 13. Composición elemental de los catalizadores antes y después de HDS	68
Tabla N° 14. Composición elemental de los precursores y la fórmula molecular estimada.....	75

LISTADO DE FIGURAS

Figura N°1. Compuestos binarios de nitrógeno y la ubicación en el sistema periódico (Othmer, 1966).	14
Figura N°2. Estructuras cristalinas de los nitruros de metal de transición del grupo 4-6 (Oyama, 1996).	16
Figura N°3: Puntos de fusión de los metales puros (a) y de sus respectivos nitruros (b) (Oyama, 1996).	16
Figura N°4: Estructura del metavanadato de amonio	21
Figura N°5. Estructura de la hexametilentetramina (HMTA)	22
Figura N° 6. Estructura del carbonato de guanidina.....	23
Figura N°7. Caminos de reacción propuestos para la HDS (Topsoe, Clausen y Massoth, 1996).	25
Figura N° 8. Difracción de rayos X producida por un cristal (Skoog, 1994)	28
Figura N°9. Sistema utilizado para la nitruración de los precursores por el método de Reacción a Temperatura Programada.	34
Figura N°10. Sistema utilizado para el método de evaluación catalítica en HDS	36
Figura N°11. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor bimetalico sin acomplejante (p-NiV).	40
Figura N°13. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de A) precursor bimetalico níquel vanadio con CG, B) carbonato de guanidina (CG).	42
Figura N°14. Termograma de A) precursor bimetalico (p-NiV) en atmosfera inerte, B) Termograma diferencial.	43
Figura N°15. Termograma de A) precursor bimetalico con el complejo HMTA (pHMTA-NiV) en atmosfera inerte, B) Termograma diferencial	45
Figura N°16. Termograma A) precursor bimetalico con el complejo HMTA (PCG-NiV) en atmosfera inerte, B)Termograma diferencial.	45
Figura N°17. Difractogramas del precursor y nitruros de la sal del sulfato de níquel.....	47

Figura N°18. Difractograma del sólido precursor de la sal del sulfato de níquel con HMTA	48
Figura N°19. Difractograma del sólido precursor de la sal del sulfato de níquel con CG	49
Figura N°20. Difractograma del sólido precursor de la sal vanadato de amonio	50
Figura N°21. Difractograma de la sal de vanadio con el complejo carbonato de guanidina.	51
Figura N°22. Difractograma del precursor y nitruros de níquel y vanadio	52
Figura N°23. Difractograma del precursor y los nitruros de níquel y de vanadio con HMTA	53
Figura N°24. Difractograma del precursor y los nitruros de níquel y de vanadio con CG.....	54
Figura N°25. Conversión de tiofeno en función del tiempo para el nitruro de níquel bajo el efecto del pre-tratamiento.....	62
Figura N°26. Conversión de tiofeno en función del tiempo para el nitruro de níquel con el complejo HMTA bajo el efecto del pre-tratamiento	63
Figura N°27. Conversión de tiofeno en función del tiempo para el nitruro de vanadio bajo el efecto del pre-tratamiento	64
Figura N°28. Conversión de tiofeno en función del tiempo para el nitruro de níquel vanadio bajo el efecto del pre-tratamiento	65
Figura N°29. Conversión de tiofeno en función del tiempo para el nitruro de níquel vanadio con HMTA bajo el efecto del pre-tratamiento	66
Figura N°30. Difractograma del catalizador de la sal del sulfato de níquel después de HDS.....	67
Figura N°31. Difractograma de los catalizadores bimetalico con HMTA después de HDS.....	67
Figura N°32. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de los precursores sin acomplejante (P-Ni), (P-V).....	76

Figura N°33. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de los precursores de con hexametilentetramina (pHTA-Ni), (pHTA-V).....	76
Figura N°34. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de los precursores de con carbonato de guanidina (pCG-Ni), (pCG-V).	77
Figura N°35. Termograma A) Termograma diferencial B) del precursor metal-orgánico mometálico de vanadio-hexametilentetramina.....	78
Figura N°36. Termograma A) Termograma diferencial B) del precursor metal-orgánico mometálico de níquel con hexametilentetramina	78
Figura N°37. Termograma A) Termograma diferencial B) del precursor metal-orgánico de mometálico de níquel con CG bajo atmosfera inerte	79
Figura N°38. Termograma A) Termograma diferencial B) del precursor metal-orgánicomometálico de vanadio con CG bajo atmosfera inerte.....	79

INTRODUCCIÓN

Hoy en día las emisiones de gases contaminantes proveniente de los combustibles, como la gasolina de automotores, son los que determinan la calidad del aire urbano. Los estándares sobre calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógenos (NO_x), monóxido de carbono (CO), material particulado, entre otros.

Por esta razón son muchas las legislaciones creadas y modificadas que establecen los límites máximos de agentes tóxicos permitidos en los combustibles. Las exigencias de esas regulaciones ha aumentado drásticamente en los últimos años, en especial las correspondientes a los países compradores de combustibles venezolanos.

Al mismo tiempo, cabe destacar que en la actualidad las reservas de crudos venezolanos existentes reportan concentraciones considerables de estos contaminantes, así como los metales pesados de níquel (Ni) y vanadio (V), por lo que han obligado a la industria petrolera nacional a modificar los procesos de producción de los derivados del petróleo.

En ese sentido, dentro de las operaciones de manufactura de combustibles, como es la refinación, actualmente se emplea los procesos de hidrotratamiento, siendo el de mayor relevancia la hidrodeshidrosulfuración (HDS), donde ocurre la remoción de compuestos sulfurados de las corrientes del crudo, con el objeto de minimizar ó eliminar las emisiones de azufre que causan daño al medio ambiente.

Un tema fundamental en el proceso hidrodeshidrosulfuración es el catalizador ya que del mismo depende la eficiencia de la reacción, es por ello que la selección y el mejoramiento de sus propiedades fisicoquímicas harían posible una mejor remoción de compuestos sulfurados. Por esta razón es importante realizar estudios que permitan obtener catalizadores que resistan las condiciones de operación requeridas, con altos rangos de actividad, selectividad y rendimiento

en el proceso de HDS, permitiendo la obtención de combustibles más limpios y de mayor calidad, lo que se traduce al cumplimiento de las especificaciones del producto terminado.

Por lo antes mencionado el presente trabajo propone la optimizar los parámetros de síntesis y evaluación catalítica en reacciones de hidrodesulfuración usando tiofeno como molécula modelo, de nitruros de níquel, vanadio y níquel-vanadio, empleando para su caracterización fisicoquímica las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Químico Elemental (AE) y Área Superficial (BET).

CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

Planteamiento del Problema

En la actualidad, las reservas de crudos pesados y extrapesados en Venezuela se han incrementado enormemente y estos generalmente contienen concentraciones significativas de compuestos indeseables con gran cantidad de impurezas como lo son compuestos sulfurados, nitrogenados y organometálicos, trayendo como consecuencia corrosión en líneas y unidades de proceso, desactivación o envenenamiento de los catalizadores de los procesos de conversión media, así como también productos y subproductos con altas emisiones contaminantes.

Además de los compuestos indeseables, en el crudo están presentes los heteroátomos de azufre y nitrógeno un tipo de impureza difícil de remover, ya que la mezcla de sus óxidos y sulfuro de hidrógeno con moléculas de agua presentes de igual forma en el crudo dan lugar a la formación de ácidos como el sulfúrico, altamente corrosivos y causante de problemas operacionales en los procesos de refinación.

Debido a lo descrito anteriormente, y sumado las regulaciones ambientales cada vez más estrictas, se hace necesario la remoción de estos contaminantes, es por ello que se emplea el proceso de hidrotratamiento donde se lleva a cabo una serie de reacciones químicas clasificadas de acuerdo al heteroátomo a eliminar bien sea S, N, O, ó metales como Ni, V, entre otros. Estos procesos básicamente consisten en poner la alimentación del crudo en contacto con una corriente de hidrógeno y con el catalizador adecuado para obtener hidrocarburos desulfurados. Dicho catalizador puede ser de diversas formas y estructuras, siendo algunos de ellos, los nitruros de metales de transición como el vanadio (metal presente en los yacimientos del petróleo) y el níquel (metal empleado

actualmente en catalizadores comerciales). Hoy en día se preparan los sólidos a temperaturas cercanas a los 900 °C, causando gastos energéticos, es por ello que se desea: Sintetizar y Caracterizar nitruros de níquel y vanadio por el método de Reducción a Temperatura Programada (TPR) para ser aplicados en la reacciones de Hidrotratamiento, optimizando su síntesis y evaluación.

1.2. Objetivos:

1.2.1. Objetivo General:

Optimizar las condiciones de Síntesis y de Evaluación Catalítica en hidrotratamiento, de nitruros de níquel y vanadio a partir de complejos metal-orgánicos por el método de Reacción a Temperatura Programada.

1.2.2. Objetivos Específicos:

- ❖ Sintetizar complejos metal-orgánicos a partir de sales inorgánicas de vanadio ($(\text{NH}_4)\text{VO}_3$) y níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con complejos orgánicos diversos, hexametilentetramina ($\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$) y carbonato de guanidina ($\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2\text{CO}_3$).
- ❖ Caracterizar Fisicoquímicamente los complejos formados por Análisis Químico Elemental (AE), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Termogravimetría (ATG).
- ❖ Sintetizar nitruros de níquel y vanadio a partir de los complejos metal-orgánicos formados, por el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP), empleando diversos gases de reacción (NH_3 y N_2), optimizando las condiciones de síntesis.
- ❖ Caracterizar Físico-Químicamente los nitruros obtenidos por Análisis Químico Elemental (AE), Difracción de Rayos X y Área Superficial (BET).

- ❖ Evaluar el comportamiento catalítico en hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno de los nitruros obtenidos, optimizando las condiciones a evaluar (pre-tratamiento).
- ❖ Caracterizar Físico-Químicamente los sólidos post-evaluación catalíticas por Análisis Químico Elemental (AE) y Difracción de Rayos X (DRX).

CAPÍTULO II: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

2.1 Antecedentes

Pavel Afanasiev et. al. (2011). Realizaron estudios sobre la actividad en HDS y HDN de los nitruros binarios de (Ni, Co) Mo. Los complejos precursores fueron preparados por mezcla de soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y HMTA con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se empleó el método de descomposición térmica para obtener los nitruros, donde se colocó aproximadamente 1 g del precursor dentro de un reactor de cuarzo y se sometió a un calentamiento lineal con una corriente de nitrógeno, con rangos de temperaturas entre 500-800°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Los nitruros obtenidos resultaron ser materiales dispersos y pirofóricos por lo que se sometieron a una oxidación parcial, en condiciones suaves con un flujo de 1% O_2/Ar por 3h. La actividad catalítica fue evaluada en HDS de tiofeno y en HDN de quinolina bajo tres condiciones, el nitruro directamente en el reactor catalítico, la pre-sulfuración del nitruro con sulfuro de hidrógeno y la suave oxidación en aire seguido por la sulfuración. En HDN los nitruros bimetalicos puros, reflejaron ser catalizadores muy activos en la ausencia de azufre y mostraron un efecto de sinergia importante entre el Ni o Co y el Mo; pero no se observó sinergia en HDS de tiofeno, las áreas específicas de la superficie de nitruros binarios fueron similar a las de MoS_2 sin soporte. Los compuestos fueron caracterizados por Microscopia de Transmisión, Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), y estos estudios mostraron la formación de una superficie de MoS_2 que ocurre durante la reacción de HDS o en la sulfuración con H_2S . De igual forma se pudo ver que para el nitruro monometálico Mo_2N la fase activa es siempre MoS_2 que se forma en la superficie de las partículas de nitruro, tanto para HDS de tiofeno y HDN de quinolina. En el caso de los bimetalicos contenían

partículas de nitruro recubiertas con capas de MoS_2 y partículas de sulfuro del metal en la capa sub-superficial. La pre-sulfuración de nitruros con la mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ resultó una disminución drástica de la superficie específica (S_{sp}) y una muy baja actividad en HDS. La suave sulfuración con tiofeno bajo condiciones de reacción llevo a una superficie específica alta y a una alta actividad en HDS por unidad de masa.

Giordano et. al. (2009). Presentaron su estudio sobre la síntesis de nanopartículas de VN, NbN, GaN, Mo_2N , W_2N , CrN, NbC (N), TiC (N), WC, Mo_2C , y nanopartículas Cr_3C_2 utilizando urea como fuente de nitrógeno y carbono. Los precursores sintetizados se caracterizaron por DRX, Microscopia (MEB), Área superficial (BET) y análisis químico elemental (AE). Demostrándose en el análisis elemental que a una mayor relación de urea con el metal se obtiene porcentajes másicos altos de nitrógeno, lo que facilitó la formación de nitruros.

Pfaff et. al. (2009). Sintetizó y caracterizó carburos y/o nitruros másicos de vanadio para ser evaluados en la hidrodeshulfuración (HDS) de tiofeno. Los sólidos se prepararon a partir de soluciones acuosas de las sales metavanadato de amonio (NH_4VO_3), acetilacetato de vanadilo ($\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) y sulfato de vanadilo (VOSO_4), y una solución acuosa de hexametilentetramina (HMTA) que luego se sometieron a una descomposición térmica. Luego la síntesis de los catalizadores se realizó con las siguientes condiciones, un flujo constante de 100 mL/min de N_2 , H_2 o Ar, a dos velocidades de calentamiento a 2°C min^{-1} y $10^\circ\text{C min}^{-1}$, se colocó una muestra de 2 g aproximadamente en un reactor de cuarzo, el cual se colocó dentro de un horno, al alcanzar la temperatura final determinada por análisis termogravimétrico, esta se mantuvo durante 2 horas. Los catalizadores obtenidos a partir del precursor de metavanadato de amonio resultaron inestables en las condiciones de reacción. El N_2 no actúa como agente

nitridante ya que la composición elemental de los catalizadores sintetizados bajo N_2 , H_2 y Ar es similar, además el efecto reductor del H_2 no favorece la formación de sólidos con mejores propiedades catalíticas. La menor tasa de calentamiento permite obtener sólidos con mayor superficie específica y menor actividad. La pasivación aumenta la conversión desde 7,56 hasta 32,01% lo que indica que la capa protectora ayuda a la estabilidad del sólido y de las fases activas. Los sólidos sintetizados poseen capacidad catalítica para reacciones de hidrogenación parcial o total de las moléculas presentes en el sistema. Se obtuvo que el VN se desempeña mejor trabajando a presión atmosférica que a altas presiones exhibiendo una conversión 30 veces mayor para HDS a baja presión.

Arenas et. al. (2008). Sintetizaron nitruro de vanadio (VN) mediante la reducción carbotérmica de mezclas de vanadato de amonio, óxido de vanadio y carbón activado en atmósfera de nitrógeno (N_2), la mezcla precursora de los reactivos inicialmente se realizó en seco a una temperatura de 1100°C , un tiempo de 60min, velocidad de flujo de nitrógeno de 480 ml/min y una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, debido a que este método no arrojó fase nitrurada de vanadio según el análisis de difracción, se modificó el procedimiento realizando el mezclado con agua desionizada a 70°C , durante 15 min con agitación constante, posteriormente el material fue tratado a 1000°C y a 1100°C durante 30, 60 y 120 min; se identificó formación de nitruros de vanadio y otros compuestos asociados. En cambio el proveniente del mezclado en seco, presentó mayor presencia de óxidos de vanadio. Seguidamente para estudiar la morfología de los nitruros formados se realizó la caracterización por MEB, el material sintetizado por 30 min mostró partículas alargadas, mientras que a 60 y 120 min, el diámetro equivalente fue mayor y justamente las partículas sintetizadas a 120 min por tener más tiempo de tratamiento se le atribuye una

fusión incipiente entre las partículas y la re-oxidación, las partículas tienden a unirse entre ellas.

Lumbreras et. al. (2007). Publicó su investigación sobre la preparación de dos carburos y un nitruro de vanadio evaluando sus propiedades anfóteras y su capacidad de eliminación de azufre mediante la hidrodeshulfuración de tiofeno y de un gasóleo pesado de vacío. Los carburos de vanadio se prepararon usando dos flujo de gas de carburización (660 mL/min y 8 mL/min) y el nitruro de vanadio usando 660 mL/min de NH_3 . En el proceso de hidrodeshulfuración del tiofeno, el VN alcanzó un 44% en la conversión de tiofeno desactivándose después de 180 min de reacción y en la eliminación de azufre logro obtener 37%.

Betancourt et. al. (2004). Realizó la comparación de nitruros de vanadio y carburos de vanadio para ser evaluados en los procesos de hidrotratamiento. Los sólidos fueron sintetizados por la reacción de temperatura programada. Se empleó la sal metavanadato de amonio $\text{NH}_4 (\text{VO}_3)$, como fuente del metal vanadio, y como gas de síntesis amoniacal (NH_3) para el nitruro y para el carburo metano (CH_4). De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, no se identificó fases puras, sino la formación de óxidos de vanadio (V_2O_3) después del proceso de nitruración y carburación. En el proceso de hidrotratamiento el nitruro de vanadio arrojó conversiones bajas.

Nagai et. al. (2001). Realizó su estudio en la caracterización de nitruros de cobalto-molibdeno para ser evaluados en HDS del tiofeno, los precursores se prepararon utilizando una mezcla de solución acuosa de nitrato de cobalto $(\text{CoNO}_3)_2$, heptamolibdato de amonio y óxido de molibdeno (MoO_3), se secaron a 373 K y calcinó a 773 K durante 7 h en el aire seco. Una muestra (0,2 g) de los precursores se colocó en un micro reactor de cuarzo de 10 mm de diámetro, por

el método de reacción a temperatura programada se llegó a las temperaturas finales de 773, 823, 923, 973, 1023 y 1073 K, a razón de 0,0167 s/K con 49,6 mol/s de amoníaco. Estos catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X y Área Superficial (BET). Determinándose la temperatura de 973K como temperatura óptima de operación para la formación de nitruros de los metales y a medida que aumentaba se daba mayor formación de nitruros de cobalto molibdeno con menor área superficial; por otro lado a temperaturas inferiores se formaron óxidos de los metales. Por consiguiente, en la evaluación catalítica de estos sólidos el de 773 K, obtuvo mayor actividad catalítica pero fue disminuyendo en el tiempo, mientras que el de 973K se mantuvo en el tiempo.

MARCO TEÓRICO

2.2 Generalidades de la catálisis

La catálisis se lleva a cabo en los procesos químicos en donde las velocidades de reacción dependen de una sustancia química denominada catalizador, este puede hacer que la reacción sea rápida o lenta sin alterar los productos finales. Por lo general, el catalizador no sufre ningún cambio, permanece inalterado al concluir la reacción (Perry, 2001). La catálisis hoy en día es una tecnología muy usada, casi el 90% de todos los químicos y materiales son producidos empleando catalizadores en un estado u otro.

El catalizador con alta eficiencia reúne ciertas propiedades como son:

La actividad, que es el aumento de la velocidad de la reacción o la capacidad de generar más cantidad de productos por unidad de catalizador en corto tiempo. La selectividad, favorece el rendimiento del producto de interés y disminuye la formación de especies secundarias. La estabilidad térmica, es la propiedad que mantiene las cualidades del catalizador, en especial la actividad y la selectividad en el tiempo; la estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador.

Los catalizadores sólidos de composición altamente compleja, generalmente son descritos en forma de tres componentes elementales: Fase activa, promotor y soporte. El primero es el responsable de realizar la actividad catalítica, es decir, de la conversión de los reactantes. El segundo es agente que cuando es agregado en pequeñas cantidades, da lugar a efectos deseables en actividad, selectividad y/o estabilidad. El tercero debe presentar una alta área superficial para una mejor distribución del componente activo (James, 1992).

Los catalizadores se clasifican de acuerdo a la composición, los soportados que son aquellos sólidos de alta área superficial, con la cual se obtienen mejor dispersión de la fase activa y los en másticos o no soportados, que están constituido exclusivamente por sustancias puras, pueden ser monometálicos o bimetálicos, estos últimos se diseñan esencialmente para seguir el efecto de sinergia existente entre los dos metales sin tomar en cuenta la interacción ofrecida en el soporte.

2.3 Nitruros de los metales de transición

El nitrógeno al interactuar con los metales de transición, principalmente con los elementos de los grupos 4, 5 y 6 de la tabla periódica, produce una clase de materiales conocidos como nitruros metálicos; estos materiales se caracterizan por tener muchas aplicaciones tecnológicas, debido a su gran resistencia, durabilidad e interesantes propiedades fisicoquímicas. Los mismos pueden ser clasificados como conductores, semiconductores o aislantes, ya que suelen ofrecer características semejantes a los metales puros (Othmer, 1966). Entre las características físicas de estos nitruros, se tiene, que son materiales muy duros y refractarios, con propiedades similares a las cerámicas y las aleaciones, tienen altos puntos de fusión y son muy resistentes a la corrosión. En las últimas décadas estos compuestos han atraído considerablemente la atención como catalizadores, por presentar altas áreas superficiales obtenidas durante su síntesis (Rayner, 2000). Dentro de sus capacidades innovadoras se tiene una alta actividad en reacciones que incluyen la transferencia de átomos de hidrógeno como la Hidrogenación (HYD), Hidrógenolisis, Isomerización, Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrodesnitrógenación (HDN) (Neylon, Choi, Kwon, Curry y Thompson, 1999), síntesis de amoníaco (Afanasiev, 2002) entre otras. Esta clase de compuestos han demostrado excelente potencial en el área de catálisis obteniéndose resultados comparables con los catalizadores comerciales

y mayor selectividad en la formación de productos aromáticos (Oyama y Schlatter, 1988).

Los compuestos binarios de nitrógeno con los elementos del sistema periódico se clasifican de acuerdo a sus características químicas y físicas, en cuatro grupos de nitruros importantes: metálicos iónicos, covalente, nitruros intersticiales y gaseosos volátiles. Como se puede ver en la figura N° 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H ₂ N																	
Li ₃ N	Be ₂ N ₂												BN	(CN) ₂	N	O ₂ N	F ₂ N
Na ₂ N	Mg ₂ N ₂												AN	Si ₃ N ₄	PN	SN	Cl ₃ N
K ₃ N	Ca ₂ N ₂	ScN	Ti ₂ N TiN	V ₂ N VN	Cr ₂ N CrN	Mn ₂ N Mn ₂ N Mn ₂ N ₂	Fe ₂ N Fe ₂ N	Co ₂ N Co ₂ N Co ₂ N ₂	Ni ₂ N Ni ₂ N ₂	Cu ₂ N	Zr ₂ N ₂	GaN	Ge ₂ N ₄	AsN	SeN	Br ₂ N	
Rb ₂ N	Sr ₂ N Sr ₂ N ₂	YN	ZrN	Nb ₂ N Nb ₂ N NbN	Mo ₂ N MoN	TcN					Ag ₂ N	Cd ₂ N ₂	InN	Sn ₂ N ₄	SbN	TeN	I ₂ N
Cs ₂ N	Ba ₂ N Ba ₂ N ₂	LaN	Hf ₂ N HfN	Ta ₂ N Ta ₂ N Ta ₂ N ₂	W ₂ N WN	Re ₂ N					Ag ₂ N	Hg ₂ N ₂	TiN	Pb ₂ N ₄	BiN		
			CeN	PrN	NdN		SmN	EuN	GbN	TbN	DyN	HoN	ErN	TmN	YbN	LuN	
			ThN Th ₂ N ₂₂	PaN ₂	UN U ₂ N UN ₂	NpN	PuN										



Nitruros iónicos



Nitruros con enlace Covalente



Nitruros intersticiales



Nitruros gaseosos volátiles

Figura N° 1: Compuestos binarios de nitrógeno y la ubicación en el sistema periódico (Othmer, 1966).

Los nitruros de metales electropositivos poseen estructuras atómicas de nitrógeno discreto y pueden considerarse como iónicos, tienen rápida hidrólisis a amoníaco y a hidróxidos metálicos. Se pueden preparar por interacción directa o por pérdida de amoníaco a partir de amidas por calentamiento. A esta categoría pertenecen los nitruros de los metales alcalinos y los de tierras raras, así como los metales del grupo 3, incluyendo los lantánidos y los actínidos. Los nitruros como Cu₃N, Zn₃N, Cd₃N, exhiben un bajo grado de polaridad. Los

nitruros covalentes, se caracterizan de ser químicamente estable y con altos grados de dureza y punto de fusión, sin embargo son no conductores. Por otro lado los nitruros gaseosos también pueden ser líquidos y sólidos volátiles, algunos de estos compuestos como el Cl_3N son altamente explosivo (Othmer, 1966). Los elementos de los grupos del 4 al 10, de acuerdo a la figura 1, forman nitruros con alta homogeneidad y carácter metálico con estructuras intersticiales, ya que la diferencia de electronegatividad entre el nitrógeno y el metal es grande y esto hace que exista una gran diferencia entre los radios atómicos así que los átomos de nitrógeno se sitúan fácilmente en los intersticios de la estructura metálica formando sólidos duros, químicamente inertes y de alto punto de fusión.

Los nitruros del grupo VB resulta ser más selectivos a la deshidrogenación de alcanos pero con menor actividad que aquellos del grupo VIB, siendo estos últimos muy activos en este tipo de reacciones (Kwon, 1999). Además se ha encontrado que los nitruros de metales del grupo VIB contienen pequeñas cantidades de microporos, en cambio los compuestos de los metales del grupo VB presentaron alta densidad, por lo que se encuentran en el rango de mesoporos (Neylon, 1999). Los nitruros de metales de transición tradicionalmente son usados bajo extremas condiciones de temperatura y presión.

Las estructuras cristalinas de estos sólidos muestran variaciones considerables a medida que se varía la fase metálica. Según la regla de Hagg, la estructura formada dependerá de la relación existente entre los radios atómicos del metal y el nitrógeno; en donde si la relación es menor a 0,59, se daría lugar a la formación de cristales con estructuras simples tipo, cúbicas centradas en las caras (fcc) o en el cuerpo (bcc), empaquetamiento hexagonal compacto (hcp) o una estructura simple hexagonal (hex), algunas de estos empaquetamientos se muestran en la figura N° 2. Por otra parte cuando la relación r_M/r_N supere el

valor de 0,59, los arreglos metálicos se distorsionan de manera tal que se mantengan las interacciones metálicas existentes (Oyama, 1996).

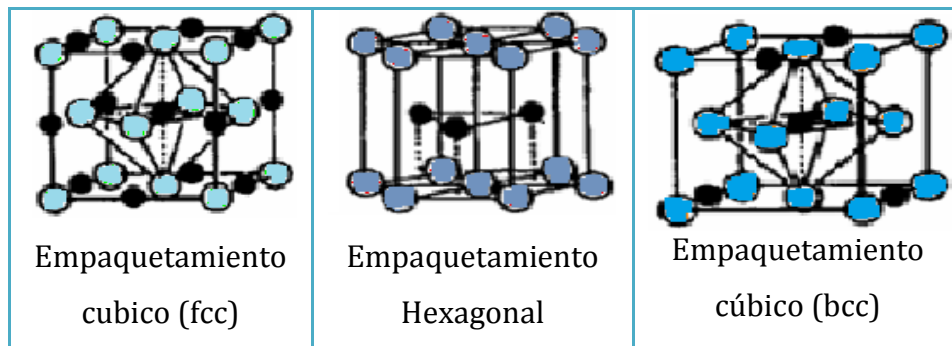


Figura N° 2: Estructuras cristalinas de los nitruros de metal de transición del grupo 4-6 (Oyama, 1996).

La estabilidad de formación de los nitruros se puede ver claramente reflejada en los puntos de fusión de los mismos, que son una medida de su fuerza de cohesión. En Figura 3, se puede ver que los metales presentan un máximo en el punto de fusión en los grupo 5 y 6, mientras que para los nitruros de estos metales, el punto de fusión más alto es en el grupo 4. Existe una relación metal-nitrógeno y a medida que aumenta esta relación, a la derecha de la tabla periódica, se produce un rechazo del nitrógeno por el metal y se refleja una disminución en la estabilidad de los nitruros.

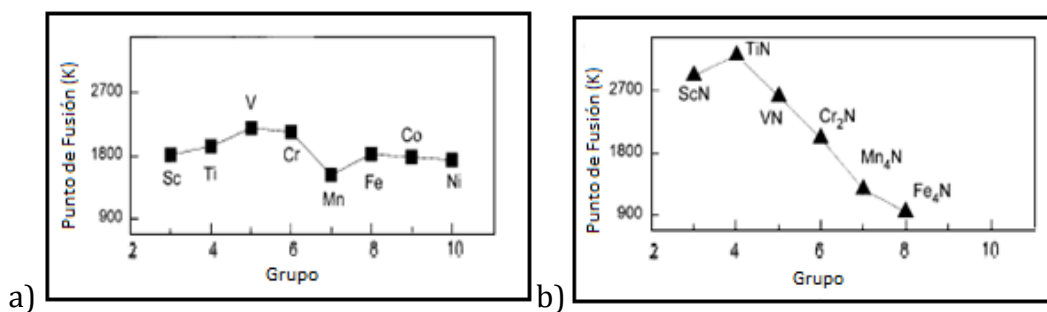


Figura N° 3: Puntos de fusión de los metales puros (a) y de sus respectivos nitruros (b) (Oyama, 1996).

Dependiendo del mecanismo o ruta de síntesis, así como las condiciones de operación en las que se obtienen, las estructuras de los nitruros de metales de

transición, pueden ser diversas, siendo generalmente sólidos amorfos, lo que representa alta área superficial (Othmer, 1966).

2.4 Métodos de síntesis de los nitruros metálicos

La síntesis de estos sólidos se realiza generalmente mediante la interacción química de uno o más compuestos que contenga la fuente metálica y al nitrógeno, donde las condiciones de presión y temperatura dependerán de las sales de partida y el método. Con la finalidad de obtener sólidos con características texturales que faciliten los procesos catalíticos, los métodos de síntesis de los nitruros metálicos se pueden clasificar en tres grandes categorías, como se especifica en la tabla N° 1. Estos métodos permiten obtener fases puras en atmosfera nitrurantes (Oyama, 1996).

Un primer grupo de esta clasificación, es donde se forman sólidos con baja área superficial, generalmente están constituidos por los métodos metalúrgicos en donde se pone en contacto al metal puro con nitrógeno a temperaturas superiores a los 1900°C. Un segundo grupo es conformado por aquellos sólidos de altas áreas superficiales, que son ampliamente usados en la catálisis heterogénea y cuya síntesis consiste en poner en contacto sales de los metales con gases ricos en nitrógeno, siendo el amoníaco, el más empleado a nivel de laboratorio e industrial. Y por último, un tercer grupo que comprende la síntesis formación de películas o capas y usualmente se emplea en recubrimientos sobre materiales metalúrgicos y galvanizados; siendo estos altamente costosos, debido a que se requiere trabajar con cantidades pequeñas de muestras.

Tabla N° 1: Metodologías de síntesis de nitruros de metales de transición.

Materiales con baja área superficial	Reacción directa de metal y no metal	$M + 1/2 N_2 \rightarrow MN$
	Reacción del óxido del metal en presencia de carbón sólido	$MO + C + 1/2 N_2 \rightarrow MN + CO$
	Formación de mono cristales	$TiCl_4 + NH_3 \rightarrow TiN + \text{otros}$
Materiales con alta área superficial	Reacción de compuestos metálicos en fase gaseosa	$Mo + NH_3 \rightarrow MN + H_2O + 1/2 N_2$
	Descomposición del vapor de halogenuros metálicos	$MCl + N_2/H_2 \rightarrow MN + HCl + \text{otros}$
	Descomposición de compuestos metálicos	$Ti (NR_2)_4 + NH_3 \rightarrow TiN + \text{otros}$
	Métodos de reacción a temperatura programada	$WO_3 + NH_3 \rightarrow W_2N + \text{otros}$
	Método en fase líquida	$[(Me_3Si)_2N]_3La + NH_3 \rightarrow LaN + \text{otros}$
	Utilización de soportados	$TiO_2/SiO_2 \rightarrow TiN/SiO_2$
Materiales en forma de polvo y de películas	Métodos de Plasma	$e^- + N_2 \rightarrow N^+ + N + 2e^-$
	Deposición química de vapor	$TiCl_4 + 1/2 N_2 + 2H_2 \rightarrow TiN + 4HCl$
	Descomposición física de vapor	$Zr + 1/2 N_2 \rightarrow ZrN$

Fuente: The chemistry of transition metal of carbides and nitrides (Oyama, 1996)

Los sólidos con alta área superficial, requieren de condiciones de síntesis menos agresivas que la de los de baja área superficial, ya que las temperaturas de formación están por debajo de 1000°C, y dicha temperatura dependerá de la estabilidad térmica del metal y el nitrógeno en sus respectivos compuestos reactantes; por lo que se quiere disminuir la estabilidad de estos, incorporándolos a un mismo reactante, como en el caso de los compuestos organometálicos y de los híbridos de ambos.

2.4.1 Métodos de reacción a temperatura programada

En la década de los 80, Boudart y Volpe fueron quienes desarrollaron el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP), empleando óxido de molibdeno (MoO_3) para sintetizar el correspondiente nitruro. Se hizo pasar un flujo de amoníaco (NH_3) por la superficie del sólido a temperaturas entre 300 y 900 °C con aumento controlado en forma lineal, utilizando una rampa de temperatura (°C/min), durante un tiempo definido. A partir de los resultados obtenidos se determinó que las propiedades superficiales de los nitruros son dependientes de las condiciones de síntesis. Este método de Reacción a Temperatura Programada se basa en el calentamiento del precursor (usualmente en forma de polvo) y la temperatura de operación de acuerdo al análisis termogravimétrico (ATG). Sobre la superficie del sólido, la corriente del gas también puede ser nitrógeno (N_2) e hidrógeno (H_2), para obtener la formación de fases puras de nitruros metálicos con áreas superficiales en el orden de los 50-200 m^2/g (Oyama, 1996).

2.5 Níquel y sus compuestos

El níquel es un elemento muy abundante que se halla en la naturaleza asociado a otros numerosos metales, es un metal blanco-plateado, duro, maleable, conductor de calor y electricidad, resistente a la corrosión, puede combinarse con otros metales, tales como el hierro, cobre, cromo y cinc para formar

aleaciones (Atsdr, 2009). También puede combinarse con otros elementos no metálicos, como por ejemplo el cloro, azufre, nitrógeno y oxígeno para formar compuestos de níquel. Muchos compuestos de níquel se disuelven fácilmente en agua y son de color verde. Los compuestos de níquel se usan en niquelado, para colorear cerámicas, para fabricar baterías y como catalizadores.

El óxido de níquel negro o niquélico, es insoluble en el agua y poco soluble en los ácidos en frío, por el contrario, se disuelve en caliente y es soluble en HCl o en H_2SO_4 . Por otro lado el óxido níqueloso u óxido de níquel verde, es soluble en agua pero es más soluble en los ácidos concentrados. Se usa en la preparación de catalizadores, ya sea de oxidación o reducción.

2.6 Vanadio y sus compuestos

El vanadio se halla muy difundido naturalmente, es un metal blanco, dúctil y brillante, presenta alta resistencia a las bases y algunos ácidos. La aleación de hierro vanadio es destinada a la fabricación de aceros de vanadio. El pentóxido de vanadio es un polvo cristalino con un color que varía de amarillo a rojo, es muy soluble en los ácidos concentrados, pero es poco soluble en el agua. Se utiliza como catalizador en las reacciones orgánicas y en la industria de la cerámica (Atsdr, 2009).

2.7 Sales precursoras metálicas y complejos orgánicos

La síntesis de los complejos metal-orgánicos, se realiza por mezclado de las sales precursoras metálicas y los diversos compuesto acomplejantes; como son de interés para este trabajo se estudian a continuación:

2.7.1 Metavanadato de amonio

Es un compuesto cristalino blanco, ligeramente amarillo, ácido inorgánico soluble en agua que contiene el metal de vanadio. Esta sal metálica es de fórmula molecular NH_4VO_3 , y corresponde a la sal metálica precursora de vanadio para la formación de los complejos, tiene buena solubilidad en agua caliente, se utiliza en la preparación de catalizadores para síntesis inorgánicas y orgánicas y en la fabricación de colores y barnices.

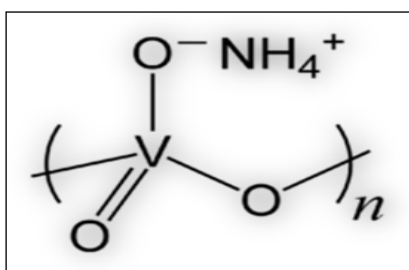


Figura N° 4: Estructura del metavanadato de amonio

2.7.2 Sulfato de níquel

Sal inorgánica de níquel y sulfato, sólido de cristales azules o verdes, sin olor. Su temperatura de fusión es aproximadamente 280°C , donde se eliminan seis moléculas de agua y a 848°C se descompone el níquel II, sulfato anhidro. Tiene buena solubilidad en agua, ligeramente soluble en alcoholes etílico y metílico.

El sulfato de níquel se usa fundamentalmente en la niqueladura y en la industria química para la fabricación de catalizadores para la hidrogenación de las grasas.

2.7.3 Hexametilentetramina

Es un compuesto orgánico cristalino blanco, soluble en agua y en solventes orgánico polar. Su fórmula es $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, posee una estructura tipo jaula simétrica tetraédrica cuyos cuatro vértices son átomos de nitrógeno y las aristas son grupos metileno, por lo que en el interior de la estructura molecular no existe espacio libre para fijar otros átomos. Tiene comportamiento como una base

amina, sufriendo protonación y N-alquilación y generalmente es utilizado en la síntesis de otros compuestos químicos, tales como plásticos, farmacéuticos y aditivos de goma, su punto de sublimación es aproximadamente 280°C. (Atsdr, 2009)

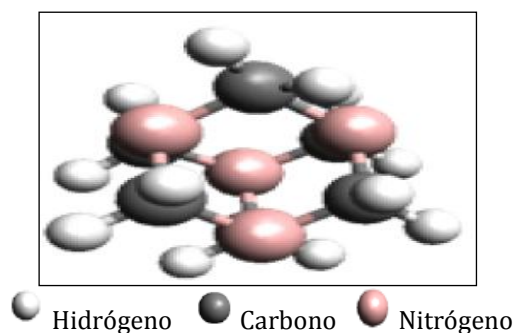


Figura N° 5: Estructura de la hexametilentetramina (HMTA)

2.7.4 Carbonato de guanidina

La Guanidina, también llamado carbamidina, es un compuesto fuertemente alcalino y soluble en agua, tiene un grupo imino y el grupo aminoacetal. El Aminoacetal (aminal) es el grupo funcional que tiene dos grupos aminos unidos al mismo átomo de carbono. La imina es un compuesto que contiene el bivalente NH junto con un grupo no ácidos bivalentes, como el $R-HC=NH$. El carbonato de guanidina es un polvo cristalino blanco cuya fórmula molecular es $(H_2NC(=NH)NH_2)_2 \cdot H_2CO_3$ y se descompone a temperaturas mayores de los 300°C. En la industria, guanidina, que contienen átomos de nitrógeno y $N=C$ vínculo sólido, y sus derivados modificados son intermediarios versátiles que se utiliza en la fabricación de plásticos, resinas, productos químicos de caucho. También tiene aplicaciones biotecnológicas de separación de proteínas, purificación. Puede ser utilizado como un eliminador de oxígeno para evitar daños por corrosión. Se utiliza como un componente de los propulsores de cohetes, ya que producen una gran cantidad de calor cuando se quema.

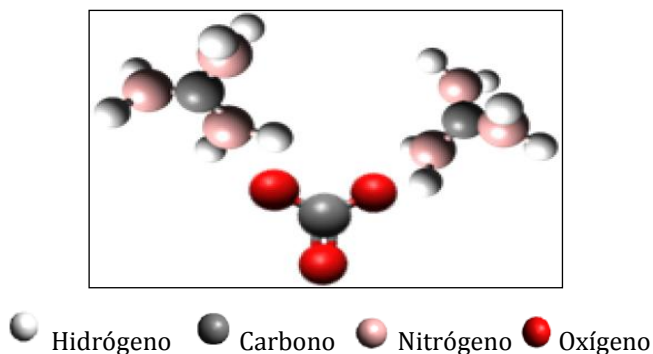


Figura N° 6: Estructura del carbonato de guanidina

2.8 Hidrotratamiento

Los procesos de hidrotratamiento se basa en refinar el petróleo con impurezas tales como el azufre, nitrógeno, metales, entre otros, que afecten al medio ambiente, así como también evitar que se vea afectada la eficiencia de los procesos posteriores, a causa principalmente de la corrosión asociada al contacto de estos con agua; la calidad del producto, debido a que los combustibles que contienen estas impurezas no cumplen las especificaciones del cliente; además que los productos de la combustión como SO_x y NO_x , son más dañinos que los contaminantes puros (Marty, 2007).

El hidrotratamiento involucra una serie de procesos donde cada uno cumple una función específica en presencia de hidrógeno y un catalizador en condiciones adecuadas, como por ejemplo, la hidrogenación que convierte los compuestos insaturados en saturados, el hidrocrackeo rompe las moléculas orgánicas largas en otras más cortas, la hidrodeshidrogenación que remueve el nitrógeno de una molécula orgánica nitrogenada, etc. En todos estos procesos se emplean catalizadores los más comunes son los óxidos de cobalto y molibdeno sulfurados soportados en alúmina, óxidos de níquel, tungsteno y sulfuros de níquel, y sulfuros de vanadio. Los sulfuros de cobalto y molibdeno soportados en alúmina

son los más empleados actualmente ya que han demostrado ser muy selectivos, fácil de regenerar y resistente a envenenamientos. La reacción de hidrotratamiento se encuentra por lo general, está determinada por la difusión de los poros del catalizador y esto se cumple en el tratamiento de fracciones más pesadas de crudo, en donde las reacciones pueden ser limitadas por la difusión de los reactantes y productos dentro y fuera del sistema de poros.

2.8.1 Hidrodesulfuración (HDS)

Dentro de la industria petrolera, la hidrodesulfuración representa un proceso muy importante, ya que es empleado para extraer de las fracciones del crudo el azufre y eliminarlo como H_2S , por medio de tratamiento con hidrógeno en presencia de un catalizador, y así obtener combustibles más limpios.

Las reacciones de hidrodesulfuración son relativamente simples producen hidrocarburos saturados, además del sulfuro de hidrógeno y existen varios mecanismos propuestos para explicar estas reacciones, las cuales usa como molécula modelo el tiofeno, benzotiofeno o dibenzotiofeno. La reactividad en HDS depende del tamaño molecular y de la estructura que contiene azufre (Nag, Sapre, Broderick y Gates 1979). Se tiene que para altas temperaturas el orden de reactividad para las moléculas mencionadas anteriormente, es el siguiente:



La reacción del tiofeno propone la hidrodesulfuración directa donde se elimina butenos para hidrogenar y formar por último el butano y la hidrogenación, que implica la formación de tetrahidrofeno para luego hidrogenarlo y formar el butano, mediante la ruptura del enlace C-S, eliminando directamente el azufre (Hargeaves, 1979).

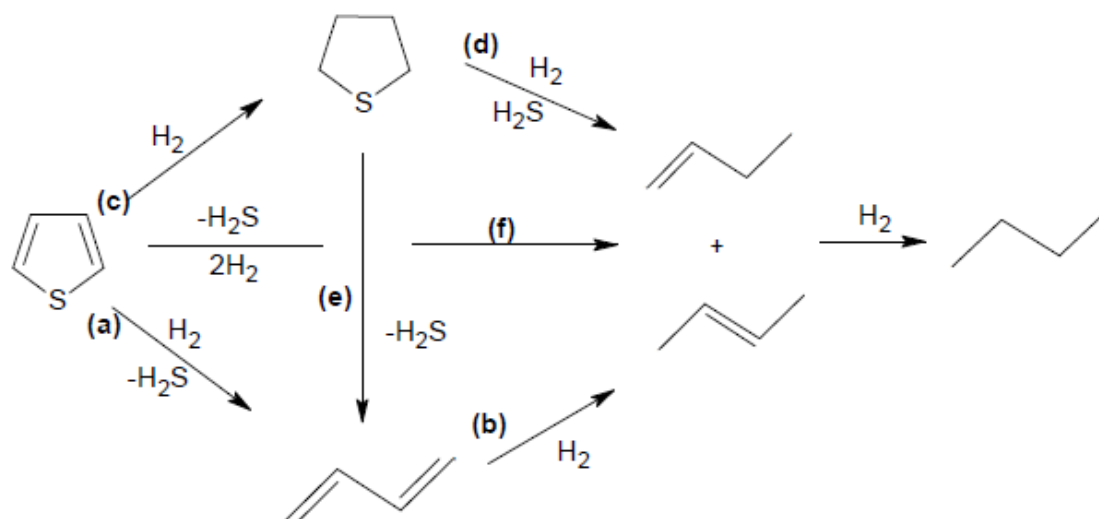


Figura N °7: Caminos de reacción propuestos para la HDS (Topsoe, Clausen y Massoth, 1996).

2.8.2 Pre tratamientos para catalizadores de HDS

En HDS, diversos autores han comprobado el efecto favorable en la actividad catalítica de tratamientos previos aplicados a los catalizadores, esto tiene que ver con reducciones de algunas de las especies presentes en el catalizador, que generan fases activas estables bajo condiciones de reacción. A continuación se mencionan los pre-tratamientos más empleados por su efectiva influencia en la actividad catalítica.

❖ Reducción con hidrógeno

La fase activa de los catalizadores es activada antes de la reacción por medio de un tratamiento reductivo que genera sitios activos por la pérdida de oxígeno y, dependiendo de la temperatura y el tiempo de reducción pueden presentarse

especies con diferentes estados de valencia mínimas, involucrando las formas más activas. La rapidez de reducción es afectada por parámetros experimentales como tamaño de la muestra, contenido de agua en la atmósfera reductora y velocidad de calentamiento.

❖ Sulfuración

Es un proceso aplicado al catalizador para la transformación de la fase precursora en una fase sulfurada más activa, al eliminar las capas de óxidos adheridas a este. El mecanismo de sulfuración está dominado por reacciones de intercambio O-S. Se lleva a cabo con compuestos sulfurados como disulfuro de carbono (CS_2) o sulfuro de hidrógeno (H_2S) en presencia o no de hidrógeno.

2.9 Técnicas de caracterización de los catalizadores

Entre las varias técnicas de caracterización, a través de las cuales se puede conocer e identificar las características fundamentales y superficiales de los catalizadores, se encuentran algunos métodos más usados como: Análisis Químico Elemental (AE), Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA), Difracción de Rayos X (DRX), Área Específica por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Todas estas con el objetivo de explorar y aportar información sobre su comportamiento, usos y reactividad.

2.9.1 Análisis químico elemental (AE):

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en una muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólida como líquida. Se basa en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra, a una temperatura aproximada de 1000°C , Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la

muestra en gases simples (CO_2 , H_2O , N_2 , etc.). Una vez producidos, los gases se presurizan y son transportados a través de un tubo de reducción por medio de un gas de arrastre inerte (He), luego se pasan por separado a través del detector de conductividad térmica. Finalmente, se mide la cantidad de cada uno de ellos gracias a sus diferentes conductividades térmica (Skoog, 1994).

2.9.2 Infrarrojo por transformada de fourier (FTIR)

Con esta técnica se identifica los grupos funcionales de un compuesto, ya que las sustancias orgánicas e inorgánicas, además de absorber luz en las regiones visibles y ultravioleta, absorben energía en la región infrarroja del espectro electromagnético. Esa radiación permite que los átomos de los grupos funcionales de los compuestos vibren alrededor de los enlaces covalentes que los unen. Las vibraciones son cuantitativas y a medida que ocurren, los compuestos absorben energía infrarroja en regiones específicas del espectro. El proceso de absorción se produce en el momento en que las frecuencias de la luz atraviesan las muestras. El análisis puede ser cualitativo y cuantitativo (Skoog, 1994).

2.9.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

La técnica consiste en el registro continuo de la masa de una muestra, colocada en una atmosfera controlada, en función de la temperatura de la muestra, que se incrementa de forma lineal con el tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Las mediciones se utilizan, principalmente, para determinar la composición del material y predecir su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1000°C . La técnica puede caracterizar materiales que experimentan pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación, o deshidratación. El equipo para este análisis se compone

principalmente por una balanza sensible, que mide el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura (Skoog, 1994).

2.9.4 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es un fenómeno físico y tiene que ver con la incidencia de un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, una sustancia cristalina. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ . El haz de rayos X choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (Skoog, 1994).

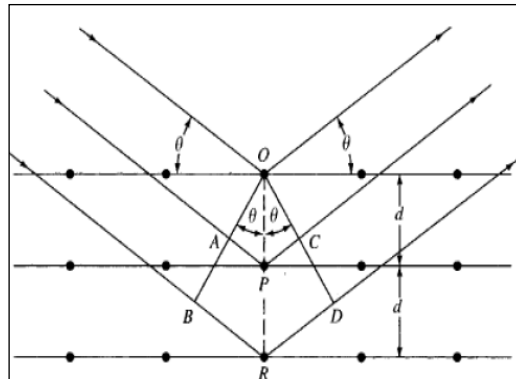


Figura N° 8: Difracción de rayos X producida por un cristal (Skoog, 1994)

Se emplea la ley de Brägg para explicar este fenómeno desde el punto de vista de una reflexión pura en los planos reticulares paralelos de un cristal perfecto, y que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal, esta ley viene dada por:

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

Donde: n = Índice de refracción del medio.

λ =Longitud de onda de la radiación incidente.

d =Distancia entre los planos.

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

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

2.9.5 Área específica Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Esta técnica es de gran utilidad para la obtención de áreas superficiales específicas y de calores de adsorción de un sólido. Consiste en medir sucesivamente volúmenes de un gas no polar (nitrógeno o gases nobles) adsorbido sobre la superficie interna porosa del sólido a medida que se mide la presión de las moléculas adsorbidas, hasta saturar la superficie y formar una capa mono molecular a una temperatura criogénica (Pavan K., 2005).

La relación entre volumen adsorbido y la presión, a una temperatura constante, se puede observar a través de gráficas de isotermas de adsorción, las cuales existen para cada tipo de superficie y porosidad de un sólido.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1 Preparación de los precursores: sales metálicas y complejos orgánicos

3.1.1 Síntesis de los precursores

En la síntesis se realizó la mezcla de las soluciones acuosas de las sales precursoras metálicas, sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y metavanadato de amonio (NH_4VO_3) con los diversos compuestos orgánicos, hemetilentetramina ($\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$) y carbonato de guanidina ($\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{CO}_3$) como acomplejantes, en la relación molar Ni/V/complejo de 1/1/10 respectivamente, buscando la co-precipitación de los sólidos por medio de la variación del nivel de acidez, temperatura o pH, con ácido oxálico. Inicialmente se pesaron los reactivos, obteniéndose que para la sal metavanadato de amonio se pesaron 3,603 gr, de sulfato de níquel hexahidratado 35,076 gr, de carbonato de guanidina se utilizaron 36,001 gr y de hexametilentetramina 28,007 gr. Luego con un embudo se añadió la masa pesada (según sea el caso), al respectivo balón aforado y se aforó con agua destilada. En un cilindro graduado se midió el volumen de cada una de las soluciones a emplear, según la relación se calculó que se requerían 10ml de la solución de níquel, 200ml de la solución de vanadio, y 50ml de cada complejo. Una vez que se agregaron en un beaker, primero la solución con el metal y de segundo el complejo orgánico, se sometieron a agitación y luego se hizo precipitar a una temperatura de 60°C para evaporar en gran medida el agua, para regular el pH se añadió 25,212 gr de ácido oxálico. Por último se filtró el sólido precipitado y seco en una estufa. Se sintetizaron nueve (09) sólidos correspondientes a los complejos metal-orgánicos.

A continuación se presenta en la tabla N° 2 los códigos de los nueve (09) sólidos precursores que se sintetizaron, se clasifican de acuerdo al complejo, los tres

primeros sólidos se mezclaron sin complejo, mientras que los tres siguientes con hexametilentetramina y los tres restantes con carbonato de guanidina.

Tabla N° 2: Código de los precursores de los complejos metal-orgánico

Código	Metal	Complejo
p-Ni	Ni	----
p-V	V	----
P-NiV	NiV	----
pHMTA-NiV	Ni	HMTA
pHMTA-V	V	HMTA
pHMTA-NiV	NiV	HMTA
pCG-Ni	Ni	CG
pCG-V	V	CG
pCG-NiV	NiV	CG

3.1.2 Caracterización de los sólidos precursores

- ❖ **Análisis Químico Elemental (AQE):** en este análisis se determinó la composición química elemental de los sólidos precursores (carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre) y de esta manera se calcularon las fórmulas químicas de los complejos formados.
- ❖ **Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR):** con este análisis se estudió la química estructural de los sólidos precursores, mediante el efecto vibracional de ciertos enlaces sometidos a la incidencia de los rayos infrarrojos. Para esta técnica se empleó en método de pastillas de bromuro de potasio (KBr). Las muestras en polvo y el bromuro de potasio KBr se secaron en una estufa de convección forzada durante las 24 horas previas a la obtención. Luego en un mortero de ágata se mezcló homogéneamente la muestra de interés y el

bromuro de potasio KBr, conservando una relación 1:10 entre ellos aproximadamente, la mezcla resultante se vertió en el dispositivo con prensa hidráulica para la preparación de las pastillas, se comprimió hasta unas 10 ton de presión, seguidamente se conectó el sistema a una bomba de vacío y se aumento la presión sobre la muestra hasta un valor de 15 ton, la cual se mantiene durante 3 min. Transcurrido el tiempo, se apagó la bomba de vacío, se liberó presión y finalmente se retiró la pastilla preparada. Los espectros, FTIR fueron procesados mediante el software OMNIC y en cada caso se hizo una sustracción automática de la señal de fondo, la cual fue tomada durante el ensayo justo antes de recolectar el espectro e cada muestra.

❖ **Difracción de Rayos X (DRX):** a través de este análisis se estudió la formación de las fases cristalinas de los sólidos (nitruros, carburos, sulfuros, óxidos), así como su grado de cristalinidad. Los análisis de DRX se realizaron en un difractometro de polvo, modelo Siemens 5005, empleando 30 mA y 40 KV. Los difractogramas se realizaron haciendo un barrido entre 20 y 90 (2θ) con un paso de $0,02^\circ$ y con un tiempo de retención de 0,3 s, para los precursores y los nitruros, esta información fue suministrada por el operador del equipo ubicado en el IVIC.

❖ **Análisis Termogravimétrico (ATG):** se aplicó este estudio para determinar el perfil de descomposición térmica de los precursores así como las temperaturas óptimas de síntesis de los nitruros. La metodología empleada fue la siguiente:

Se pesó un crisol de alúmina, debidamente limpio y seco, sin su tapa en una balanza analítica con el objeto de tarar el peso del mismo. Luego se pesó el mismo crisol pero con tapa en la microbalanza del equipo y, una vez estabilizada la medida se procedió a tarar la balanza. Luego con la ayuda de la balanza analítica, previamente tratada, se pesaron 10 mg de la muestra del sólido

precursor y se procedió a insertar el crisol con la muestra en la microbalanza del equipo. Al estabilizarse el valor de masa medida por la microbalanza, se procedió a seleccionar el programa de temperaturas a utilizar, se insertó el valor de la masa inicial del ensayo en el software del equipo y se inició la corrida. Para los fines de esta investigación, todas las muestras fueron calentadas desde 30 hasta 960°C, a una rampa de 10°C/min y con un flujo continuo de nitrógeno de (100mL/min).

3.2 Preparación de los nitruros de níquel y vanadio

3.2.1 Síntesis de los de nitruros metálicos

Esta síntesis se realizó por el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP), en el cual el precursor (en forma de polvo obtenido anteriormente) es calentado a temperaturas entre 300 y 900°C (según el análisis ATG) de forma lineal y controlada a una rampa de 20°C/min y dejada a esa temperatura por un periodo de tiempo definido de 90 minutos. Durante todo este tiempo se hizo fluir sobre la superficie del sólido una corriente de 100ml/min de amoníaco (NH_3) y/o nitrógeno (N_2). En la Figura N° 9, se muestra el sistema principal de reacción el cual está conformado por un reactor de cuarzo en forma de U, donde se colocó 1,5 gr aproximadamente del material a trabajar empleando lana de cuarzo, en un sistema de lecho fijo.

El reactor fué colocado en un horno Barnstead Thermolyne, TubeFurnace 21100 modelo F21135, donde la temperatura, el tiempo y las rampas de calentamiento, fueron controlados por medio de un controlador PID (Proporcional Integral Derivativo).

El amoníaco y el nitrógeno proveniente de una bombona a alta presión, pasaron por una serie de válvulas para regular presión y caudal; empleando para tal fin un burbujeador. Una vez fijado el caudal, se hizo pasar el gas por el sistema

horno-reactor. Los gases de salida son liberados al ambiente mediante una campana de extracción. El flujo de los gases nitrurantes (amoníaco y nitrógeno) se mantuvo desde el encendido del horno, con la finalidad de ir desplazando la columna de aire dentro del reactor. La identificación corresponde a un código asignado a las muestras para el manejo dentro del laboratorio.

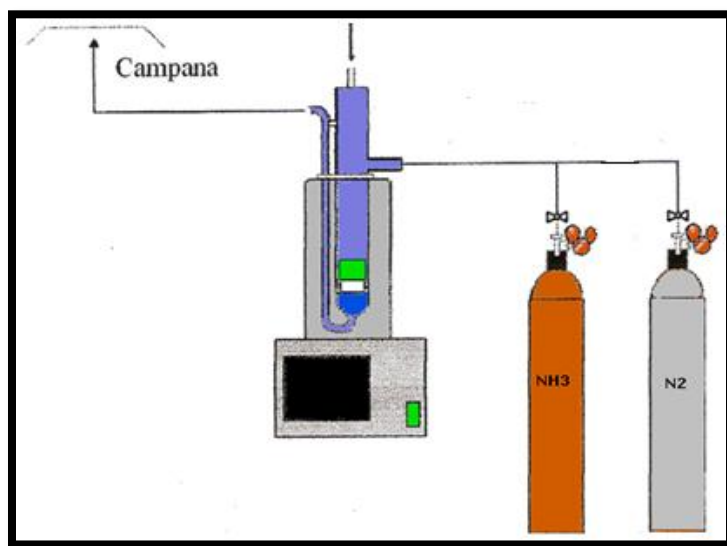


Figura N° 9: Sistema utilizado para la nitruración de los precursores por el método de Reacción a Temperatura Programada.

3.2.2 Caracterización de los nitruros metálicos

- ❖ **Análisis Químico Elemental (AQE):** se determinó la composición química elemental (carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre) de los nitruros formados y así poder asociar a la formación de nitruros, carburos, sulfuros, etc.
- ❖ **Difracción de Rayos X (DRX):** de igual manera se estudió la formación de las fases cristalinas de los sólidos (nitruros, sulfuros, óxidos), así como su grado de cristalinidad.

❖ **Área específica por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET):** se aplicó esta técnica para el estudio de la superficie de los sólidos, se pudo medir la superficie de las estructuras y la textura interior de las partículas, dado que la actividad del catalizador está íntimamente ligada a dicho parámetro. Esta técnica no fue aplicada a todas las muestras ya que la mayoría contenía azufre por lo que el equipo en esas condiciones no operaba.

3.3 Evaluación catalítica en hidrodeshidrosulfuración

En esta etapa se evaluó el potencial catalítico de los nitruros sintetizados en la reacción de hidrodeshidrosulfuración de tiofeno, estudiando tres efectos como la pre-sulfuración, en la cual se hizo pasar sobre el sólido una corriente de 100ml/min de hidrógeno saturado a 0°C con disulfuro de carbono (CS_2) a fin de sulfurar el sólido a 350°C, el efecto de la reducción se hizo haciendo fluir 100ml/min de hidrógeno solo (H_2) a 350°C para reducir la superficie del sólido quitando la capa de óxido formado durante el proceso, quedando el nitruro del metal para evaluar en la reacción, y por ultimo sin pre-tratamiento, en donde el sólido se evaluó directamente en la reacción de hidrodeshidrosulfuración de tiofeno, con el fin de evaluar el desempeño de la fase oxidada de los nitruros. Una vez realizada la etapa de pre- tratamiento de manera *in situ* se evaluó catalíticamente a 350°C, haciendo fluir 100ml/min de una corriente de hidrógeno saturado (a 0°C) de tiofeno ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$). En la figura 14, se muestra el sistema donde se llevo a cabo la evaluación catalítica, bajo este esquema, primero se prepararon los saturadores de disulfuro de carbono CS_2 y tiofeno con sus respectivos termos conectados a la línea de hidrógeno, se pesaron 150 mg aproximadamente del sólido catalítico y se colocó en el sistema reactor-horno, al pasar 120 min del pre-tratamiento se cambió el saturador al de tiofeno y se dejó reaccionar, el avance de la reacción

fue seguida mediante inyecciones periódicas del gas de salida del reactor, en un cromatógrafo de gases con detector FID.

❖ **Análisis cromatográfico:** a la par se lleva a cabo la reacción, las muestras se analizaron en un cromatógrafo Hewlett Packard Series II, 5890. La muestra pasa a la cámara de inyección calentada, donde se vaporiza y arrastra hacia la columna, la muestra se reparte entre el gas portador y la fase estacionaria y se separa en cada uno de sus componentes. Luego a través de un detector se mide la concentración de la muestra y se genera una señal eléctrica para un registro gráfico el cual configura un cromatograma. A partir de este, se obtienen datos como tiempo de retención y áreas que representan concentraciones de los diferentes compuestos presentes en las muestras analizadas.

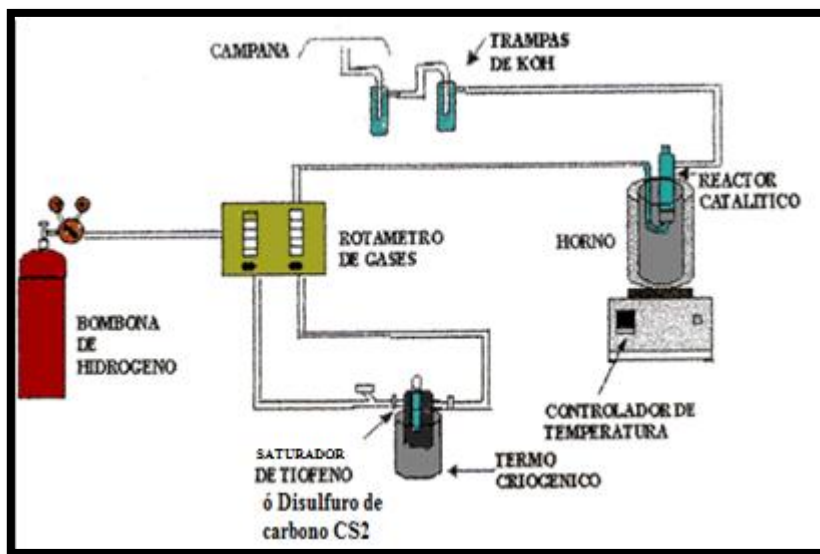


Figura N° 10: Sistema utilizado para el método de evaluación catalítica en HDS

3.3.1 Caracterización de los catalizadores evaluados

❖ **Análisis Químico Elemental (AQE):** este análisis se aplicó y se determinó la composición química elemental (carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre) del sólido después de ser tratado y evaluado; y poder asociarla a la formación de nuevos sulfuros producto de la etapa de sulfuración con el disulfuro de carbono o de nitruros con la reducción.

❖ **Difracción de Rayos X (DRX):** ese análisis permitió estudiar la formación de nuevas fases cristalinas en los sólidos (nitruros, sulfuros y óxidos), así como el efecto de cristalinidad.

CAPITULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos a lo largo de la investigación los cuales serán divididos en tres secciones, enfocándose cada una en los precursores, nitruros de níquel y vanadio, y por último la evaluación catalítica.

4.1 Precursores de níquel vanadio

4.1.1 Análisis químico elemental (AE):

En esta técnica de caracterización se obtuvo la composición en peso de hidrógeno, nitrógeno y azufre. A continuación, se presenta en la tabla N°3, como varió la composición elemental para cada uno de los precursores bimetalicos preparados sin complejo y con los dos complejos hexametilentetramina y carbonato de guanidina.

Tabla N° 3: Composición elemental de los precursores bimetalicos

Muestra	Complejo	% N	% S
p-NiV	-	5,13	9,86
pHMTA-NiV	HMTA	33,77	1,617
pCG-NiV	CG	32,58	1,93

Al comparar la composición de los diversos elementos de la tabla N° 3, se debe tomar en cuenta que la diferencia porcentual en la composición corresponde a la cantidad de metales y oxígeno. Se deduce que los sólidos de las sales con los complejos proporcionan mayor porcentaje de nitrógeno, lo cual se espera que favorezca el proceso de nitruración, mientras que los porcentajes de azufre disminuyeron con ambos complejos.

A partir de los porcentajes experimentales de los elementos de la tabla anterior se puede obtener la fórmula molecular estimada experimental de los precursores metal-orgánicos, en la tabla N° 4 se muestra las formulas experimentales de los sólidos precursores bimetalicos sin y con los complejos orgánicos.

Tabla N° 4: Fórmula molecular estimada de los precursores bimetalicos

Muestra	Fórmula molecular
p-NiV	$\text{Ni}_{1,29}(\text{VO}_3)_{1,29}(\text{SO}_4)_{1,08}(\text{NH}_4)_{1,29}$
pHMTA-NiV	$\text{Ni}(\text{VO}_3)(\text{SO}_4)_{1,14}+(\text{N}_4(\text{CH}_2)_6)_{7,5}+(\text{H}_2\text{O})_{5,79}$
pCG-NiV	$\text{Ni}(\text{VO}_3)(\text{SO}_4)_{1,67}+(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_{8,4}+(\text{H}_2\text{O})_{5,67}$

4.1.2 Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

A manera de identificar las estructuras de los compuestos formados en los precursores metálicos, se presenta a continuación los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) correspondientes a las muestras bimetalicas y acomplexadas con HMTA y CG.

4.1.2.1 Precursor bimetalico

La figura N° 11 muestra las señales de (FTIR) del precursor bimetalico obtenido a partir de metavanadato de amonio y sulfato de níquel sin acomplexante.

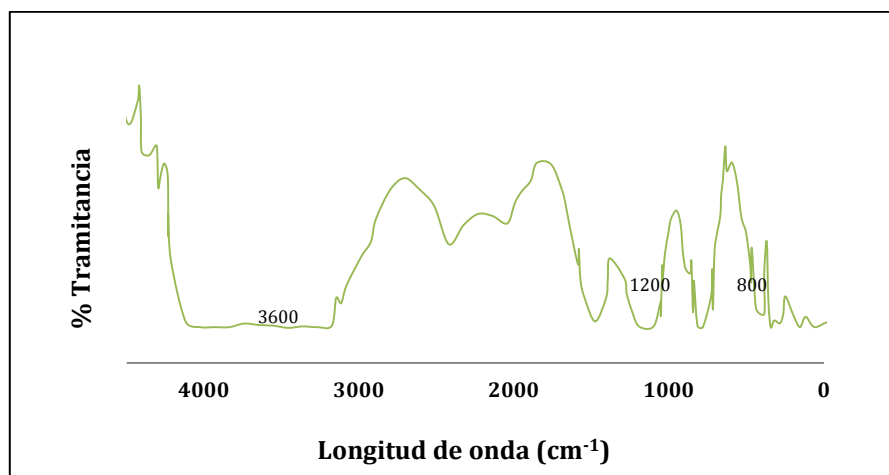


Figura N° 11: Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor bimetálico sin acomplexante (p-NiV).

Se puede observar en el espectro anterior, la presencia de las moléculas de agua, que son las vibraciones del enlace O-H y N-H entre 3000-3500 cm^{-1} que se encuentran solapadas, así como las señales referentes al KBr que se encuentran alrededor de los 1500 cm^{-1} y una ancha banda entre 3700 y 4000 cm^{-1} . Por consiguiente las vibraciones de los enlaces S-O, S=O, entre las bandas de 1500 y 500 cm^{-1} son atribuidos a la presencia del sulfato de níquel, estas señales se pueden verificar en el espectro del precursor de la sal (ver apéndice A). De igual forma se puede ver que alrededor de las anchas banda entre 3100 y 3600 cm^{-1} están las bandas de los grupos proporcionado por el grupo amino de la sal metavanadato de amonio y entre las bandas 1010-770 cm^{-1} aproximadamente están las vibraciones de los enlaces de V=O y O-V-O (Imamura, 2003), proporcionado por la sal de vanadio (ver apéndice A).

4.1.2.2 Precursor bimetálico con HMTA

En la figura N°12 se presenta los espectros de infrarrojo del complejo hexametilentetramina y del sólido bimetálico (PHTA-NiV) que corresponde al

precursor de la sal de sulfato de níquel y metavanadato de amonio con hexametiletetramina como acomplejante.

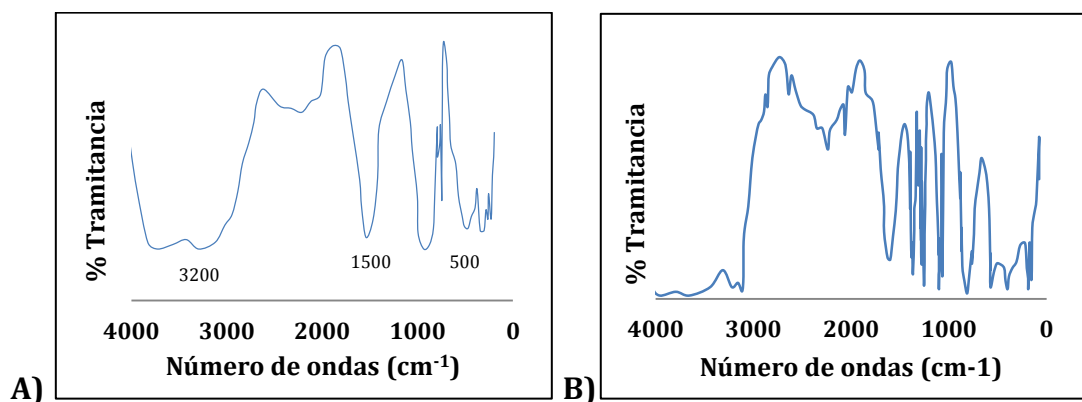


Figura N° 12: Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier A) precursor bimetálico níquel vanadio con HMTA, B) Hexametilentetramina

El espectro de la figura N° 12 A, vuelve a mostrar las bandas entre 3000-3500 cm^{-1} pertenecientes a las molécula de agua con los enlaces de O-H y entre las vibraciones de 1500 cm^{-1} están las bandas pertenecientes al KBr, así como también las anchas bandas en 4000-3700 cm^{-1} . Por otro lado prevalece algunos de los picos correspondientes a la hexametilentetramina entre las bandas de 500 y 1300 cm^{-1} que coincide con el de la figura N° 12 B. Adicionalmente se encuentran los picos entre las bandas 1400 y 1700 cm^{-1} que indican el enlace C=C y los picos en 2900 y 2800 cm^{-1} indican los enlaces C-H (Aldrich, 2000). De igual forma aparecen las vibraciones producidas por la sal metavanadato de amonio (ion amonio y el enlace N-H), alrededor de de las bandas 3100 y 3600 cm^{-1} , a parte están los picos entre 1000 cm^{-1} y 770 cm^{-1} debido al enlace V=O y O-V-O respectivamente, también se evidencia la presencia de la sal metálica de sulfato níquel, destacando el pico en 1300 cm^{-1} y 500 cm^{-1} pertenecientes al enlace S-O y dentro de este rango el pico a una longitud de onda de aproximadamente 746 cm^{-1} es correspondiente al enlace S=O (Imamura, 2003).

En el apéndice A se puede ver los espectros de los precursores monometálico en donde se puede apreciar que la diferencia radica en que el espectro bimetalico se refleja la suma de las bandas en los precursores monometálico y de igual manera se observa más claras las bandas pertenecientes al complejo HMTA.

4.1.2.3 Precursor bimetalico con CG

El espectro de la figura N° 13 que se muestran a continuación corresponde al precursor bimetalico PCG-NiV proveniente de la sal de sulfato de níquel y metavanadato de amonio con carbonato de guanidina como acomplejante.

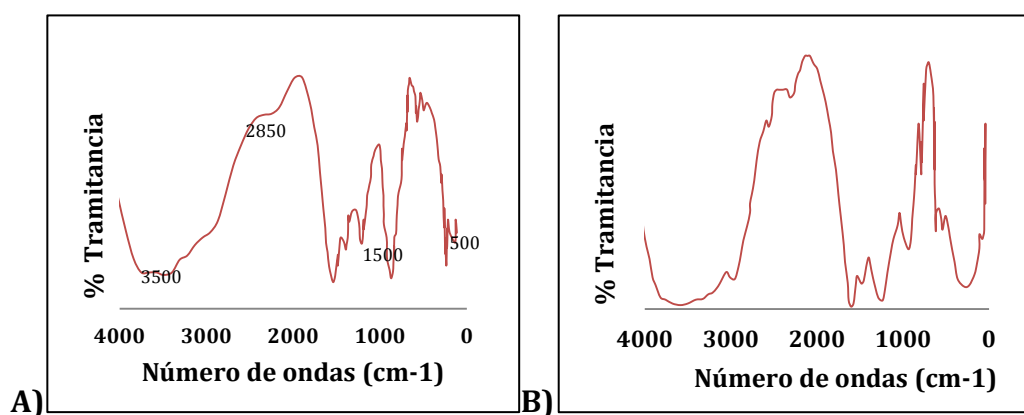


Figura N° 13: Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de A) precursor bimetalico níquel vanadio con CG, B) carbonato de guanidina (CG).

La figura N° 13 muestras las bandas similares a la anterior, la diferencia es que en este precursor adicionalmente están las señales del complejo carbonato de guanidina que corresponden las bandas de las vibraciones del enlace simple C-N que están entre (1180-550 cm^{-1}), de igual forma están las vibraciones del doble enlace C=O (1900, 1797, 1670 y 1370 cm^{-1}) y el en enlace simple de N-O están entre (1570, 1450 y 1300 cm^{-1}), además pueden resaltar las vibraciones del enlace C-H con una ancha banda entre 3100 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} . En el apéndice A se

muestra el infrarrojo de los precursores monometálicos con carbonato de guanidina, en ellos se evidencia una similitud al bimetálico, debido a que la misma muestra una suma en las bandas de los precursores monometálicos.

4.1.3 Análisis termogravimétrico de los precursores (ATG)

Con este análisis se quiere determinar la temperatura óptima para sintetizar los nitruros. Se desea que esta temperatura óptima del sólido precursor sea a la cual se ha formado el óxido del metal; la síntesis de los catalizadores se realizará a una temperatura por arriba y por debajo de la determinada por dicho análisis, en un rango de 100°C. La descomposición térmica de los sólidos precursores se expresan a continuación por medio de las gráficas de termograma y termograma diferencial, este último con el fin de apreciar mejor la temperatura.

4.1.3.1 Precursor bimetálico

El análisis termogravimétrico de la figura N° 14 corresponde al precursor bimetálico sin acomplexante, en atmosfera inerte con nitrógeno, las dos curvas: (A) representa la pérdida total de masa con respecto a la temperatura, (B) corresponde a su derivada (DATG).

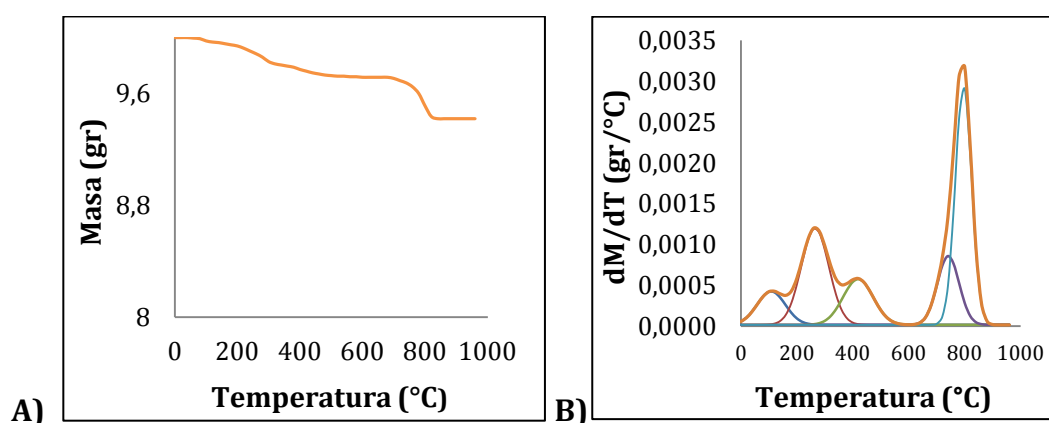


Figura N° 14: Termograma de A) precursor bimetálico (p-NiV) en atmosfera inerte, B) Termograma diferencial.

En la curva (A) se observa una pérdida de 6% de la masa total del compuesto, la curva (B) presenta cuatro picos pronunciados a temperaturas de 80, 260, 380 y 780°C, estos corresponden a las cuatro inflexiones de la curva de la derecha, el primero de ello se debe a la evaporación del agua absorbida por el sólido, el segundo gran parte se debe a la pérdida de moléculas de agua de hidratación de las sales y de grupos amonio pertenecientes a la sal metavanadato de amonio. Aproximadamente a los 225°C, empieza la descomposición del metavanadato de amonio ocurriendo un proceso exotérmico y la oxidación en el pentóxido de vanadio, esto cumple con lo reportado por (Taniguchi M., 1964). La forma primaria de la sal sulfato de níquel, persiste hasta los 400°C donde una la desviación de la curva (A), indica la descomposición de dicha estructura, para formar NiO. Bajo esta atmosfera estos óxidos persisten como productos finales hasta por encima de los 800°C, esto concuerda con reportado por (Tomaszewicz E., 2004). A la temperatura de 800°C, se considera la temperatura se da la formación del óxido del níquel y vanadio, por lo que esta temperatura se puede obtener la síntesis garantizando la formación del catalizador.

4.1.3.2 Precursor bimetálico con HMTA

El análisis termogravimétrico de la figura N° 15 corresponde al precursor bimetálico con HMTA como acomplejante, en atmosfera inerte con nitrógeno. En el cual se percibe tres descomposiciones térmicas. Una primera descomposición entre las temperaturas de 20 y 200°C que corresponde a la pérdida de la humedad presente en la molécula, luego la descomposición entre 200 y 600°C que pertenece al desprendimiento de los grupos funcionales de los complejos y de las sales metálicas mencionado anteriormente, esta pérdida representa un 80% de la masa total. Se espera que alrededor de estas temperaturas se encuentre el óxido bimetálico. Por lo tanto se deduce que las temperaturas a la cual se obtendría el mejor rendimiento en la síntesis del catalizador son a 250 y 600°C.

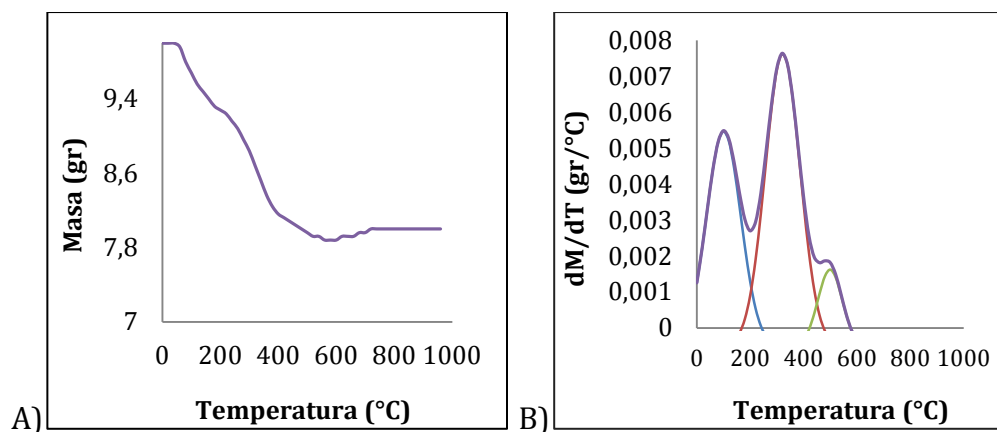


Figura N° 15: Termograma de A) precursor bimetalico con el complejo HMTA (pHMTA-NiV) en atmosfera inerte, B) Termograma diferencial

4.1.3.3 Precursor bimetalico con CG

En la figura N° 16 se observa el termograma del precursor metal-orgánico bimetalico de níquel-vanadio y el complejo carbonato de guanidina, en cual se percibe que el compuesto presenta cuatro descomposiciones térmicas.

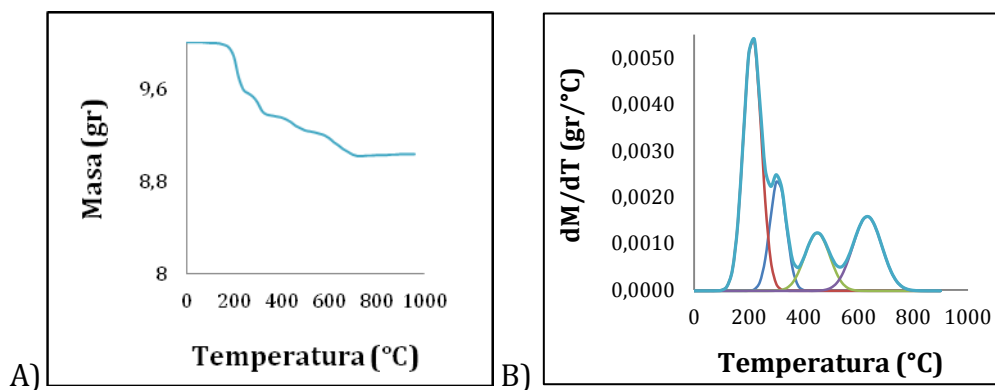


Figura N 16: Termograma A) precursor bimetalico con el complejo HMTA (PCG-NiV) en atmosfera inerte, B)Termograma diferencial.

La descomposición de la muestra comienza a los 30°C y finaliza aproximadamente a los 200°C desprendiéndose el 2,4% de la muestra inicial debido a la descomposición de las moléculas de agua (estructural y no estructural) presentes. El segundo cambio inicia a los 200°C y finaliza a los 230°C liberándose el 40% de la masa. El tercer cambio representa el 16% de la muestra y ocurre entre el rango de temperatura de los 230°C y los 320°C, estos dos últimos cambios son debido al desprendimiento de los grupos funcionales pertenecientes al complejo orgánico y al metavanadato de amonio. El último cambio es debido a la formación del óxido bimetalico por la descomposición de los grupos funcionales pertenecientes a la sal metálica de níquel, desprendiéndose el 38,8% de la muestra desde los 320°C hasta los 640°C en donde se completa la formación del óxido de níquel-vanadio. De la figura anteriores se visualiza la temperatura a la cual se puede realizar la síntesis de los catalizadores es a 300°C.

4.2 Nitruros de níquel y de vanadio

La nitruración se da con la introducción de los gases de amoníaco y/o nitrógeno al sistema que contenía al precursor con el objeto de lograr la conversión de los óxidos producidos durante la descomposición de la estructura primaria de las sales metálicas sin y con los complejos orgánicos.

4.2.1 Difracción de rayos X

En esta sección se muestran los patrones de difracción de rayos X de los compuestos precursores y nitruros de níquel y vanadio sintetizados bajo diferentes condiciones de temperatura y gas de síntesis, de esta manera determinar la interacción o no de los reactivos así como la formación de complejos, ya que si las sales precursores no hubiesen interaccionado entre sí, debería de haber una sumatoria de las fases en el producto y no la formación de una nueva fase cristalográfica diferente a la de partida.

4.2.1.1 Nitruros monometálicos

En la figura N° 17, se muestran los difractogramas del sólido precursor de la sal de sulfato de níquel (P-Ni) y sus correspondientes síntesis, con amoníaco (N-NiAB) y con nitrógeno (N-NiBB), ambas a 500°C con una rampa de calentamiento de 20°C/min durante 2 horas.

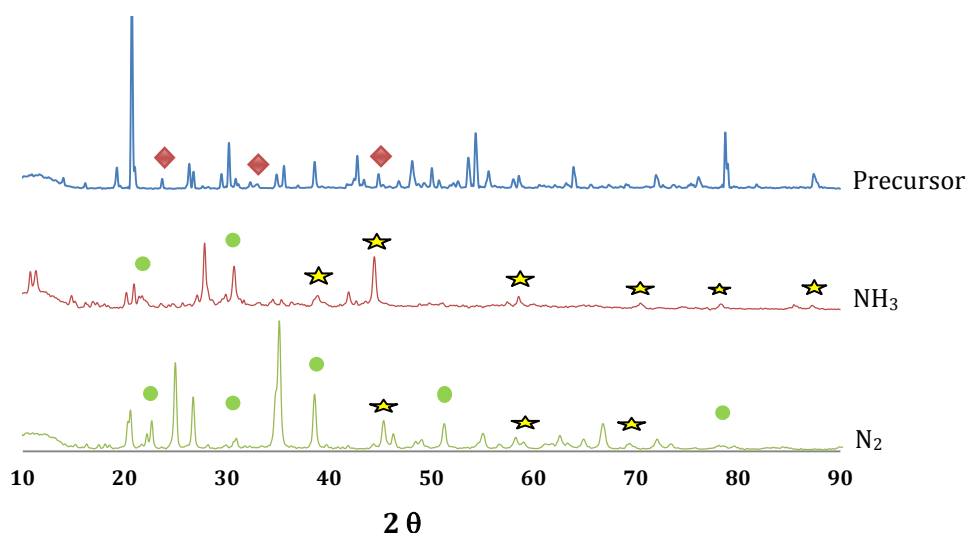


Figura N° 17: Difractogramas del precursor y nitruros de la sal del sulfato de níquel. (♦) Ni_2O_3 ; (★) Ni_3N ; (●) Ni_3S_2 .

En la figura N° 17 se puede ver la diferencia significativa entre el patrón de la sal precursora y los sólidos sintetizados con los diferentes gases, esto corrobora la presencia de nuevos compuestos o de nuevas fases. Se logró identificar las fases del óxido de níquel (Ni_2O_3) en el difractograma del precursor que corresponde a la base de datos (pdf-85-1977). En el caso del sólido sintetizado con el flujo de amoníaco (N-NiAB) se obtuvieron picos anchos, lo que indica formación de complejos mucho más amorfos, lográndose identificar la formación de la fase del nitruro de níquel (Ni_3N) y sulfuro de níquel (Ni_3S_2), estas fases corresponden a la base de datos (pdf-10-0280 y pdf-020772) respectivamente. Seguidamente en el patrón de difracción del sólido sintetizado con nitrógeno (N-NiBB), se puede ver que de igual manera se obtuvo picos más anchos, y muy poco de ellos

corresponden a la fases del nitruro de níquel y sulfuro de níquel que de igual manera coincide con la base de datos mencionada anteriormente, hay picos que coinciden con la base de datos de sulfato de níquel (pdf-13-0435). Se puede decir que el flujo de nitrógeno, bajo estas condiciones no favoreció la formación total del nitruro.

Seguidamente se presenta los patrones de difracción que pertenecen al precursor obtenido de la sal de níquel con el complejo hexametilentetramina (P-NiH) y los nitruros sintetizados a las temperaturas de 600 y 800°C con amoníaco y nitrógeno por separado.

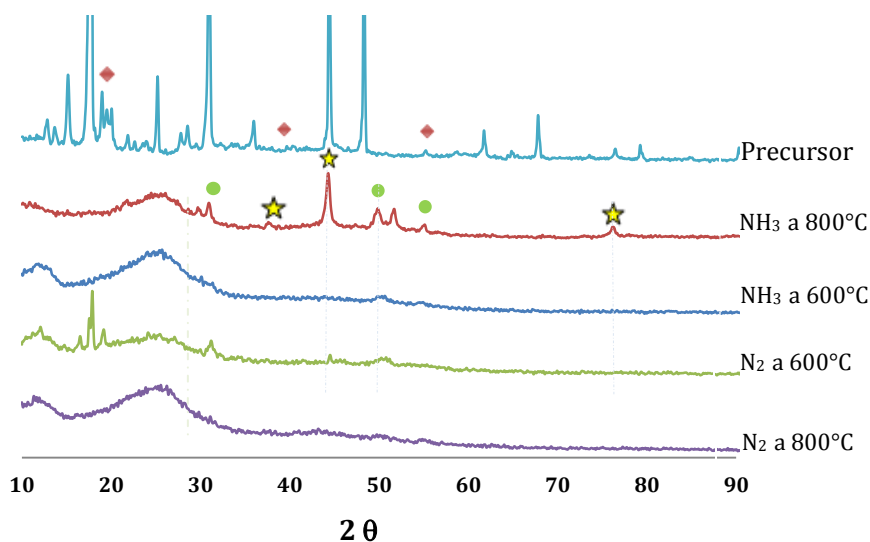


Figura N° 18: Difractograma del sólido precursor de la sal del sulfato de níquel con HMTA [IVIC]. (♦) NiO₂ (★) Ni₃N; (●) Ni₃S₂

De la figura N°18 se puede ver que en el difractograma del sólido precursor se puede identificar las fases del óxido de níquel que coinciden con la base de datos (pdf-851977). También se puede apreciar las diferencias entre los difractogramas de los nitruros, por ejemplo el sintetizado con amoníaco a la temperatura de 800°C fue el que presentó picos más pronunciados y se identificaron las fases del nitruro de níquel que coincide con la base de datos

(pdf-100280), sulfuro de níquel (pdf-020772) mientras que en el sintetizado con amoníaco a 600°C se identificaron algunos picos de sulfuros y óxidos del metal. El sólido sintetizado con nitrógeno a 600°C presentó fase formadas del óxido del metal pero también se forma la fase del nitruro correspondiendo a la base de datos mencionada anteriormente, por otro lado la síntesis a 800°C se obtuvo que las fases que se identificaron pertenecen a sulfuros de níquel, por lo que a esta temperatura no se favoreció la nitruración. Todos los difractogramas de las síntesis tienen picos más anchos y bajos en comparación con el precursor.

La figura N° 19 muestra los difractogramas del precursor proveniente de la sal de níquel y el complejo carbonato de guanidina (P-NiCG) sintetizados a 300°C con amoníaco (N-NiCGA) y nitrógeno (N-NiCGB). En el caso del precursor se identificó los picos del óxido de níquel por la base de datos (pdf-85-1977), los demás picos corresponde a el complejo carbonato de guanidina y parte del sulfato de níquel. De igual forma se observa que para ambas síntesis no se identificaron fases del nitruro de níquel.

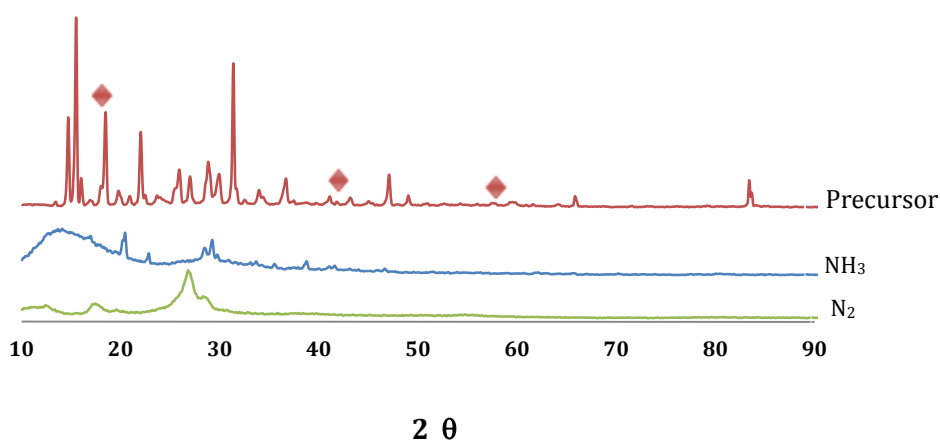


Figura N° 19: Difractograma del sólido precursor de la sal del sulfato de níquel con CG ($\blacklozenge$) NiO₂.

En los difractogramas que se muestran a continuación se observan los patrones correspondientes a la síntesis del nitruro de vanadio, la cual se realizó a temperatura de 700°C, con los diferentes gases de síntesis nitrógeno y amoníaco.

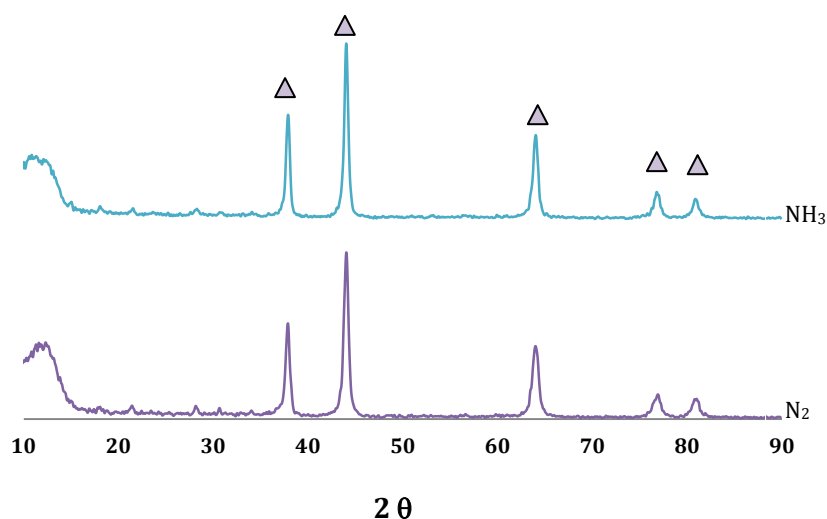


Figura N° 20: Difractograma del sólido precursor de la sal vanadato de amonio (Δ) VN

En estos difractogramas de la figura N° 20 fueron identificados la formación de la fase de nitruro de vanadio con la base de datos (pdf-25-0047), en ambos sólidos se presenta la misma fase lo cual indica que ambas condiciones son óptimas para la formación del nitruro.

Seguidamente se muestran los patrones de difracción para el precursor de la sal de vanadio con el complejo carbonato de guanidina (P-VCG) y las síntesis a 300°C con amoníaco(N-VCGA) y nitrógeno (N-VCGB).

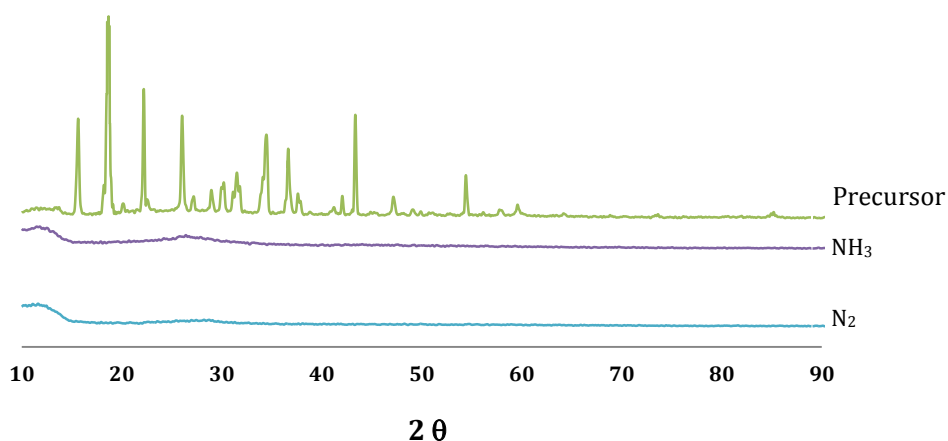


Figura N° 21: Difractograma de la sal de vanadio con el complejo carbonato de guanidina.

En la figura anterior se puede observar en los difractogramas que para ambas síntesis no se identificaron fases de nitruros de vanadio por lo que puede decir que las condiciones a las cuales se realizó la síntesis no fue la indicada para tal proceso, y los sólidos formados no son idóneos para realizar HDS. Cabe destacar que se trabajó a esta temperatura 300°C ya que a altas temperaturas los reactores presentaban problemas de taponamientos difíciles de remover.

4.2.2.2 Nitruros bimetálico

A continuación se muestran los difractogramas de las muestras preparadas con las dos sales de níquel y vanadio sin y con los diferentes complejos orgánicos, así como las diferentes condiciones de síntesis de los nitruros, en la figura 32 están los patrones de difracción de la muestra precursora de las dos sales sin acomplexante (p-NiV) y los respectivos nitruros sintetizados a 800°C con amoníaco (N-NiVA) y con nitrógeno (N-NiVB) como gas de síntesis, en el precursor se identificaron las fases correspondientes al óxido de níquel y de vanadio.

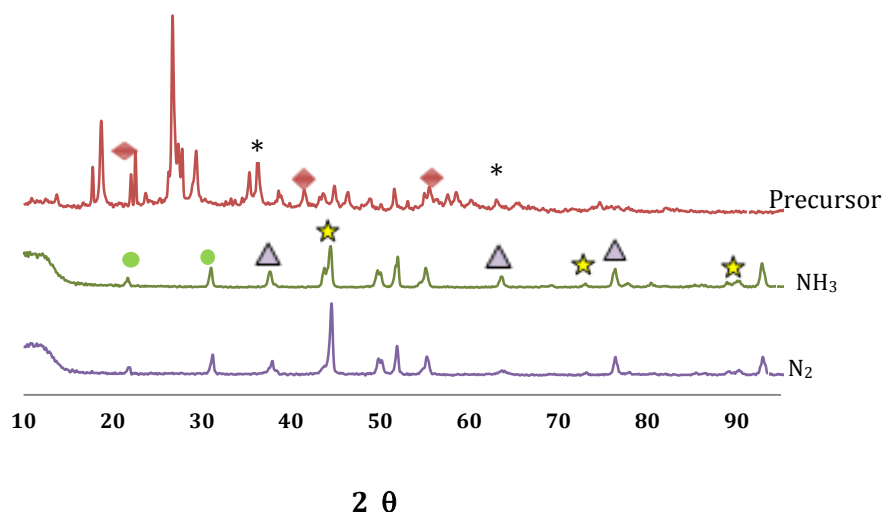


Figura N° 22: Difractograma del precursor y nitruros de níquel y vanadio
 (♦) NiO_2 , (*) V_2O_3 , (Δ) VN, (★) NiN, (●) Ni_3S_2

Se puede ver que reaccionó casi todo el precursor obteniéndose en ambas síntesis la formación de las fases de nitruros de níquel y vanadio así como también sulfuros de níquel, estas fases coinciden con la base de datos (pdf-02-0772, pdf-08-0126) respectivamente. La diferencia entre las dos síntesis, es que el sólido (N-NiVA) con amoníaco, tiene picos más anchos, por lo que es un nitruro mucho más amorfo y el más adecuado para el proceso de hidrodesulfuración del tiofeno.

En la figura que se muestra a continuación están los difractogramas que corresponde al sólido precursor de la sal de sulfato de níquel y metavanadato de amonio con el complejo de hexametilentetramina sintetizados a 250°C y 600°C para los diferentes gas se síntesis, nitrógeno y amoníaco. El difractograma del sólido de partida (p-NiVH), se pueden observar picos asociados al óxido de níquel (NiO_3) y óxido de vanadio (V_2O_3), identificado este ultimo por las tarjeta de la base de datos (pdf-851977). Para todos los patrones de difracción mostrados en la figura N°33 se nota la intensidad de los ángulos entre 10 y 20°

correspondiente a la señal del porta muestra donde se empleo adicionalmente un aro de plexiglás por la poca cantidad del sólido a analizar.

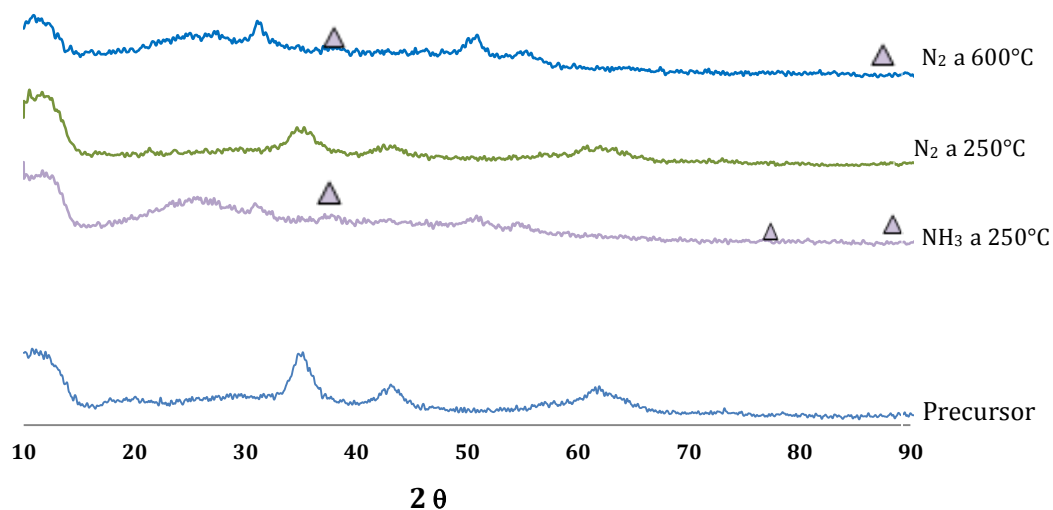


Figura N° 23: Difractograma del precursor y los nitruros de níquel y de vanadio con HMTA (Δ) VN

De la grafica anterior se puede apreciar que los difractogramas para todos los catalizadores bimetalicos con el complejo hexametilentatramina para las temperaturas de $250^\circ C$ y $600^\circ C$ no se obtuvieron picos pronunciados por lo que dificulta detectar claramente las fases, se puede decir que los sólidos son muy amorfos. Los sólidos sintetizados con nitrógeno a la temperatura de $600^\circ C$ se logró identificar la fase del nitruro de vanadio que corresponde a la base de datos antes mencionada, no se logro identificar la fase bimetalica porque no se cuenta con la base de datos, puede que estén fases solapadas. En los nitruros sintetizados con amoniaco a $250^\circ C$ se identifico la fase de nitruro de vanadio de acuerdo a la base de datos antes expuesta. Es importante mencionar que todavía quedan picos que no se registran con la base de datos.

Por consiguiente en la figura N° 24 se presenta los patrones de difracción del precursor bimetalico y los nitruros con amoniaco y nitrógeno sintetizados a la temperatura de 300°C.

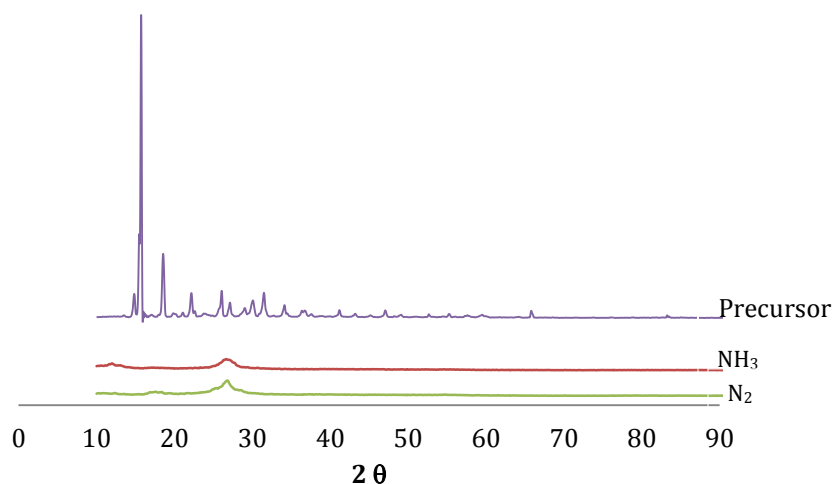


Figura N° 24: Difractograma del precursor y los nitruros de níquel y de vanadio con CG.

De la figura anterior se puede apreciar que para ambas síntesis no se logro identificar la fase del nitruro metálico, por lo que se deduce que las condiciones de síntesis no favoreció el proceso de nitruración para estos compuestos.

4.2.1 Análisis elemental (AE)

4.2.1.1 Nitruros monometálicos

El precursor de sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fue tratado con un flujo de amoniaco y de nitrógeno a 500°C, temperatura óptima arrojada por el análisis termogravimetrico para la formación del nitruro de níquel, para cada gas se empleó un flujo de 100ml/min a una rampa de calentamiento de 20°C/min durante 2 horas de reacción, a continuación se arrojan las composiciones química elementales en la tabla 5.

Tabla N° 5: Composición elemental del nitruro de níquel (N-Ni).

Muestra	Gas de Síntesis	%N		%S	
		E	T*	E	T*
N-NiA	NH ₃	4,921	3,254	14,759	14,814
N-NiB	N ₂	0,126	2,385	16,146	16,354

En la tabla anterior se puede ver los porcentajes máscicos de nitrógeno y de azufre para los diferentes nitruros, el porcentaje experimental (E) obtenido del análisis elemental y el porcentaje teórico (T*) basado en los compuestos identificados en difracción de rayos X y asumiendo una estequiometria de uno a uno en cada compuesto identificado, siguiendo un procedimiento descrito en el apéndice B. De esta forma, se puede determinar cantidad de nitrógeno y azufre presente en la muestra y descartar la formación del nitruro que no corresponde con el valor teórico, este hecho fue justificado por Lobos S. (2001), en su trabajo Síntesis y Caracterización de nitruros bimetálicos, (Ni, Fe, Mn, Nb, Co, Mo, W) partiendo de precursores oxídicos, empleando la técnica de análisis elemental. Según los resultados obtenidos los catalizadores presentan alto contenido de azufre lo que justifica las fases de sulfuros mostradas en el análisis de difracción y los picos que no se lograron identificar puede que corresponda la formación de nitrosulfuros de níquel. Con respecto al porcentaje de nitrógeno en el caso del catalizador sintetizado con amoníaco el porcentaje experimental es mayor por lo que cierta cantidad de nitrógeno en la muestra posiblemente no reaccionó. Por otro lado el catalizador sintetizado con nitrógeno mostró un porcentaje teórico mayor que el experimental por lo que se puede decir que no reaccionó todo el nitrógeno, y como se pudo ver en el difractograma los picos de nitruros fueron pocos, de esto se puede decir que las condiciones de síntesis no favoreció a la formación del nitruro metálico.

La tabla N° 6 muestra la composición del nitruro sintetizado a partir de la sal de sulfato de níquel pero con el complejo hexametilentetramina (HMTA), en este caso la síntesis del nitruro fue a las temperaturas de 600 y 800°C, son las temperaturas por encima y por debajo a la arrojada por el análisis termogravimétrico. El amoníaco y nitrógeno como gases de síntesis se utilizaron con una rampa de calentamiento de 20°C/min durante 2 horas. Se puede observar en la tabla como los porcentajes de nitrógeno aumentan considerablemente en comparación a los mostrados en la tabla N° 5 de la sal de níquel, de lo que se puede deducir que el complejo proporciona mayor cantidad de nitrógeno, favoreciendo el proceso de nitruración. A la temperatura de 800°C los porcentajes máxicos son menores que a 600°C, lo que se traduce en una mayor conversión en los elementos. Sin embargo cuando se compara los porcentajes teóricos y experimentales de nitrógeno para todos los nitruros el porcentaje teórico es menor por lo que la muestra tiene fases con nitrógeno que no se logra identificar. En el caso de los porcentajes de azufre los teóricos son mayores que los experimentales para todos los nitruros, esto se debe a que la estequiometría que se asume en el cálculo teórico es uno a uno en cada compuesto, por lo que no se cumple.

Tabla N° 6: Composición elemental del nitruro de níquel con HMTA (N-NiH)

Muestras	Gas de Síntesis	Temperatura (°C)	%N		%S	
			E	T*	E	T*
N-NiHA	NH ₃	800	15,821	7,577	3,486	8,66
N-NiHB	N ₂	800	20,637	7,142	2,221	16,326
N-NiHA	NH ₃	600	25,537	0	2,939	26,556
N-NiHB	N ₂	600	23,935	9,032	4,649	13,763

Por consiguiente en la tabla N° 7 se presenta las composiciones elementales de las muestras de la sal de níquel con carbonato de guanidina (CG) como acomplejante, sintetizadas a 300°C con un flujo de 100ml/min y una rampa de calentamiento de 20°C/min y 2 horas de reacción.

Tabla N° 7: Composición elemental del nitruro de níquel con CG(N-VCG)

Muestras	Gas de Síntesis	%N	%S
N-NiCGA	NH ₃	56,628	1,319
N-NiCGB	N ₂	57,108	0,000

En la tabla anterior ambas muestras presentan porcentajes considerables de nitrógeno, por lo que el carbonato de guanidina (CG) también aporta mayor cantidad de nitrógeno pero a esta temperatura no hubo mayor conversión, a esto se debe el alto porcentaje de nitrógeno. Los porcentajes de hidrógeno indica que no reacciono todo el precursor, y a esto se atribuye que en los difractogramas no se identifico ninguna fase. Las condiciones no favorecieron el proceso.

Seguidamente se presenta la composición elemental de la síntesis del sólido proveniente de la sal metálica de vanadio (NH₄VO₃), de igual manera se empleó un flujo de 100ml/min de amoníaco y nitrógeno a la temperatura de 700°C para la formación del nitruro de vanadio, obteniendo como resultado de análisis químico un aumento del porcentaje de nitrógeno para ambos sólidos en comparación con la sal precursora.

Tabla N° 8: Composición elemental del nitruro de vanadio (N-V)

Muestras	Gas de Síntesis	%N
N-VA	NH ₃	15,894
N-VB	N ₂	14,038

Como se puede observar en la tabla anterior, para el sólido tratado con un flujo de amoníaco, el porcentaje de nitrógeno es mayor en 1%, por lo que se espera la formación del nitruro en ambas muestras, además el porcentaje de hidrógeno resulto un valor muy pequeño (0,1%), el cual indica el consumo total de la sal precursora.

En la tabla que sigue se presenta las composiciones elementales de la muestra sintetizada a partir de la sal de vanadio con el complejo carbonato de guanidina a 300°C a las mismas condiciones mencionadas anteriormente.

Tabla N° 9: Composición elemental del nitruro de vanadio con CG.

Muestras	Gas de Síntesis	%N	%H
N-VCGA	NH ₃	46,636	3,145
N-VCGB	N ₂	33,664	2,608

En la tabla N° 9 se puede observar un aumento en los porcentajes de nitrógeno en comparación a los que se muestran en la tabla N° 8 por lo que el complejo carbonato de guanidina proporcionó mayor cantidad de nitrógeno. La diferencia entre los sólidos en el porcentaje de nitrógeno es de 12%, sin embargo a esta temperatura no reaccionó todo el precursor y esto se deduce por los porcentajes de hidrógeno que presenta ambas muestras. De igual manera en estos sólidos no se identifico ninguna fase de nitruro, por lo que a estas condiciones de temperatura y rampa de calentamiento no favoreció.

4.2.1.2 Nitruros bimetálicos

En la tabla N° 10 se muestra las composiciones del análisis elemental del nitruro bimetálico (N-NiV) proveniente de la sal sulfato de níquel y metavanadato de amonio, las respectivas síntesis fueron a la temperatura de 800°C, temperatura

óptima que arrojó el análisis de ATG. El flujo fue de 100ml/min de amoníaco y de nitrógeno para cada síntesis, con rampa de calentamiento de 20°C/min y 2 horas como tiempo de reacción.

Tabla N° 10: Composición elemental del nitruro níquel- vanadio

Muestra	Gas de síntesis	%N		%S	
		E	T*	E	T*
N-NiVA	NH ₃	2,951	5,201	7,135	11,881
N-NiVB	N ₂	4,630	5,201	3,396	11,881

De los resultados de la tabla N° 10 se puede apreciar los valores de los porcentajes máscos experimentales y teóricos de azufre y nitrógeno. En el caso de los porcentajes de nitrógeno en ambos catalizadores el porcentaje teórico es mayor pero la diferencia no es grande y puede que cierta cantidad del nitrógeno no reacciona. Pero cabe destacar que en ambos sólidos se formó la fase del nitruro de níquel y vanadio por lo que las condiciones de síntesis favoreció la nitruración. Con respecto a los porcentajes de azufre teóricos son mayores que los experimentales lo que se presume que no reaccionó todo el azufre, sin embargo en los patrones de difracción se identificaron compuestos sulfurados.

La síntesis del nitruro bimetálico de níquel-vanadio con el complejo HMTA, se realizó a las temperatura de 250 y 600°C, con la rampa de calentamiento de 20°C/min y 2 horas de reacción evaluando los gases de síntesis nitrógeno y amoníaco. Los resultados de las composiciones elementales se muestran a continuación en la tabla N° 11.

Tabla N° 11: Composición elemental del nitruro níquel- vanadio con HMTA

Muestra	Gas de Síntesis	Temperatura (°C)	%N	
			E	T*
N-NiVHA	NH ₃	250	21,259	21,538
N-NiVHB	N ₂	250	1,525	18,300
N-NiVHA	NH ₃	600	3,543	-
N-NiVHB	N ₂	600	6,461	8,974

Se puede observar en la tabla anterior los porcentajes máxicos teóricos y experimentales de los diferentes catalizadores y así evaluar la formación de los nitruros. A la temperatura de 250°C el catalizador sintetizado con amoníaco muestra porcentajes altos de nitrógeno y en el patrón de difracción se identificó la fase de nitruro de vanadio, sin embargo el porcentaje teórico es mayor al experimental lo que quiere decir que la relación estequiométrica no es uno a uno como se asume en el cálculo de dicho valor. Por el contrario, el catalizador sintetizado con amoníaco a la temperatura de 600°C muestra menor porcentaje de nitrógeno experimental, pero no presenta fase nitrurada. En los catalizadores sintetizados con nitrógeno se muestra que ambas temperaturas el porcentaje teórico es mayor que el experimental de lo se asocia al cálculo del valor teórico, sin embargo en estos catalizadores si se formaron las fase nitruradas de vanadio pero no del níquel.

La tabla N° 12 muestra los resultados del análisis elemental de la síntesis de los nitruros bimetálicos pero con el complejo carbonato de guanidina a la temperatura de 300°C a las mismas condiciones utilizadas anteriormente.

Tabla N 12: Composición elemental del nitruro níquel- vanadio con CG

Muestra	Gas de Síntesis	%N	%H	%S
N-NiVCGA	NH ₃	52,430	3,031	3,040
N-NiVCGB	N ₂	51,379	3,078	3,954

En la tabla 12, se puede ver los porcentajes altos de nitrógeno por lo que favorece a la formación de la fase de nitruros pero también por los porcentajes de hidrógeno y azufre se puede decir que a estas condiciones no reaccionó todo el precursor y puede que se hayan formado otras fases como sulfuros y óxidos.

4.3 Evaluación catalítica en HDS de los nitruros

En esta sección se muestra la evaluación catalítica de algunos de los nitruros estudiados anteriormente, se midió la conversión de tiofeno durante 120 minutos de reacción, así como se evaluó el efecto de pre-tratamiento realizado a antes de la reacción con el tiofeno, la pre-sulfuración con disulfuro de carbono (CS₂), la reducción con hidrógeno (H₂) y el sin-pretratamiento (ST) donde se evalúa el sólido directamente con tiofeno.

4.3.1 Nitruros monometálicos

En la figura N° 25 que sigue se presenta la conversión catalítica con el pre tratamiento con disulfuro de carbono de los sólidos monometálico de níquel sintetizado con nitrógeno y amoníaco a 500°C.

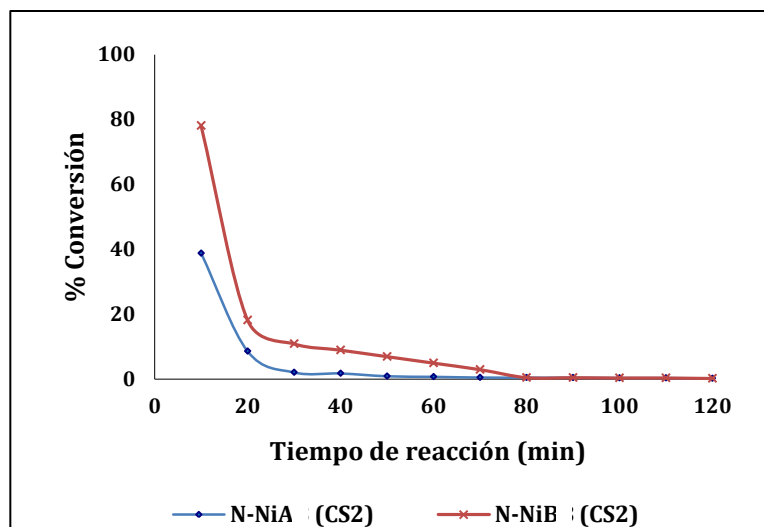


Figura N° 25: Conversión de tiofeno en función del tiempo para el nitruro de níquel bajo el efecto del pre-tratamiento

En el gráfico anterior se observa claramente la diferencia del porcentaje de conversión de tiofeno con el pre tratamiento de disulfuro de carbono; el sólido sintetizado con nitrógeno (N-NiB) fue quien presentó mayor conversión con un 80% aproximadamente y es importante mencionar que este sólido en el análisis elemental presentó mayor cantidad de azufre y en difracción presentó fases de sulfuros del metal el cual es activo hacia el proceso de hidrodesulfuración, por otro lado el catalizador sintetizado con amoníaco (N-NiA) que presentó fases del nitruro de níquel dio una conversión de 38% aproximadamente, se puede decir que el nitruro metálico si tiene actividad catalítica. En ambas síntesis la conversión disminuye progresivamente con el tiempo. Se puede decir que la pre-sulfuración forma los sitios activos de cargas aniónicas las cuales son responsables de la conversión del tiofeno. Los sólidos sin pre-tratamiento no muestran actividad. Por consiguiente se asume que la actividad del catalizador, está asociada a una modificación en la superficie del catalizador provocada por el azufre, formando una fase nitrosulfurada en la superficie, lo cual concuerda con lo propuesto por (Dhandapani y Oyama, 1997). Como en el análisis elemental se comprobó la presencia de nitrógeno en los catalizadores

nitrurados. Se asume que la nitruración promueve la formación de poros en la superficie del catalizador.

La figura N°26 ilustra la conversión en la evaluación catalítica del nitruro de níquel con el complejo hexametilentetramina sintetizados con nitrógeno a 600°C con y sin pre tratamiento.

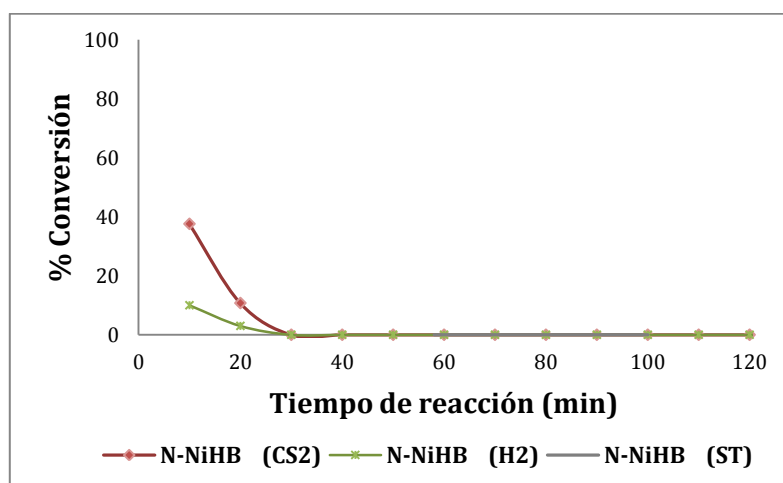


Figura N° 26: Conversión de tiofeno en función del tiempo para el nitruro de níquel con el complejo HMTA bajo el efecto del pre-tratamiento

De la figura N° 26 se puede ver que el nitruro con el pre-tratamiento de disulfuro de carbono presenta mayor conversión de tiofeno, alrededor del 40%, esto puede deberse a que los átomos de azufre del catalizador, del tiofeno y el disulfuro se atraen entre sí favoreciendo la conversión; en el pre tratamiento con hidrógeno el catalizador alcanza una conversión de 19% que de igual manera fue disminuyendo en el tiempo, sin pre tratamiento el nitruro no se activa por lo tanto no arroja conversión.

En la figura N°27 se muestra la conversión en el proceso catalítico de hidrodesulfuración del tiofeno para el nitruro de vanadio sintetizado con amoníaco (N-VA), este sólido presentó mayor porcentaje de nitrógeno en su composición química y una área promedio superficial de 27m²/g, en la figura se

puede ver el comportamiento del sólido para los dos pre-tratamientos y sin pre-tratamiento.

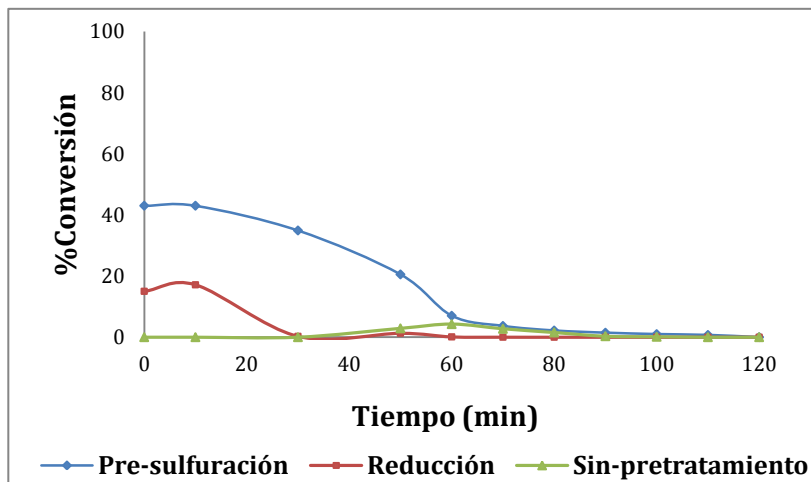


Figura N° 27: Conversión de tiofeno en función del tiempo para el nitruro de vanadio bajo el efecto del pre-tratamiento

Como se puede ver con el pre tratamiento de disulfuro de carbono se obtiene mayor conversión luego en el que se realiza la reducción reportó una conversión intermedia que va disminuyendo en el tiempo, el sólido sin pre-tratamiento no muestra actividad aparente sino después de un tiempo de reacción, esta actividad es momentánea y posiblemente es debido a que el tiofeno sulfura la superficie del sólido creando sitios activos que posteriormente se desactivan.

4.3.2 Nitruros bimetalicos

La figura N° 28 muestra la conversión del tiofeno en el proceso de HDS para la evaluación del catalizador bimetalico de níquel vanadio sintetizado con amoniaco a 800°C la evaluación se realizó con el pre tratamiento de disulfuro de carbono.

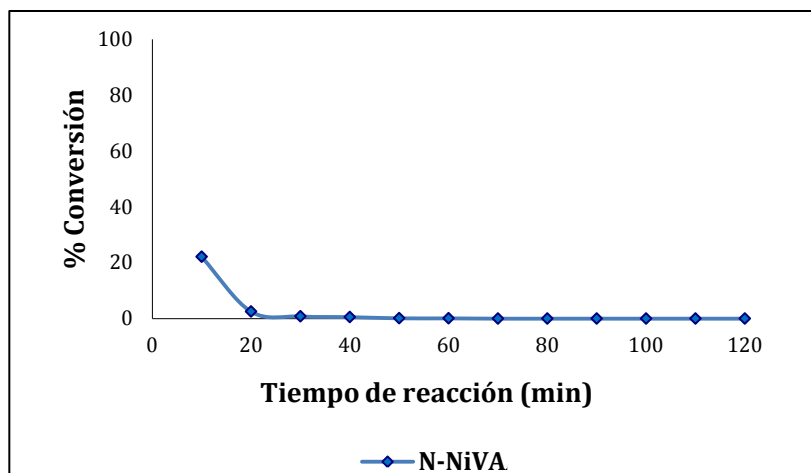


Figura N° 28: Conversión de tiofeno en función del tiempo para el nitrato de níquel vanadio bajo el efecto del pre-tratamiento

De la figura anterior se puede ver que el catalizador presentó una conversión de 21% pero luego se desactivo completamente a los 20 min de reacción.

En la figura N°29, se puede ver la conversión con la pre sulfuración de los catalizadores bimetálicos sintetizados a diferentes condiciones estos sólidos presentaron fases de nitratos de níquel y de vanadio. El sólido sintetizado con nitrógeno a la temperatura de 250°C (N-NiVB*) presentó mayor conversión del tiofeno, luego le sigue el sintetizado a 800°C (N-NiVB) y por último el sintetizado con amoníaco a 800°C que presentó una actividad de 10% aproximadamente. La alta actividad de los catalizadores se atribuye a que la nitruración y el nitrógeno en la muestra promueven la formación de poros en la superficie del catalizador, esto contribuye a lo reportado en el estudio de (Dhandapani y Oyama, 1997).

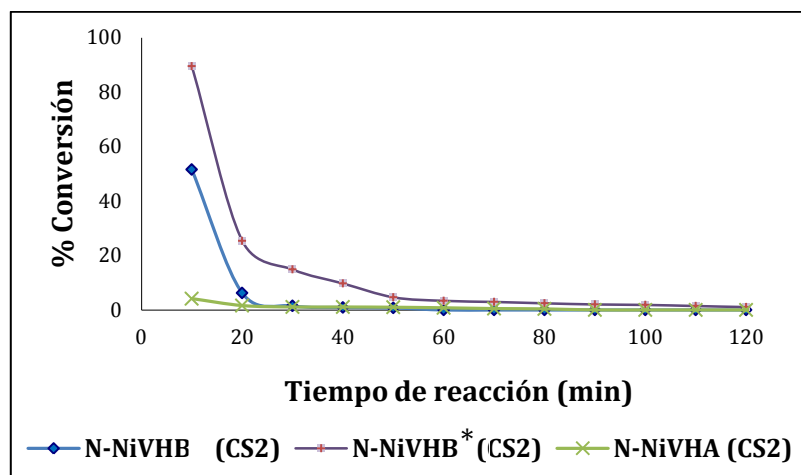


Figura N° 29: Conversión de tiofeno en función del tiempo para el nitrato de níquel vanadio con HMTA bajo el efecto del pre-tratamiento

4.3.3 Caracterización de los catalizadores post evaluación catalítica

En la evaluación de los catalizadores una vez que fueron sometidos al proceso de hidrodesulfuración (HDS), se empleó el análisis elemental y difracción de rayos X, en estos resultados se evidenció un aumento en el porcentaje de azufre y en los patrones de difracción se identificó los picos de los sulfuros de níquel, es decir los elementos presentes en las muestras formaron enlaces Ni-S con el azufre perteneciente al CS₂ al momento de la presulfuración.

A continuación se presentan los patrones de difracción de los catalizadores de sulfato de níquel y los catalizadores bimetálicos níquel vanadio con hexametilentetramina, en todos los difractogramas se determinó la fase de sulfuro de níquel correspondiente a la base de datos (pdf-020772).

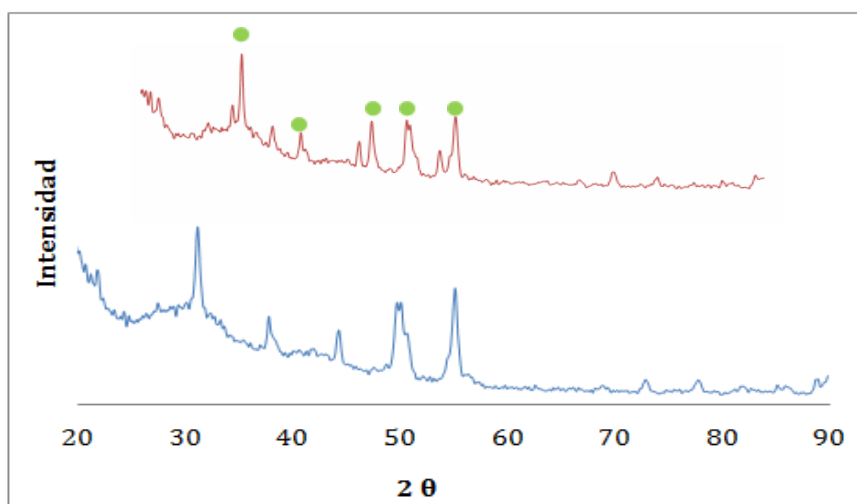


Figura N° 30. Difractograma del catalizador de la sal del sulfato de níquel después de HDS
(●) Ni_3S_2

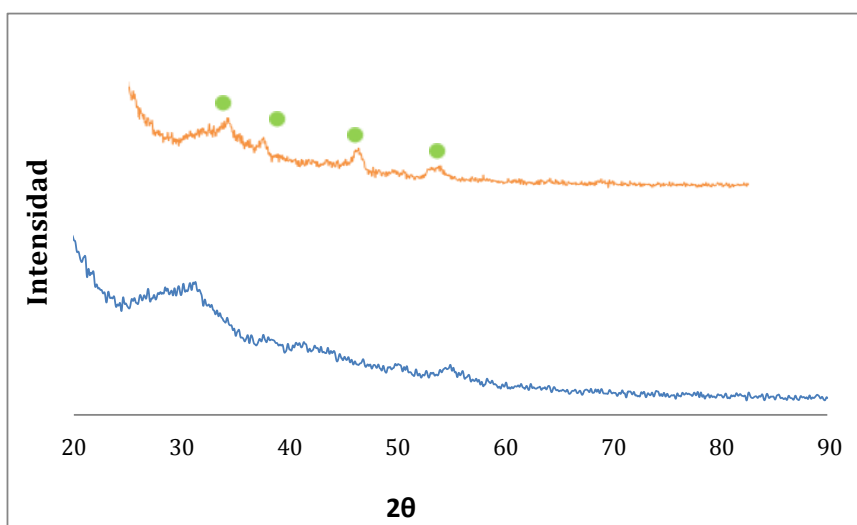


Figura N° 31. Difractograma de los catalizadores bimetalico con HMTA después de HDS
(●) Ni_3S_2

Tabla N° 13. Composición elemental de los catalizadores antes y después de HDS

Muestra	Tratamiento	%N	%S	%N	%S
		Antes de HDS		Después de HDS	
NiV A(800°C)	ST	-	-	-	-
	CS ₂	2,951	7,135	2,123	18,811
NiHMTA B(600°C)	ST	23,935	4,649	23,905	4,489
	CS ₂	23,935	4,649	20,231	4,746
	H ₂	23,935	4,649	24,750	3,830
NiVHMTA B(250°C)	ST	1,525	-	3,142	8,312
	CS ₂	1,525	-	1,963	12,496
NiVHMTA B(600°C)	ST	6,461	-	9,103	8,130
	CS ₂	6,461	-	8,378	8,391
NiVHMTA A(250°C)	ST	21,259	-	19,045	4,480
	CS ₂	21,251	-	17,311	4,860

En la tabla anterior se puede apreciar las composiciones del análisis elemental de los diferentes nitruros sometidos al proceso de hidrodesulfuración del tiofeno con y sin el efecto del pre-tratamiento, así como también se muestran las composiciones antes de ser sometido a dicho tratamiento, como se evidencia en todos nitruros aumento el porcentaje de azufre, por lo que el azufre ocupa los sitios activos del catalizador y es lo que ayuda a obtener la actividad. Por otro lado los porcentajes de nitrógenos después del proceso HDS tienden a disminuir.

CONCLUSIONES

- Las sales metavanadato de amonio y sulfato de níquel formaron complejos distintos con hexametilentetramina y carbonato de guanidina.
- La síntesis de nitruros de vanadio y níquel bimetálicos no fue posible bajo la metodología empleada, obteniéndose mezclas de nitruros y óxidos de cada metal por separado.
- La temperatura y el gas de síntesis influyeron en la formación de los nitruros.
- El amoniaco como gas de síntesis favorece a la formación del nitruro metálico.
- Se evidenció la presencia de nitrógeno en los catalizadores nitrurados, en análisis elemental, demostrando la formación de nitruros en los catalizadores.
- Los complejos hexametilentetramina y carbonato de guanidina proporcionan mayor cantidad de nitrógeno.
- Con el pre tratamiento con disulfuro de carbono de los catalizadores antes de la reacción de hidrosulfuración se alcanzan mayores conversiones de tiofeno.
- El nitruro bimetálico con el complejo Hexametilentetramina arrojó mejores resultados en el proceso de conversión del tiofeno.

- Se determinó que el pretratamiento de los catalizadores con disulfuro es eficiente, pues mejora la actividad de todos los catalizadores.
- Los nitruros que presentaron actividad catalítica se desactivaron rápidamente.

RECOMENDACIONES

- Bajar la rampa de calentamiento en la síntesis de los nitruros para evitar el taponamiento en los reactores.
- Utilizar la reacción a temperatura programada utilizando más de una etapa de calentamiento para de esta manera obtener nitruros bimetalicos.
- Optimizar las condiciones de síntesis de los sólidos con carbonato de guanidina.
- Soportar los nitruros máxicos obtenidos en esta investigación, de manera de aumentar el área superficial de los mismos y por ende aumentar su potencial catalítico en la reacción de hidrodeshulfuración de tiofeno.
- Preparar el precursor bimetalico utilizando otra relación estequiométrica de níquel/vanadio, a manera de evaluar el efecto del metal activo y promotor en la reacción.

BIBLIOGRAFÍA

Afnasiev, P. (2011). New single rout to the molybdenum nitride Mo₂N. Inorganic Chemistry. 47, 5317-5319.

Arlene Hernandez,, Lizza Jansen,Yraida Díaz, Joaquín Brito, Carolina Pfaff. Síntesis y Caracterización de carburos y/o nitruros máxicos de vanadio obtenidos por descomposición térmica de polioxovanadatos. XVII Encuentro Venezolano de Catálisis, Choroní, (2009).

ATSDR. (2009). ATSDR. (D. d. EE.UU, Productor) Recuperado el 9 de septiembre de 2011, de Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades: www.atsdr.cdc.gov.com

Cristina Giordano, Christian Erpen, Weitang Yao, Bettina Milke, Markus Antonietti. Metal Nitride and Metal Carbide Nanoparticles by a Soft Urea Pathway. Chem. Mater. 2009, 21, 5136–5144.

Skoog, D. (1994). "Principios de Análisis Instrumental (5ta ed ed.). México: Nueva Editorial Interamericana.

Hargeaves Anthony E., R. J. (1979). An investigation of the mechanism of the hydrodesulfuration of thiophene over sulfided Co-Mo/γAl₂O₃ catalysts: II the effect of promotion by cobalt on the C-S bond cleavage and double-bond hydrogenation/dehydrogenation activites of tetrahydrothiophene.

James, T. (1992). Principles of catalyst development. New York and London: Plenum Press.

José Alberto Lumbreras, Gabriel Alonzo Nuñez, Guillermo Sandoval, José Aarón Melo, Sergio Robles y Ricardo García Alamilla. Síntesis y Caracterización de Nitruros y Carburos de Vanadio. Rev. Int. Contam. Ambient. 24, 2007 (13-19).

Levenspiel, O. (1975). Ingeniería de las reacciones químicas. Barcelona-España: Reverté.

Marty, C. (2007). Refining Course TPA.

Masatoshi Nagai, Kenichiro Hada, Junko Tanabe y Shinzo Omi. (2001). Characterization of Cobalt Molybdenum Nitrides for Thiophene HDS by XRD, TEM, and XPS, Journal of Catalysis 207, 10–22.

Nag, N. K. (1979). Hydrodesulfurization of polycyclic aromatics catalyzed by sulfided Co-MoO₃/Y-Al₂O₃: The relative reactivities, Journal of Catalysis, 57, 509-512.

Neylon, M. K. (1999). Catalytic properties of early transition metals nitrides and carbides: n-butane hydrogenolysis, dehydrogenation, and isomerization. Applied Catalysis.

Oyama, S. T. (1988). Preparation and characterization of early transition-metals carbides and nitrides. Ind. Eng. Chem Res. 27, 1639-1648.

OTHMER, K. (1966). Encyclopedia of Chemical Technology (2da ed., Vol. 13 y 20). New York: Wiley.

PERRY. (2001). Manual de Ingeniero Químico (7a ed., Vol. II). España: Mc GrawHill.

Pavan K., N. (2005). Surface Chemistry-Heterogeneous Catalysis. Thesis. University of Cape Town, USA.

RAYNER, G. (2000). Química Inorgánica (2da ed.). España: Prentice Hall.s., 27, 1639-1648.

Rosevelyn Serrano, Yraida Díaz, Gustavo Castro, Esteban Barrios, Alberto Abornoz, Joaquín Brito, Freddy Arenas, Síntesis por carbonitruración térmica de Nitruros refractarios. Parte 1: Nitruro de Vanadio. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2008; 28 (2): 129-138.

S.T Oyama, The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1996.

Taniguchi M., I. T. (1964). Mechanism of thermal decomposition of Ammonium Metavanadate.

Tomaszewicz E., M. K. (2004). Mechanism and kinetics of thermal decomposition of nickel (II) sulfate (VI) hexahydrate. Institute of Chemistry and Environment Protection.

V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, J. Adjaye. Comparison of P-containing γ -Al₂O₃ supported Ni-Mo bimetallic carbide, nitride and sulfide catalysts for HDN and HDS of gas oils derived from Athabasca bitumen. Applied Catalysis A: General 311 (2006) 155-163.

Zhiwei Zhao, Ying Liu, Hong Cao, Jinwen Ye, Shengji Gao, Mingjing Tu. Synthesis of VN nanopowders by thermal nitridation of the precursor and their characterization. Journal of Alloys and Compounds 464 (2008) 75-80.

APÉNDICE

Apéndice A

Tabla N° 14. Composición elemental de los precursores y la fórmula molecular estimada.

Código	Metal	Complejo	% N	% S	Fórmula molecular estimada
p-Ni	Ni	-	0	10,66	NiSO ₄ ·6H ₂ O
p-V	V	-	13,08	0	NH ₄ VO ₃
p-NiV	NiV	-	5,13	9,86	Ni _{1,1,29} (VO ₃) _{1,29} (SO ₄)(NH ₄) _{1,29}
pHMTA-Ni	Ni	HMTA	25,01	1,86	Ni _{3,03} (SO ₄)+(N ₄ (CH ₂) ₆) _{8,16} +(H ₂ O) _{1,18}
pHMTA-V	V	HMTA	27,05	0	(VO ₃)+(N ₄ (CH ₂) ₆) _{5,05} +(H ₂ O) _{1,42}
pHMTA-NiV	NiV	HMTA	33,77	1,617	Ni(VO ₃)(SO ₄) _{1,14} +(N ₄ (CH ₂) ₆) _{7,5} +(H ₂ O) _{5,79}
pCG-Ni	Ni	CG	32,75	1,82	Ni _{2,98} (CO ₃) _{2,77} +C(NH ₂) ₃ +(H ₂ O) _{2,95}
pCG-V	V	CG	31,52	0	(VO ₃) _{0,98} (NH ₄) _{0,42} (Ni ₃)(C(NH ₂) ₃) _{0,91}
pCG-NiV	NiV	CG	32,58	1,93	Ni(VO ₃)(SO ₄) _{1,67} +(C(NH ₂) ₃) _{8,4} +(H ₂ O) _{5,67}

En la tabla anterior se presenta los porcentajes de nitrógeno y azufre de los precursores arrojados por el análisis elemental, así como también se muestra las formula molecular estimada a partir de los porcentajes elementales, el cálculo se muestra en el apéndice B.

- ❖ Espectros de infrarrojo de los precursores monometálicos de las sales sin acomplejante.

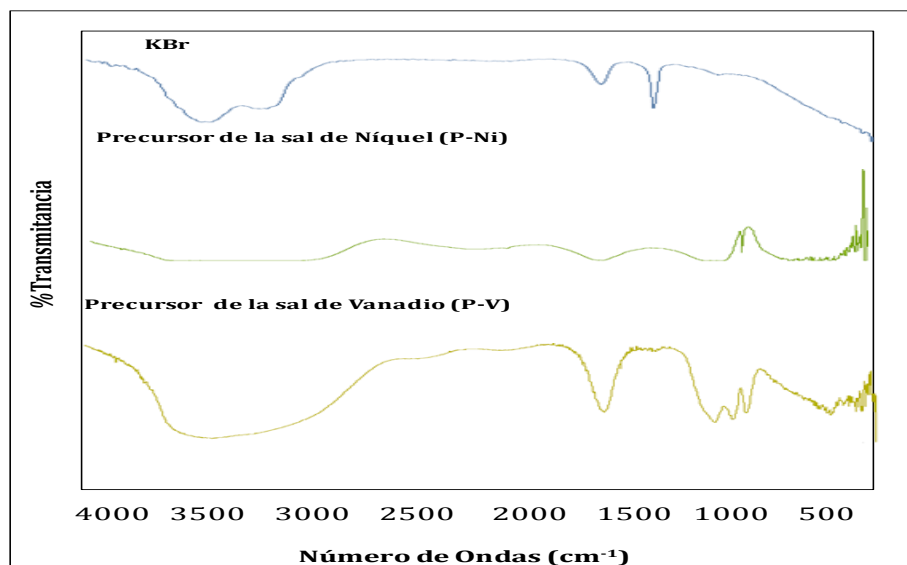


Figura N° 32: Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de los precursores sin acomplejante (P-Ni), (P-V).

- ❖ Espectros de infrarrojo de los precursores monometálicos de las sales con hexametilentetramina

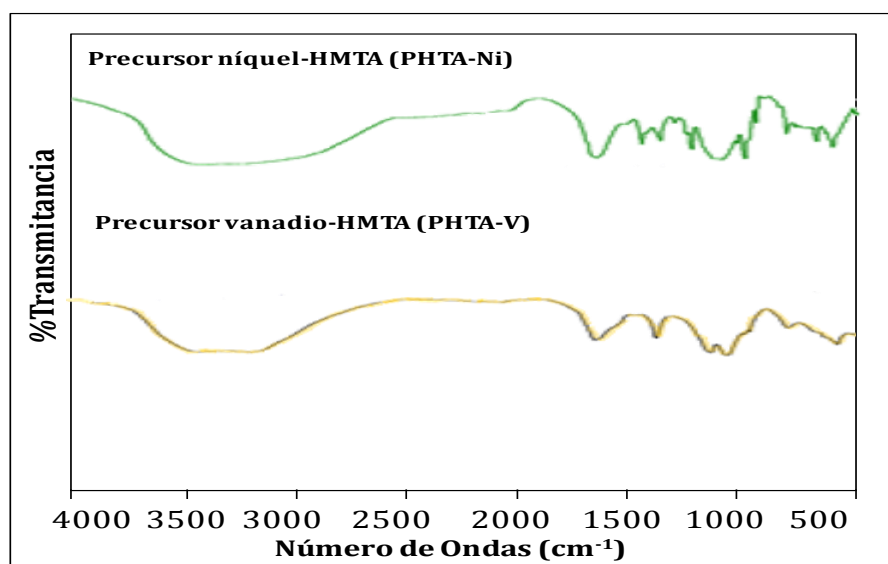


Figura N° 33: Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de los precursores de con hexametilentetramina (pHTA-Ni), (pHTA-V).

❖ **Espectros de infrarrojo de los precursores monometálicos de las sales con carbonato de guanidina**

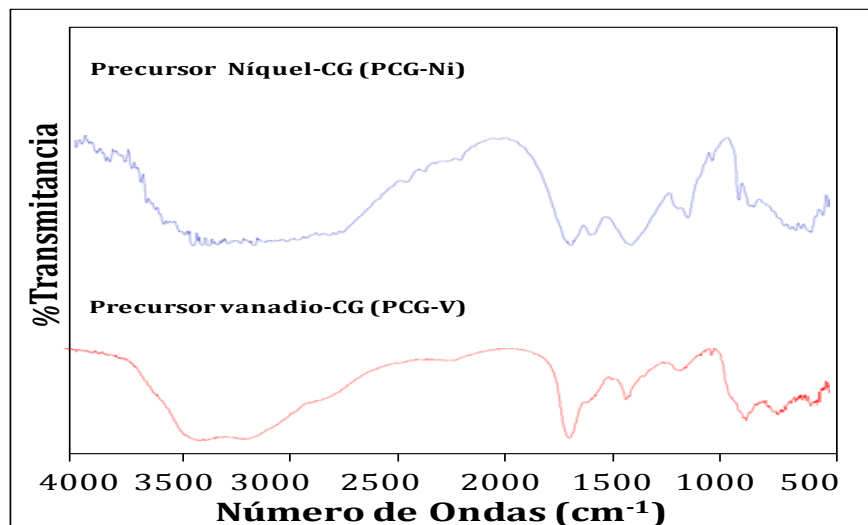


Figura N° 34: Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de los precursores de con carbonato de guanidina (pCG-Ni), (pCG-V).

❖ **Análisis termogravimétrico de los precursores monometálicos de las sales con carbonato de guanidina**

En la figura N°35 se observa el termograma del precursor metal-orgánico monometálico de vanadio-hexametilentetramina, en cual se puede observar que el compuesto presenta una descomposición térmica drástica.

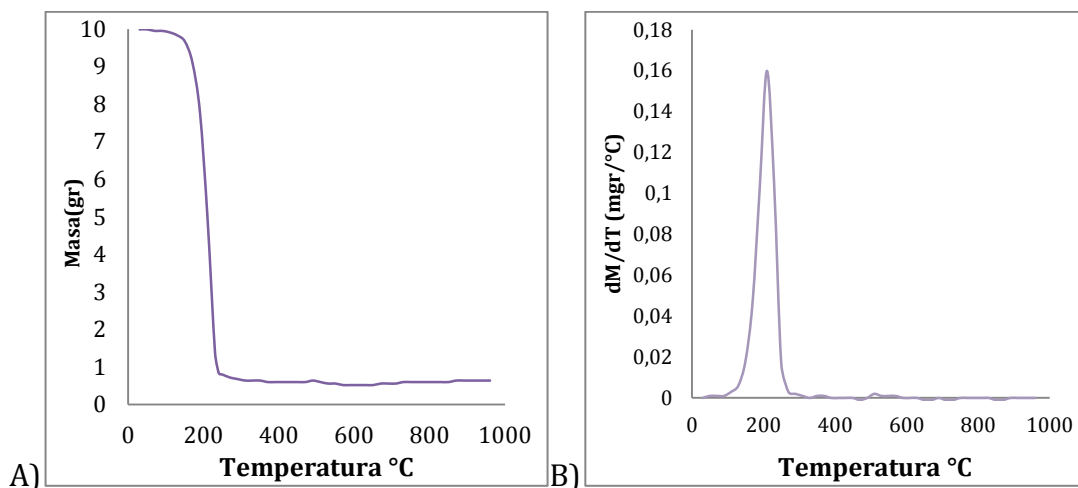


Figura N° 35. Termograma A) Termograma diferencial B) del precursor metal-orgánico monometálico de vanadio-hexametilentetramina bajo atmosfera inerte.

Se puede ver la descomposición drástica de la masa inicia a partir de los 30°C y hasta los 235°C revelando una pérdida del 91,6% de su masa perteneciente a la humedad (agua no estructural) y al agua estructural contenida en la muestra, además se presume que paralelamente ocurre el desprendimiento de los grupos funcionales pertenecientes al complejo orgánico y al monovanadato de amonio hasta la formación del oxido del metal (Taniguchi, 1964), similar ocurre con la figura N° 36 que corresponde al precursor monometálico de níquel con HMTA .

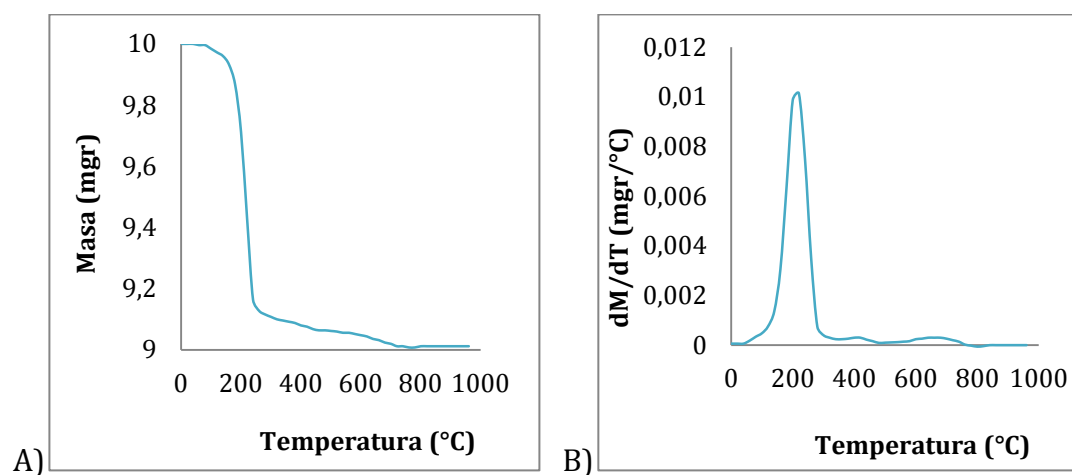


Figura N° 36. Termograma A) Termograma diferencial B) del precursor metal-orgánico monometálico de níquel con hexametilentetramina bajo atmosfera inerte.

Los termogramas que se muestran a continuación corresponden a los precursores monometálicos de níquel y vanadio con el complejo carbonato de guanidina ambos tienen la misma tendencia la diferencia en el níquel las descomposiciones se dan claramente en cuatro picos pronunciados en el termograma diferencial, ya que la sal del sulfato se descompone a temperatura alta. En el caso del vanadio la descomposición termina a los 600°C ya que tanto el carbonato como la sal se descomponen a temperaturas más bajas.

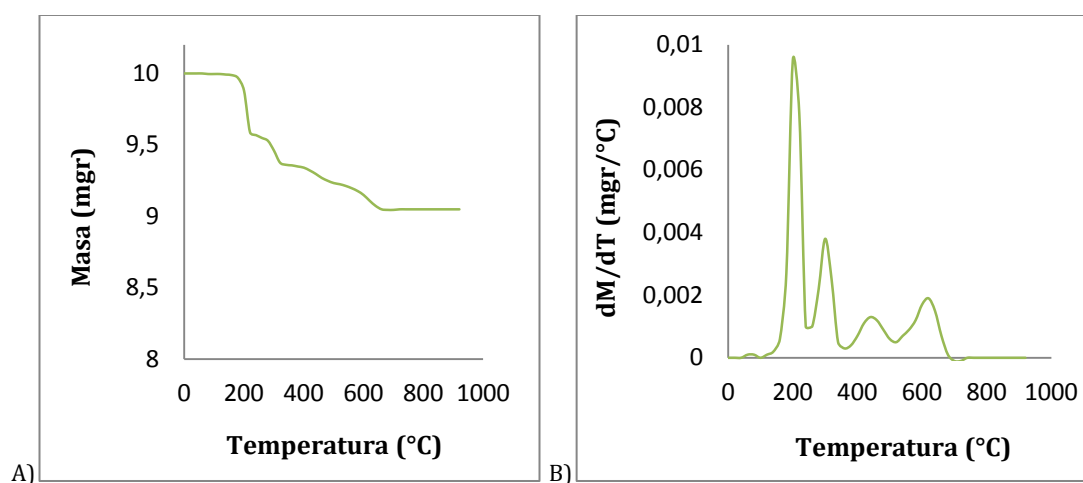


Figura N° 37. Termograma A) Termograma diferencial B) del precursor metal-orgánico monometálico de níquel con CG bajo atmosfera inerte.

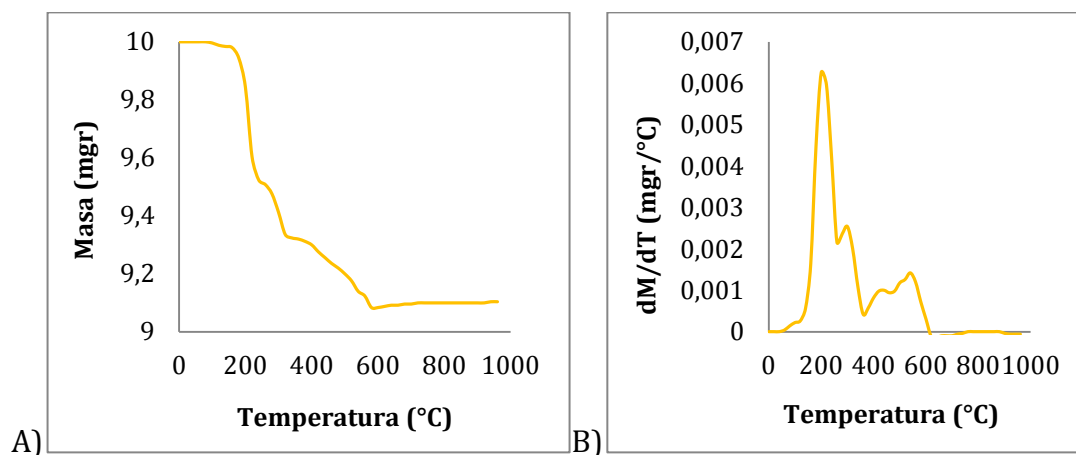


Figura N° 38. Termograma A) Termograma diferencial B) del precursor metal-orgánico monometálico de **vanadio con CG** bajo atmosfera inerte.

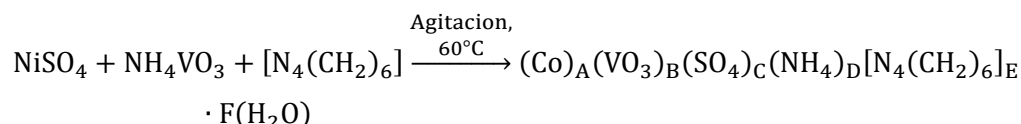
Apéndice B

❖ Balance de Masa

Por medio del análisis químico elemental se pueden obtener la composición másica porcentual de nitrógeno, carbono, hidrogeno y azufre de los precursores utilizados, y por medio del balance de masa obtener la fórmula molecular experimental.

*Calculo tipo para el precursor bimetalico de níquel-vanadio con hexametilentetramina (NiV/HMTA):

Reacción Química:



Sistema de Ecuaciones: con una base de 100grs de muestra los porcentajes proporcionados por el análisis químico elemental son transformados a gramos.

- a. $\text{Ni} = A$
- b. $\text{V} = B$
- c. $\text{O} = 3B + 4C + F$
- d. $\text{S} = C = 2,78\text{grs}$
- e. $\text{N} = D + 4E = 23,51\text{grs}$
- f. $\text{C} = 6E = 41,26\text{grs}$
- g. $\text{H} = 4D + 12E + 2F = 7,72\text{grs}$
- h. $100\text{grs} - 23,51\text{grs} - 41,26\text{grs} - 7,72\text{grs} = \text{grO} + \text{grNi} + \text{grV} = 24,73\text{grs}$
- i. $\text{grO} = \left(15,99^{\text{grs}}/\text{mol}\right) * [3B + 4C + F]$
- j. $\text{grCo} = \left(58,93^{\text{grs}}/\text{mol}\right) * [A]$
- k. $\text{grV} = \left(50,94^{\text{grs}}/\text{mol}\right) * [B]$
- l. Resolución de las Ecuaciones:

$$6E = 41,26\text{grs} * \frac{1\text{mol}}{12\text{grs}}$$

$$6E = 3,44\text{moles}$$

$$[E = 0,57\text{moles}]$$

$$D + 4E = 23,51\text{grs} * \frac{1\text{mol}}{14\text{grs}}$$

$$[D = -0,6\text{moles}]$$

$$12E + 2F = 7,72\text{grs} * \frac{1\text{mol}}{1\text{grs}}$$

$$[F = 0,44\text{moles}]$$

$$S = C = 2,78\text{grs} * \frac{1\text{mol}}{32,06\text{grs}}$$

$$[C = 0,087\text{moles}]$$

$$\text{grO} = \left(15,99^{\text{grs}}/\text{mol}\right) * [3B + 4C + F]$$

$$\text{grO} = \left(15,99^{\text{grs}}/\text{mol}\right) * [3B + 4 * (0,087\text{moles}) + (0,44\text{moles})]$$

$$[\text{grO} = \left(15,99^{\text{grs}}/\text{mol}\right) * [3B + 0,35\text{moles} + 0,44\text{moles}]]$$

$$\text{grO} + \text{grNi} + \text{grV} = 24,73\text{grs}$$

$$\left(15,99^{\text{grs}}/\text{mol}\right) * [3B + 0,35\text{moles} + 0,44\text{moles}] + \left(58,93^{\text{grs}}/\text{mol}\right) * [A]$$

$$+ \left(50,94^{\text{grs}}/\text{mol}\right) * [B] = 24,73\text{grs}$$

$$47,97^{\text{grs}}/\text{mol} * B + 12,63\text{grs} + 58,93^{\text{grs}}/\text{mol} * [A] + 50,94^{\text{grs}}/\text{mol} * [B]$$

$$= 24,73\text{grs}$$

$$58,93^{\text{grs}}/\text{mol} * [A] + 98,91^{\text{grs}}/\text{mol} * [B] + 12,63\text{grs} = 24,73\text{grs}$$

$$58,93^{\text{grs}}/\text{mol} * [\text{A}] + 98,91^{\text{grs}}/\text{mol} * [\text{B}] = 12,1\text{grs}$$

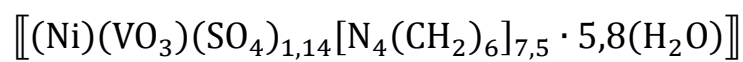
Estequiométricamente A=B

$$157,84^{\text{grs}}/\text{mol} * \text{A} = 12,1\text{grs}$$

$$[[\text{A} = 0,077\text{moles}]]$$

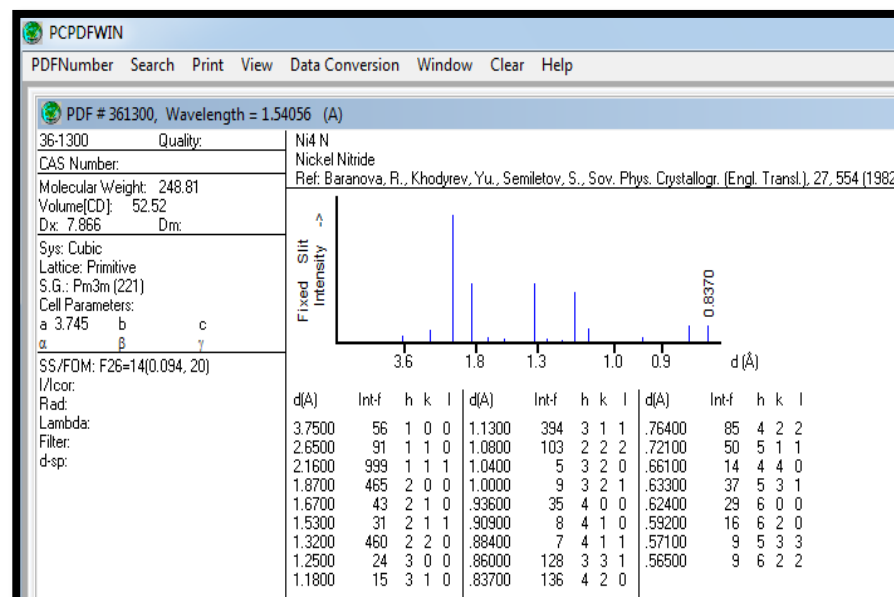
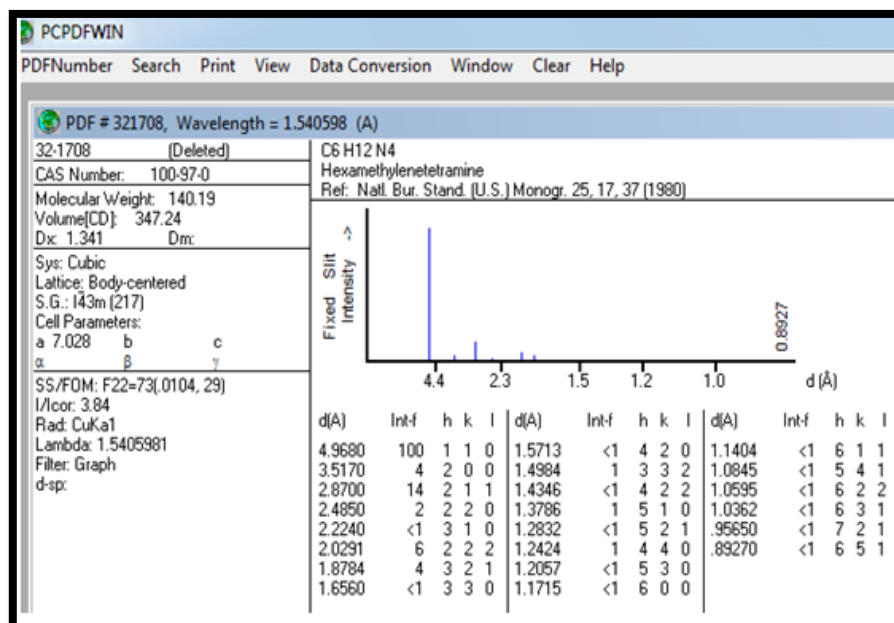
$$[[\text{B} = 0,077\text{moles}]]$$

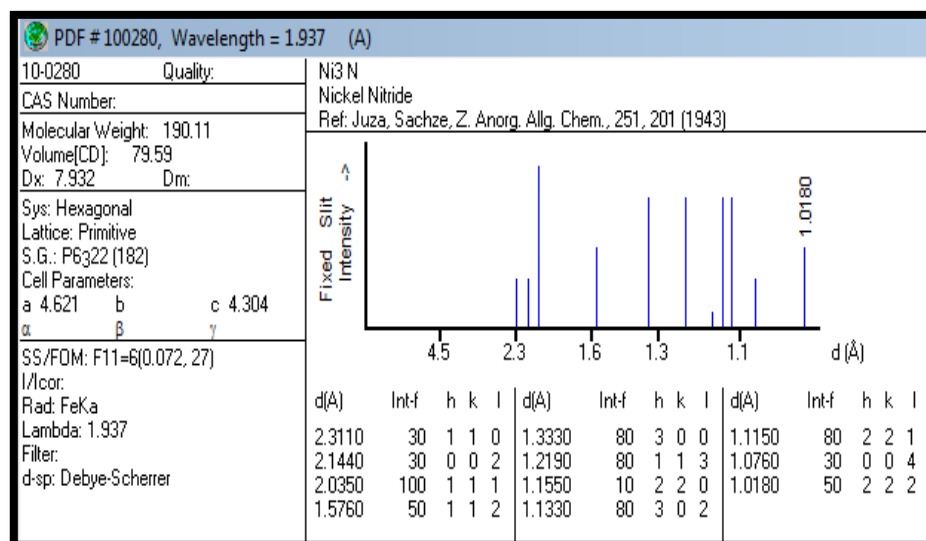
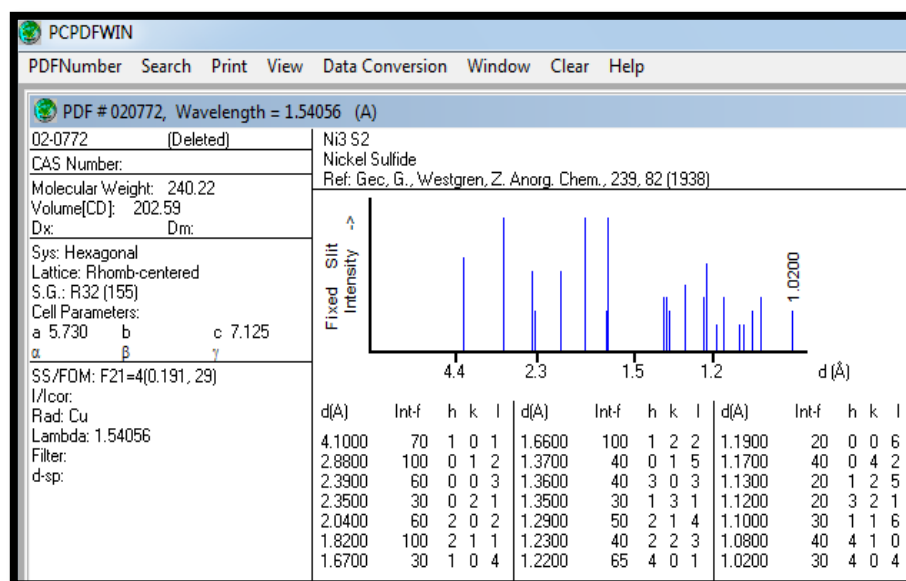
m. Formula molecular experimental:

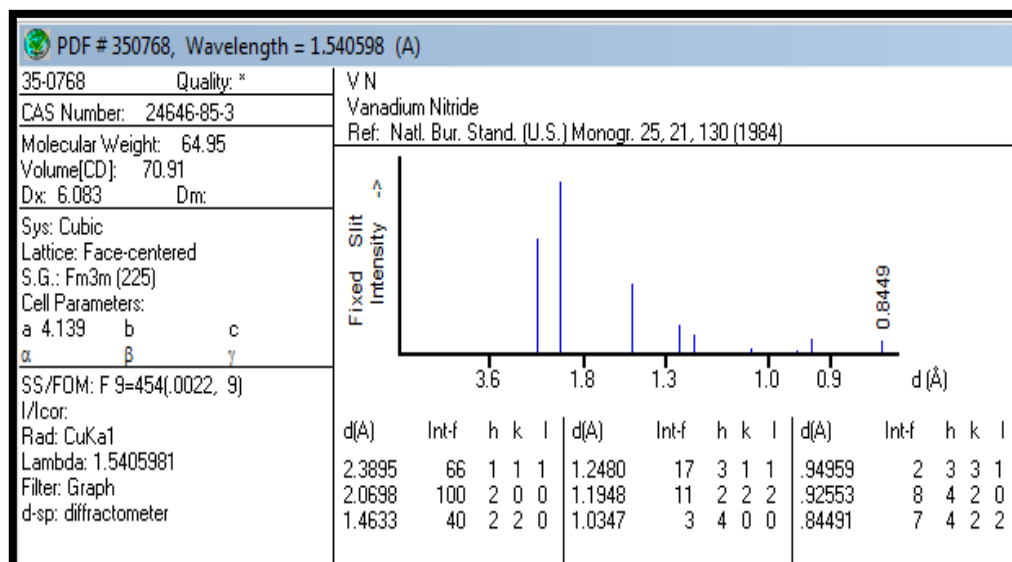
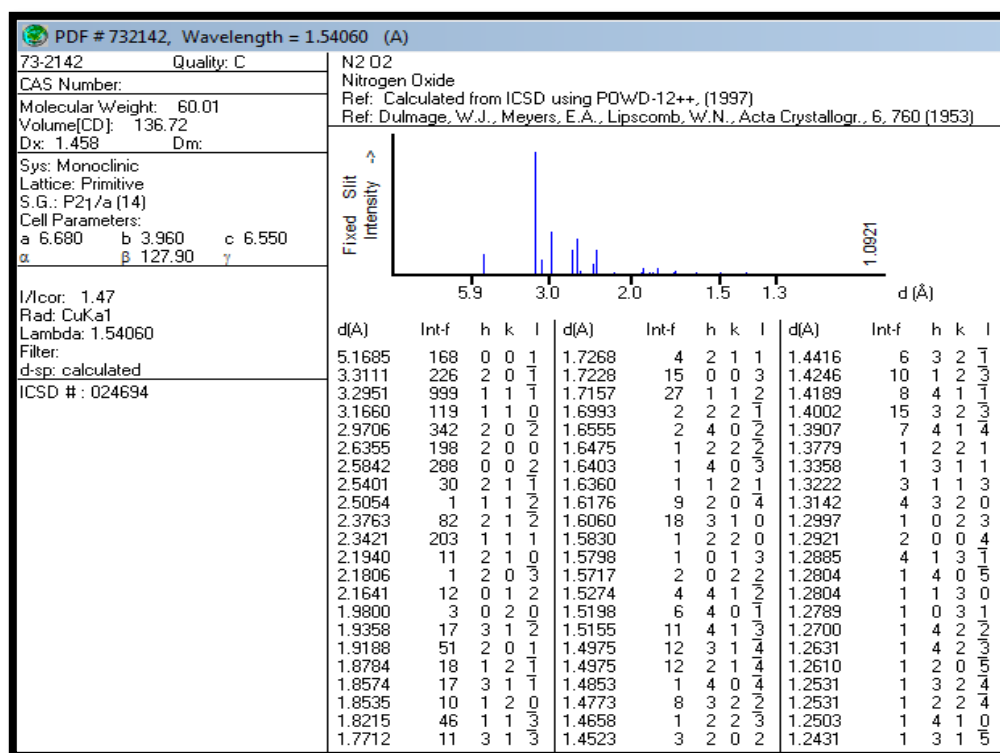


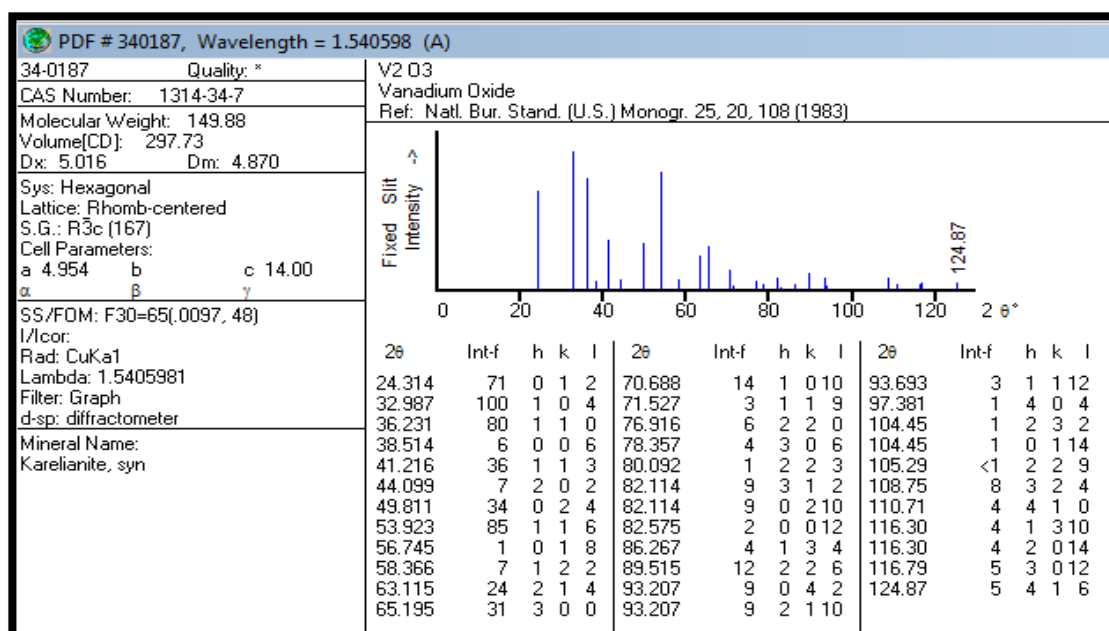
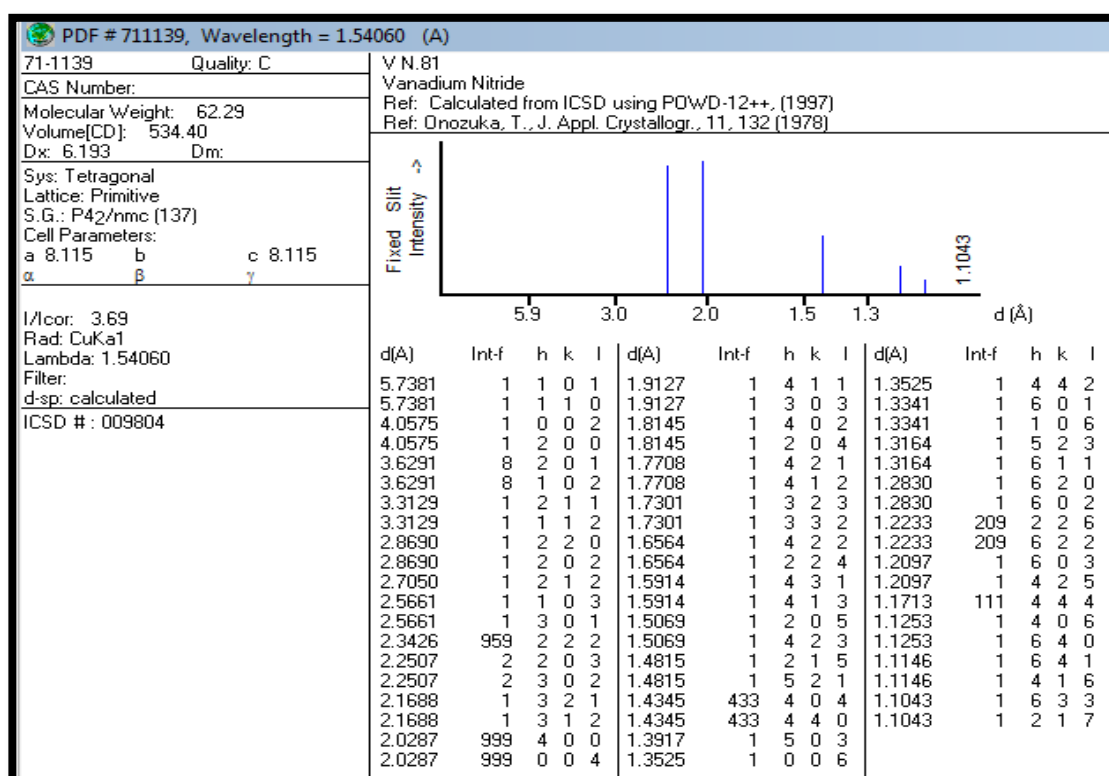
Apéndice C

❖ Patrones de DRX establecidos en la base de datos PCPDF.









Apéndice D

❖ Cálculos tipo para la conversión de tiofeno:

Curva de calibración:

$$y = m * x + b$$

$$y = 0,0000014484 * x + 0,0000023709$$

Área de tiofeno inicial= 14,68

Moles iniciales de tiofeno = y

$$= 0,0000014484 * \text{area de tiofeno inicial} + 0,0000023709$$

$$y = 0,0000014484 * x + 0,0000023709$$

$$y = 0,000023633$$

$$\begin{aligned} \text{área de tiofeno no convertido} &= \frac{\text{Porcentaje de área} * \text{área de tiofeno inicial}}{100} \\ &= \frac{51,95 * 14,68}{100} \end{aligned}$$

$$\text{área de tiofeno no convertido} = 7,63$$

$$\text{moles de tiofeno no convertido} = (\text{área de tiofeno no convertido} * m) + b$$

$$\text{moles de tiofeno no convertido} = (7,63 * 0,0000014484) + 0,0000023709$$

$$\text{moles de tiofeno no convertido} = 0,00001342 \text{ moles}$$

$$\%Conversion = \frac{\text{moles iniciales de tiofeno} - \text{moles de tiofeno no convertido}}{\text{moles iniciales de tiofeno}} * 100$$

$$\%Conversion = \frac{0,000023633 - 0,00001342}{0,000023633} * 100$$

$$\%Conversion = 41,215\% \text{ de tiofeno convertido}$$