



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

Carburos y Nitruros de Fe y W monometálicos y bimetálicos para la hidrodesulfuración de Tiofeno.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Ruscio Vanalesti, Franca
Para optar al Título
De Ingeniero Químico.

Caracas, octubre de 2011.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**Carburos y Nitruros de Fe y W monometálicos y
bimetálicos para la hidrodesulfuración de Tiofeno.**

Tutor Académico: MSc. Carolina Pfaff
Tutor Industrial: Dr. Joaquín L. Brito
Co-Tutor Industrial: Lic. Yanet Villasana

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Ruscio Vanalesti Franca
Para optar al Título
De Ingeniero Químico.

Caracas, octubre de 2011

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela d Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Franca Ruscio Vanalesti, titulado:

**“Carburos y Nitruros de Fe y W
monometálicos y bimetálicos para la
hidrodesulfuración de Tiofeno”**

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



Prof. Trino Romero
Jurado



Ing. Yraida Díaz
Jurado



Msc. Carolina Pfaff
Tutor académico



Dr. Joaquín L. Brito
Tutor Industrial

Caracas. 31 de Octubre de 2011

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química
Attn. Prof. José Ángel Sorrentino
Director.- Presidente y demás miembros
Del Consejo de Escuela de Ingeniería Química

Estimado Prof. José A. Sorrentino y demás miembros del Consejo de Escuela de Ingeniería Química, los abajo firmantes, miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado de la bachiller: Franca Ruscio Vanalesti, C.I.: 18.003.201, cuyo título es: "**Carburos y Nitruros de Fe y W monometálicos y bimetálicos para la hidrodesulfuración**" nos dirigimos ante este honorable cuerpo con la finalidad de dejar constancia del alto nivel de calidad del trabajo realizado, en cuanto a su ejecución, presentación y utilidad de los resultados, lo que ameritó que se le asignara la nota máxima obtenible en estos casos: Veinte puntos (20). Asimismo, hemos decidido solicitar ante este cuerpo que se le conceda una **Mención Honorífica** como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado y por su significativo aporte en la investigación por la obtención de las fases bimetálicas de Fe y W, tanto oxídicas como carburadas y nitruradas, por el método de reacción a temperatura programada, para su futura utilización como catalizadores en procesamiento de cargas pesadas como la de la Faja Petrolífera del Orinoco.

Atentamente,


Ing. Yraida Díaz
Jurado


Prof. Trino Romero
Jurado


Profa. Carolina Pfaff
Tutora Académica


Dr. Joaquín L. Brito
Tutor Industrial


Lic. Yanet Villasana
Tutor Industrial

Franca Ruscio

**CARBUROS Y NITRUROS DE Fe y W MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS PAR LA
HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO**

**Tutora Académica: Profa. Carolina Pfaff. Tutores Industriales: Dr. Joaquín L. Brito y Lic.
Yanet Villasana.**

**Tesis. Caracas, U.C.V Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química. Año 2011,
91 p.**

Palabras Claves: Catalizadores, nitruros, carburos, tiofeno, hidrodesulfuración, fase mixta HDS.

Resumen: En los últimos años, las refinerías se han visto obligadas a utilizar crudos más pesados con el fin de satisfacer la demanda mundial de sus derivados, como consecuencia de la disminución en la disponibilidad de crudos convencionales, debida principalmente al aumento en la población mundial. En particular, el crudo pesado, contiene un alto contenido de asfaltenos y contaminantes, lo que complica el manejo y procesamiento de este tipo de materias primas. Es por esto, que con el fin de cumplir con las regulaciones y estándares ambientales, muchos estudios se han dirigido a incluir nuevas fases activas en los procesos de hidrotratamiento tales como los carburos y nitruros de metales de transición. Por esta razón, se sintetizaron carburos y nitruros de Fe y W másicos y soportados y se evaluaron catalíticamente en el proceso de hidrodesulfuración de Tiofeno. Para la síntesis de los precursores oxídicos, se utilizó el tungstato de sodio y el sulfato de hierro heptahidratado. Se realizaron catalizadores bimetálicos con relaciones atómicas que varían ($Fe/(Fe+W)$) entre 0 y 1 y el proceso de adición de la fase activa al soporte, se hizo por el método de impregnación incipiente. Los resultados de difracción de rayos X mostraron que la fase bimetálica predominante en los precursores de oxídicos fue Fe_2WO_6 . Para los nitruros, los patrones de difracción de rayos X revelaron la presencia de la fase mixta $FeWN_2$. Por otro lado, para los carburos, se observó que todos los catalizadores, revelaron la presencia de la fase mixta Fe_3W_3C . El contenido de carbono y nitrógeno en los catalizadores indicó que había una diferencia del 25% para el N y 16% para el C, entre los contenidos teóricos y experimentales sobre la base de la estructura cristalina obtenida por difracción de rayos X, que puede ser debido a la presencia de precursores de óxidos incluso después de la nitruración o la carburación. Los análisis de texturales demostraron que la superficie específica del catalizador se redujo con respecto a la alúmina, cuando las fases activas de Fe y W fueron incorporadas como consecuencia de un efecto diluyente de la fase activa o el bloqueo de los poros. Pruebas catalíticas revelaron que los catalizadores monometálicos de W presentaron mas actividad que los de 0,1. Finalmente, después de HDS, en los catalizadores se observó un aumento en el contenido de S debido al desplazamiento de los átomos de C o N durante presulfuración; lo cual, fue corroborado con la disminución en el contenido de C y N de los catalizadores gastados en comparación con el contenido inicial.

Dedicatoria

A mi papa y a mi mama por darme la vida. A ti mamá, por ser un ejemplo a seguir, por haberme apoyado en todo momento, por tus consejos y valores, por motivarme constantemente a ser una persona de bien, pero más que nada, por tu amor. Esto es un fruto que cosechamos juntas. A mi papa por siempre creer en mi y aconsejarme a lo largo de la vida.

A mi nonna, por ser mi segunda madre y estar siempre conmigo, abrazarme cuando estaba agobiada, comprenderme y simplemente por ser como es. Te doy gracias por nunca dejar de confiar en mi y por ser un modelo de mujer en la que quiero convertirme.

A mi madrina, que siempre estuvo a mi lado, que me enseñó a delegar y a siempre pensar antes de actuar. Que Dios la tenga en su gloria. Te adoro.

A mi novio y mejor amigo John, por ser mi compañero de vida y mi columna, por siempre estar a mi lado en los buenos y malos momentos. Por ayudarme, quererme, aconsejarme y ser parte importante en este logro. Te amo.

A toda mi familia por apoyarme y siempre creer en mi. A mi tío Santi, Victoria, mi padrino Norberto y la tía Lena.

Al Sr. John y a la Sra. Inés, por acogerme como una hija, dándome consejos y orientación. Por acompañarme a lo largo del camino, brindándome la fuerza necesaria y ánimos para continuar. A Félix y Andrea, los quiero.

A mi gran amiga Sayidh. Estoy muy agradecida con Dios por haberte puesto en mi camino y haber podido compartir contigo la carrera. Simplemente sin tu apoyo, buenos sentimientos y ánimos no hubiese podido llegar a donde estoy. Te quiero muchísimo, gracias por ser tú.

A mi adorada amiga Erika, por su amistad incondicional, por ofrecerme siempre su cariño y alegría. Gracias por recordarme siempre las fechas de inscripción y los horarios de clases.

A Yuri, por tener esa chispa y esa personalidad que te hace única e inolvidable. Gracias por siempre estar pendiente de mi.

A mi amigo Bettin, por recordarme siempre que no todo es estudiar y por ser una persona con la que siempre puedo contar.

A Octavio, por ayudarme a estudiar todas las materias de la carrera, por prestarme e iluminarme con todos sus resúmenes. Gracias por ser un excelente amigo te quiero mucho.

A mis compañeros de la uni, Adriana, Gadbriel, Miguel, Jonathan, Suha, Daniel y Karen por nuestras vivencias siempre los llevaré en el recuerdo.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Joaquín L. Brito por darme su voto de confianza, permitiéndome formar parte de su prestigioso grupo de trabajo. Estoy realmente agradecida con Usted.

A la Lic. Yanet Villasana, por ser más que mi tutora, por ayudarme en todos los aspectos de mi tesis y por darme la oportunidad de trabajar con ella.

A la Profa. Carolina Fpaff. Gracias por su colaboración y paciencia. Por compartir sus conocimientos y experiencias conmigo, y más que nada por enseñarme a ver con Fe.

A la Ing. Yraida Díaz, por ser como una madre para mi en el laboratorio, ayudándome con todo lo que necesitaba y brindándome todos sus conocimientos, pero sobre todo por brindándome su amistad.

A todos mis compañeros del laboratorio. En especial a Eberth, por acompañarme en las largas noches de HDS. A Emily por siempre estar ahí para mí. A José Antonio, por su alegría y ocurrencias. A Raquel, Franklin y Douglas por aclararme siempre mis dudas.

A todos los profesores que participaron en mi formación, por impartirme sus conocimientos, experiencias y sabiduría. En especial, Adriana García, quien fue mi modelo a seguir, siendo una de esas personas que te marcan la vida por su integridad, responsabilidad e inteligencia. A Leonardo Oropeza, por su amistad y sus incansables correcciones y consejos en diseño. A la Profa. Mary Luz, por confiar en mi y tener un impacto tan grande en mi formación.

Tabla de contenido

LISTADO DE FIGURAS	v
LISTADO DE TABLAS	vii
LISTADO DE ABREVIATURAS.....	viii
Introducción	1
CAPÍTULO I	2
Planteamiento del problema y objetivos.....	2
1.1 Planteamiento del problema.....	2
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo General	3
1.2.1 Objetivos Específicos	4
CAPÍTULO II	5
Fundamento de la investigación	5
2.1 Bases teóricas	5
2.1.1 Generalidades de la catálisis.....	5
2.1.2 Generalidades de un catalizador	5
2.1.3 Propiedades de los catalizadores	7
2.1.4 Preparación de catalizadores heterogéneos	8
2.1.5 Técnicas de caracterización de catalizadores	9
2.1.6 Importancia de la catálisis heterogénea.....	12
2.1.7 Hidrotratamiento.....	13
2.1.8 Hidrodesulfuración	13
2.1.9 Mecanismo para la hidrodesulfuración del Tiofeno.....	15
2.1.10 Catalizadores convencionales para hidrotratamiento e inconvenientes	16
2.1.11 Generalidades de los carburos y nitruros de metales de transición	17
2.1.12 Propiedades de los carburos y nitruros de metales de transición	17
2.1.13 Métodos de preparación de los Carburos y Nitruros de metales de transición.	20

2.2 Antecedentes.....	23
CAPÍTULO III	29
Marco metodológico	29
3.1 Catalizadores másicos	29
3.1.1 Síntesis de los precursores oxídicos monometálicos	29
3.1.2 Síntesis de los precursores oxídicos bimetálicos	29
3.2 Catalizadores soportados	30
3.2.1 Síntesis de los precursores oxídicos soportados	30
3.3 Síntesis de los carburos y nitruros.....	30
3.4 Caracterización de los carburos y nitruros.....	32
3.5 Evaluación catalítica en HDS de tiofeno.....	32
3.6 Caracterización post-evaluación	33
CAPÍTULO IV	34
Análisis y discusión de resultados	34
CONCLUSIONES	62
RECOMENDACIONES	64
BIBLIOGRAFÍA	65
APENDICE	68

LISTADO DE FIGURAS

Figura N° 1: Mecanismo de reacción de HDS de tiofeno.....	15
Figura N° 2: Puntos de fusión de carburos y nitruros de escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel.....	19
Figura N° 3: Estructuras cristalinas de carburos y nitruros de metales compuestos	20
Figura N° 4: Síntesis de nitruros por el método de Reacción a temperatura programada de MoO_3 y WO_3 en presencia de NH_3	24
Figura N° 5: Calor de formación vs posición de la tabla periódica para carburos y nitruros de diferentes metales de transición	26
Figura N° 6: Actividad de la HDS con tiofeno de bimetalícos soportados preparados con el método de reacción a temperatura programada	27
Figura N° 7: Patrones de difracción de los catalizadores oxídicos másicos basados en Fe y W.....	35
Figura N° 8: Patrones de difracción de los catalizadores óxidos soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 15 % p/p basados en Fe y W.	37
Figura N° 9: Patrones de difracción de los catalizadores nitruados másicos basados en Fe y W.....	40
Figura N° 10: Patrones de difracción de los catalizadores nitruados soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 15% p/p basados en Fe y W.....	41
Figura N° 11: Patrones de difracción de los catalizadores carburados másicos basados en Fe y W.....	44
Figura N° 12: Patrones de difracción de los catalizadores carburados soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15 % p/p) basados en Fe y W.	45
Figura N° 13: Isotermas de adsorción y desorción de N_2 de los catalizadores nitruados soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 15% (P/P) obtenidos.....	50
Figura N° 14: Distribución de tamaño de poro (método BJH) para los catalizadores nitruados soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 15% (P/P) obtenidos.....	50

Figura N° 15: Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ de los catalizadores carburados soportados obtenidos.....	51
Figura N° 16: Distribución de tamaño de poro (método BJH) para los catalizadores carburados soportados sintetizados.....	51
Figura N° 17.a: Actividad de los catalizadores oxídicos soportados en γ -Al ₂ O ₃ (presulfurados) en HDS de tiofeno. Rango de actividad(0-60)	52
Figura N° 18.a: Actividad de los catalizadores nitrurados soportados en γ -Al ₂ O ₃ (presulfurados) en HDS de tiofeno. Rango de actividad (0-6)	54
Figura N° 19.a: Actividad de los catalizadores carburados soportados en γ -Al ₂ O ₃ (presulfurados) en HDS de tiofeno. Rango de actividad (0-30)	56

LISTADO DE TABLAS

Tabla N° 1: Compuestos comúnmente reportados en crudos pesados.	14
Tabla N°2: Estructuras cristalinas de algunos carburos y nitruros de tungsteno y molibdeno.	18
Tabla N° 3: Métodos de preparación de carburos y nitruros con baja área superficial.	21
Tabla N° 4: Métodos de preparación de carburos y nitruros con alta área superficial.	21
Tabla N° 5: Métodos de preparación de carburos y nitruros en forma de películas y recubrimientos.	22
Tabla N° 6: Códigos de los catalizadores sintetizados.	31
Tabla N° 7: Porcentajes de N experimental y teórico de los catalizadores nitrurados soportados en γ -Al ₂ O ₃ (15% p/p) sintetizados.	46
Tabla N° 8: Porcentajes de C experimental y teórico de los catalizadores carburados sintetizados.	47
Tabla N° 9: Propiedades texturales de los precursores oxídicos y de los catalizadores nitrurados y carburados sintetizados.	48
Tabla N° 10: Contenido total de Azufre de los catalizadores oxídicos soportados en γ -Al ₂ O ₃ (15% p/p) antes y después de la evaluación catalítica.	59
Tabla N° 11: Contenido total de N y S de los catalizadores nitrurados soportados en γ -Al ₂ O ₃ antes y después de la evaluación catalítica.	60
Tabla N° 12: Contenido total de Carbón y Azufre de los catalizadores carburados soportados en γ -Al ₂ O ₃ antes y después de la evaluación catalítica.	61

LISTADO DE ABREVIATURAS

AQE	Análisis Químico Elemental
bcc	Centrado en el cuerpo
BJH	Barret-Joyner-Halenda
DRX	Difracción de Rayos X
fcc	Cúbico centrado en las caras
hcp	Hexagonal compacto
HDA	Hidrodogenación de Aromáticos
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesóxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
PDF	Power Diffraction File
RTP	Reacción a Temperatura Programada
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía electrónica de Transmisión
Vp	Volúmen de poro

Introducción

En los últimos años, el consumo de los derivados del petróleo ha tenido un crecimiento exponencial, originado principalmente por el aumento de la población mundial. En consecuencia de este auge se ha observado una disminución en la disponibilidad de crudos convencionales y un aumento en la disponibilidad de crudos pesados, los cuales contienen niveles altos de contaminantes que emanan gases y de elementos tóxicos, originados por la combustión de los mismos.

En vista de todos los problemas que causan los contaminantes del petróleo, se han realizado, en los últimos años, diversos esfuerzos en investigación y desarrollo de tecnologías para el procesamiento de crudos no convencionales (crudos pesados y extrapesados) a fin de solventar los inconvenientes asociados al manejo de estas cargas pesadas.

Actualmente, la tendencia es producir combustibles limpios, logrando reducir la cantidad de azufre presente por debajo de 50ppm, cumpliendo con lo fijado por diversas leyes, como la planteada en el Plan Siembra Petrolera 2006-2012 de 15ppm. Es por ello que surge la necesidad de desarrollar en el país, nuevos catalizadores capaces de alcanzar la remoción de los contaminantes hasta las nuevas regulaciones ambientales presentes y futuras, generando así soluciones que puedan extrapolarse a crudos provenientes de otros países con características similares, resultando en tecnologías propias y evitando costos asociados al uso de tecnologías y procesos importados, agregando, además, la posibilidad de exportar estas tecnologías.

CAPÍTULO I

Planteamiento del problema y objetivos

1.1 Planteamiento del problema

En la actualidad la mayor parte de las reservas de petróleo del país están constituidas de crudos del tipo pesado y extrapesado, los cuales contienen cantidades significativas de asfaltenos. Estos asfaltenos precipitan debido a los cambios en las condiciones termodinámicas del medio, generando problemas de taponamiento de pozos, yacimientos, tuberías y equipos empleados en el proceso de refinación. Por otra parte, el crudo pesado posee altos contenidos de azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales pesados en forma de compuestos orgánicos que al ser combustiónados generan productos contaminantes como lo son el dióxido de azufre (SO_2) y óxidos de nitrógeno (NO_x), originando problemas ambientales como lluvia ácida, degradación de la capa de ozono y problemas en refinería debidos a la corrosión.

Por todo lo antes expuesto, el estudio en esta materia reviste una gran importancia estratégica para el país en todo lo referente a exploración, explotación, producción, refinación y transporte de crudos, además de la importancia de combatir los problemas ecológicos que existen a nivel mundial.

Para reducir los problemas asociados al manejo de crudos pesados y extrapesados, a lo largo de los años se han sintetizado diferentes materiales sólidos capaces de ser empleados como catalizadores en procesos y reacciones de refinación, como es el caso de la hidrodesulfuración.

Actualmente se utilizan catalizadores Co(Ni)-Mo soportados en alúmina los cuales, aunque poseen una alta actividad para la hidrodesulfuración de cargas convencionales, presentan una baja actividad cuando se emplean en cargas más pesadas. Estos compuestos pueden funcionar de acuerdo a las nuevas regulaciones ambientales haciendo algunos cambios significativos en las operaciones de

refinación, pero estos cambios traerán a largo plazo problemas en el tiempo de vida de los catalizadores, e incrementarán los costos de operación. Por lo cual, se plantea la síntesis de catalizadores que presenten un buen rendimiento con las cargas pesadas sin tener que hacer cambios operacionales significativos.

En la última década, se han identificado los nitruros y carburos de metales de transición como potenciales catalizadores para el procesamiento de cargas pesadas. Los carburos están caracterizados por tener altos puntos de fusión, dureza, elasticidad y conductividad térmica, mientras, los nitruros se caracterizan por presentar menor punto de fusión, dureza y elasticidad que los carburos pero superando de igual manera las propiedades de otros metales de transición. Adicionalmente a las propiedades mencionadas, estos compuestos son químicamente estables a temperatura ambiente y resistente a la hidrólisis de ácidos. En este sentido, se propone sintetizar carburos y nitruros de Fe y W monometálicos y bimetálicos en diferentes composiciones a partir de sulfato de hierro y tungstato de sodio, los cuales pudieran desempeñarse en reacciones de procesamiento de crudos pesados, debido a que estudios previos han revelado que el tungsteno presenta comportamiento catalítico similar al Mo y además, a partir de precursores sulfatos se obtienen compuestos con sulfuro incorporado, que de acuerdo a la bibliografía potencialmente podrían incrementar la actividad del catalizador en reacciones de hidrotratamiento como la reacción de hidrodeshulfuración de tiofeno.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Sintetizar Carburos y Nitruros de Fe y W monometálicos y bimetálicos por medio de métodos convencionales, para su empleo como catalizadores en la hidrodeshulfuración de tiofeno.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar nitruros mono y bimetálicos de Fe y W en diferentes proporciones por el método de reacción a temperatura programada, empleando amoníaco.
- Sintetizar carburos mono y bimetálicos de Fe y W en diferentes proporciones por el método de temperatura programada, empleando una mezcla de metano/hidrógeno.
- Caracterizar fisicoquímicamente los carburos y nitruros obtenidos mediante Difracción de Rayos X, Análisis Químico Elemental, Análisis Termogravimétrico y Fisisorción de Nitrógeno.
- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno a presión atmosférica.

CAPÍTULO II

Fundamento de la investigación

2.1 Bases teóricas

Los conceptos que se tratan a continuación, se refieren a la síntesis de catalizadores a base de nitruros y carburos de hierro (**Fe**) y tungsteno (**W**) para ser empleados en la reacción de HDS.

2.1.1 Generalidades de la catálisis

La catálisis se refiere generalmente a procesos químicos en los que las velocidades de las reacciones químicas están sujetas a la influencia de sustancias llamadas catalizadores que pueden acelerar o retardar la reacción sin alterar los productos finales. De esta manera, el catalizador no cambia ni se consume en el proceso (Perry, R. y Green, D., 2001).

- **Clasificación de las reacciones catalíticas**

En los estudios de catálisis se acostumbra distinguir, según el número de fases participantes en la reacción, entre catálisis homogénea que comprende sistemas catalíticos formados por una sola fase gas o líquida y la catálisis heterogénea que incluye aquellos formados por dos o más fases, como gas- sólido, gas-líquido, líquido-sólido.

2.1.2 Generalidades de un catalizador

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos de composición altamente compleja, que pueden describirse en forma de tres constituyentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

- **Fase activa**

Este es el principal constituyente responsable de la actividad catalítica. Esta fase puede ser una sola fase cristalina o un conjunto de ellas y se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase puede ser costosa, como es el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.), por lo que se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas (Cied, 1997).

- **Soporte**

Es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y permite optimizar sus propiedades catalíticas. Con frecuencia, los materiales utilizados como soporte de la fase activa del catalizador son sólidos porosos con áreas superficiales elevadas que proporcionan altas concentraciones de sitios activos por unidad de peso del catalizador. Otras funciones que desempeña el soporte son: proveer cualidades mecánicas a un catalizador débil para resistir a las condiciones de reacción, que normalmente involucran elevadas presiones y temperaturas, previenen la sinterización, por aumentar la estabilidad térmica del catalizador, incrementa la resistencia a la abrasión y la dureza (Cied,1997).

- **Promotor**

Se define como una sustancia que al ser incorporada en pequeñas proporciones, a la fase activa o soporte, permite mejorar las características de un catalizador. La mejora en el comportamiento final en general debe ser mayor que la que se le atribuye al promotor cuando actúa independientemente (Cied, 1997).

2.1.3 Propiedades de los catalizadores

La aplicación industrial de un catalizador heterogéneo requiere la optimización de sus tres principales características: actividad, selectividad y estabilidad (Manfreud, M. Sami, M. y Hassan, T., 1989).

- **Actividad**

Puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, entre otros. En términos aplicados, es la capacidad de generar en un tiempo razonable una cantidad comercialmente importante por unidad de sólido de catalizador.

- **Selectividad**

Es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica. Un catalizador con alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias.

- **Estabilidad**

Es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad, durante un tiempo y a una temperatura de uso moderada para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con respecto al tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador.

2.1.4 Preparación de catalizadores heterogéneos

Debido a que la actividad del catalizador depende del proceso total de su preparación, los métodos y técnicas experimentales para la misma son de particular importancia. Un catalizador se puede preparar de dos maneras, una en la que todo el material constituye el catalizador (másico) y otra en la que el ingrediente activo está dispersado en un material de soporte que tiene una gran área superficial (Soportado).

En su mayoría, los catalizadores heterogéneos son preparados por medio de alguno de los siguientes procesos generales conocidos:

- **Mezcla**

En este método los componentes del catalizador son mezclados como sólidos o más frecuentemente como una solución de sales metálicas suspendidas en un soporte sólido. En este caso, la solución es atraída hacia el interior del sólido por fuerzas capilares.

- **Precipitación**

Este método es usado frecuentemente para preparar catalizadores oxídicos o sulfurados. Este proceso consiste en obtener bajo la forma de una fase sólida el compuesto deseado a partir de una solución de sus sales.

- **Fusión térmica**

Este método consiste en la fusión de ciertas sustancias a las que les pueden agregar directamente los promotores.

- **Impregnación**

El término impregnación se utiliza para describir el proceso mediante el cual una solución del metal precursor (fase activa) se añade a los poros vacíos del material

que actuará como soporte. En general los pasos que se siguen en la impregnación son (Arias, B, 1978):

- Tratamiento previo del soporte, que puede incluir evacuación y/o tratamiento térmico
- Contacto del soporte con la solución impregnante durante un tiempo predeterminado
- Remoción del exceso de la solución
- Secado
- Calcinación y activación.

2.1.5 Técnicas de caracterización de catalizadores

Los métodos de caracterización se basan en el estudio de las propiedades fisicoquímicas del catalizador, con el objetivo de explicar su desempeño en el proceso catalítico. Los métodos que se utilizaron durante la realización este trabajo se mencionan a continuación:

- **Difracción de rayos X (DRX)**

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de onda corta producida por la aceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de orbitales internos de los átomos (Carballo Suarez, L. M, 2002).

Una de las propiedades más notables de un cristal es su capacidad para difractar los rayos X. De esta forma, el patrón de difracción (el conjunto de haces de rayos X producidos) debe ser entendido como el producto de la interacción de la radiación con la materia y de la naturaleza ordenada del cristal; teniendo en cuenta que distintas sustancias cristalinas producen distintos patrones de difracción.

Las medidas de difracción en sólidos son hechas induciendo un haz de rayos X sobre una muestra preparada, midiendo los ángulos a los cuales se difracta una longitud

de onda λ de rayo X definida. El ángulo de difracción θ se puede relacionar con el espacio o distancia interplanar d , por medio de la ley de Bragg (Carballo Suarez, L. M, 2002):

$$N\lambda = 2d \sin \theta \quad [1]$$

La difracción de rayos X por un sólido cristalino resulta ser una poderosa herramienta que permite conocer en detalle la estructura de la materia a nivel molecular obteniendo así información de las fases cristalinas y para estimar los tamaños de las partículas y polvo (Carballo Suarez, L. M, 2002).

Numerosos trabajos han reportado estos análisis a través de los años, además, a través de diversas bases de datos (Power Diffraction File, 1995), es posible identificar las fases presentes en una muestra dada.

La mayoría de los catalizadores, especialmente aquellos de importancia técnica e industrial, están compuestos de más de dos componentes; esto dificulta su caracterización debido a que se necesita una cantidad de información previa, muchas veces no disponible (Carballo Suarez, L. M, 2002).

- **Área superficial**

La importancia del área superficial en un sólido poroso tiene efecto muy pronunciado sobre la cantidad de gas absorbido, dispersión de la fase activa y por ende en la actividad catalítica.

El área superficial es determinada por la fisisorción. Las medidas de área superficial y tamaño de poro están basadas en la adsorción física de un gas (típicamente N_2), al cual se le determina su volumen adsorbido en el equilibrio en un rango de presión relativa comprendido entre 0,1 y 0,3. La medida es hecha a una temperatura baja (temperatura del N_2 líquido, 77K) constante y el cálculo del área superficial puede hacerse utilizando el modelo BET (Brunauer, Emmet y Teller), el cuál describe la adsorción física de un gas sobre la superficie de un sólido (G. Padrón, 2003).

La teoría de BET se basa en el estudio de la isoterma de adsorción, el cual asume:

- Que la velocidad de adsorción en la superficie limpia es igual a la velocidad de desorción en la superficie.
- Cada especie adsorbida en la primera capa, sirve como sitio para la adsorción de la segunda capa y así sucesivamente.
- El calor de adsorción de la monocapa es diferente a las sucesivas adsorciones.
- El calor de adsorción de la segunda capa y subsiguientes capas, puede considerarse igual al calor de licuefacción (Brunauer et. al, 1938).

- **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

Esta técnica utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. El microscopio utilizado, tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. El barrido de la muestra se hace con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen digital. Permite una aproximación profunda al mundo atómico obteniendo imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos.

Con esta técnica es posible obtener información acerca de la forma, composición, estructura electrónica, campos electrónicos y magnéticos internos (L. A. Romo y R. Criollo, 1989).

- **Análisis químico elemental (AQE)**

El Análisis químico elemental, se basa en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, a una temperatura aproximada de 1000°C. Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples (CO₂, H₂O, N₂, etc.). Una vez producidos, los gases se presurizan y se separan

mediante una columna cromatográfica. Finalmente, se mide la cantidad de cada uno de ellos gracias a sus diferentes conductividades térmicas.

Con esta técnica se puede verificar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio abanico de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólida como líquida (A. D. Skoog, 2000).

- **Microscopía electrónica de Transmisión (MET)**

La Microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío.

La imagen se forma a partir de la interacción de los electrones transmitidos a través de la muestra, posteriormente esta se amplía y se centra en un dispositivo de imagen, en una pantalla fluorescente.

La MET es capaz de obtener imágenes en mayor resolución que los microscopios de luz, debido a la pequeña longitud de onda de De Broglie de los electrones. Esto permite a los usuarios del instrumento examinar bien los detalles, incluso tan pequeños como una sola columna de átomos.

Con este análisis se pueden observar las modulaciones de la identidad química, orientación de los cristales, la estructura electrónica y la muestra de cambio de fase inducido por electrones.

2.1.6 Importancia de la catálisis heterogénea

Este tipo de catálisis tiene una enorme importancia en nuestra vida cotidiana, ya que el 90% de los procesos de fabricación de productos químicos en el mundo emplean catálisis heterogénea de una forma u otra. Así, por ejemplo, se utiliza ampliamente en la industria química para reducir la contaminación ambiental, o en la fabricación de amoníaco, que es un fertilizante imprescindible en la agricultura y, por tanto, en las industrias asociadas a ella como es la industria de alimentos. A

continuación se explicará el proceso de hidrotratamiento, el cual es ampliamente utilizado para la reducción de contaminantes en los diferentes cortes del petróleo.

2.1.7 Hidrotratamiento

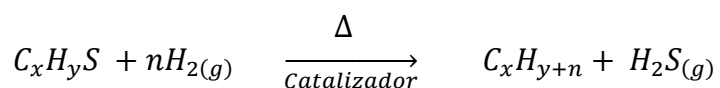
El hidrotratamiento (HDT) es uno de los procesos importantes dentro del esquema de la refinación del petróleo, que consiste en mezclar la carga con hidrógeno y ambos se hacen pasar a través de un lecho catalítico a condiciones de reacción adecuadas en donde se desarrollan las diferentes reacciones de HDT, tales como la hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrogenación de aromáticos (HDA) y la hidrogenación de olefinas (HDO) (Marroquín Sanchez, J.G. ,2007).

Los procesos denominados HDT tienen como finalidad la eliminación de impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel o vanadio que acompañan a las moléculas de los hidrocarburos que componen el petróleo. Estos tratamientos permiten eliminar problemas de contaminación atmosférica, corrosión de equipos en planta y aumentando así la calidad de los productos.

Los catalizadores utilizados en estos procesos son sulfuros de molibdeno promovidos con cobalto o níquel, los cuales se encuentran soportados en una alúmina de transición, como se verá más adelante en la sección 2.1.10.

2.1.8 Hidrodesulfuración

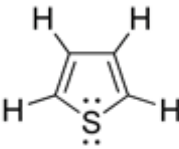
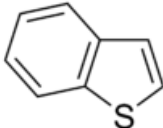
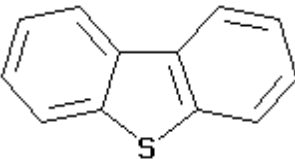
Se denomina Hidrodesulfuración al proceso más efectivo conocido hasta el presente para eliminar el azufre de compuestos orgánicos contenidos en el petróleo. En este proceso, el compuesto orgánico reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador, eliminando el azufre en forma de H_2S . Se rige por el siguiente esquema de reacción:



En este proceso, los compuestos de azufre que comúnmente se encuentran en las fracciones de petróleo son desulfurados e hidrogenados, convirtiéndolos en hidrocarburos libres, mientras que el átomo de azufre es eliminado en forma de H₂S (Sierraalta, A., 1993).

En la tabla N°1 se muestran algunos compuestos de azufre presentes en las fracciones de petróleo.

Tabla N° 1: Compuestos comúnmente reportados en crudos pesados (Speight,J. G.,1981).

Tioles (mercaptanos)	$R - SH$
Sulfuros	$R - S - R$
Disulfuros	$R - S - S - R'$
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Dibenzotiofenos	

La reactividad de la molécula en HDS depende críticamente del tamaño y de la estructura del compuesto que contiene el azufre, por lo cual se reporta el siguiente orden de desulfuración (N.K. Nag et. al, 1979):

Tiofeno>Benzotiofeno>Dibenzotiofeno

Como se puede observar en la tabla N°1, en la molécula de tiofeno los electrones vacantes del azufre se encuentran más accesibles para la ruptura del enlace que en la molécula de benzotiofeno y por ende que en la de dibenzotiofeno. Es por ello que las pruebas a nivel de laboratorio, primero se realizan en la molécula de tiofeno, ya que los derivados sustituidos con cadenas alifáticas de este compuesto son

abundantes en los crudos y además no es excesivamente reactivo, como los tioles, ni presenta grandes impedimentos estéricos como los benzotiofenos.

2.1.9 Mecanismo para la hidrodesulfuración del Tiofeno

Diversos mecanismos se han propuesto para la hidrodesulfuración del tiofeno, basados en reactores a pequeña escala. En el siguiente esquema se presenta el mecanismo más aceptado, denominado mecanismo de punta:

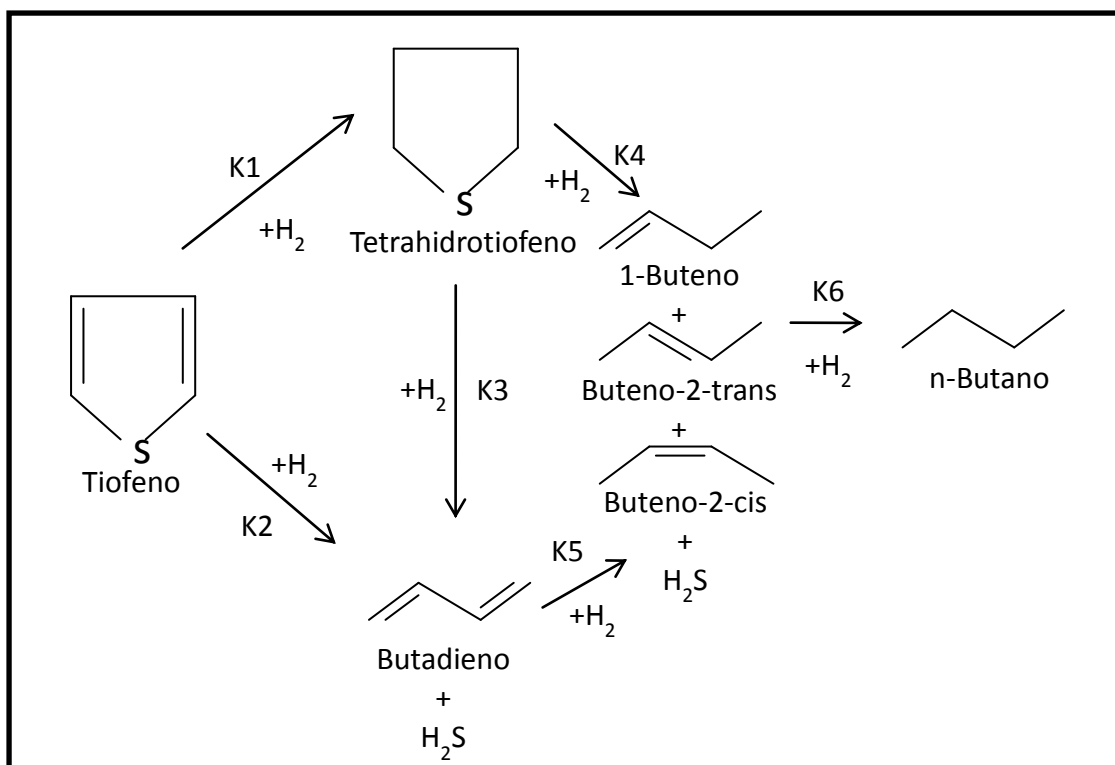


Figura N° 1: Mecanismo de reacción de HDS de tiofeno (M. Rubio y F. Ruiz, 2009).

Como se puede apreciar en la Figura N° 1 en una vía de reacción (reacción 1) se observa la hidrogenación directa hacia tetrahidrotiofeno (THT), posteriormente el THT se hidrogenoliza (reacción 3 ó 4) para obtener compuestos de cuatro carbonos insaturados por dos vías. En la segunda ruta (reacción 2), se forma butadieno, el cual se hidrogena parcialmente para formar butenos. Se forman tres isómeros de olefinas C₄ insaturadas (1-buteno, trans-2-buteno y cis-2-buteno). Las reacciones de isomerización entre los butenos generalmente alcanzan el equilibrio, a las

temperaturas comunes de la HDS. Estos últimos se hidrogenan (reacción 6) a su vez para formar n-butano que es el compuesto saturado final. (Handwerk y Gary, 2001).

2.1.10 Catalizadores convencionales para hidrotratamiento e inconvenientes

Los catalizadores de hidrotratamiento, se basan generalmente en Mo soportado, comúnmente Al_2O_3 , promovido por Co o Ni. Estos catalizadores son activos en la forma sulfurada, siendo presulfurados o sulfurados *in situ* con una mezcla sulfurante. El catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es el más utilizado para HDS, y los catalizadores para HDM generalmente tienen poros grandes y bajo contenido de metales. Los soportes que se utilizan usualmente, consisten en alúminas transicionales de altas áreas superficiales ($\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$) o bien silica-alúminas o zeolitas para hidrocrackeo con un tamaño de poro que oscila generalmente entre 7,5 y 30 nm, aunque distribuciones amplias de tamaño de poro son frecuentes (Ancheyta, J., Rana, M. Furimsky, E, 2005).

En nuestro país, la reserva de mayor relevancia estratégica de crudo es la llamada Faja Petrolífera del Orinoco, con crudos de tipo pesado y extrapesado, la cual ha sido objeto de numerosas investigaciones así como de inversión económica por parte de empresas petroleras de todo el mundo. A pesar de algunas similitudes, el hidroprocesamiento de cargas pesadas difiere marcadamente del hidroprocesamiento de cargas livianas. Esto es resultado de la presencia de moléculas asfálticas de alto peso molecular y compuestos organometálicos. Por esta razón, los catalizadores convencionales no presentan el mismo rendimiento en estas cargas como en las livianas, haciendo que en los últimos años se hayan realizado diferentes investigaciones a fin de realizar modificaciones en los catalizadores para combatir dichos problemas. En este sentido, los carburos y nitruros de metales de transición han sido identificados como potenciales catalizadores para tales aplicaciones. A continuación se hace una descripción de las

propiedades físicas y químicas de estos materiales, así como su empleo como catalizadores en reacciones de hidroprocesamiento.

2.1.11 Generalidades de los carburos y nitruros de metales de transición

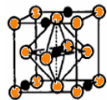
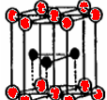
A través de los años, la ciencia de los materiales y la catálisis han inspirado muchas investigaciones en la química de superficies, en donde un amplio rango de los estudios involucra la modificación de la superficie de los metales de transición, formando compuestos con carbono, nitrógeno y azufre intersticiales. Al incorporar estos átomos dentro de las redes cristalinas, se produce una clase de compuesto de carácter metálico con propiedades químicas y físicas únicas, presentando buena estabilidad, actividad y selectividad. Por estas razones pueden ser empleados en diversos campos industriales, con especial interés en la catálisis. Por ende, después de la carburación o nitruración, los metales de transición exhiben un comportamiento similar al de los metales nobles. No obstante, el uso de estos catalizadores estuvo limitado a lo largo de los años como consecuencia de los métodos de preparación disponibles en donde no se obtenían sólidos con áreas superficiales elevadas, requiriendo temperaturas muy altas y gases muy puros. Para mejorar las propiedades de estos catalizadores se han desarrollado diferentes métodos en donde se coloca en contacto el óxido del metal con gases que le confieran la condición de carburos o nitruros, tales como metano y amoníaco, respectivamente.

2.1.12 Propiedades de los carburos y nitruros de metales de transición

Los carburos y nitruros, adoptan estructuras simples diferentes a las de los metales puros. Estas estructuras se basan geométricamente en la regla de Hagg (G. Hagg, 1931), la cual indica que los compuestos intersticiales toman estructuras simples cuando la razón entre el radio del átomo del no-metal y el metal es menor a 0,59; lo cual corresponde a los carburos y nitruros de los grupos 4-5. Cuando la relación

entre radios es mayor a 0,59; el arreglo metálico se distorsiona para alojar a los átomos de los no metales (que son más grandes) y de esta manera preservar las interacciones metal-metal. Aunque esta regla provee una explicación geométrica simple para la formación de las estructuras comunes, la estructura cristalina de carburos y nitruros está determinada fundamentalmente por sus propiedades electrónicas. En este sentido, de acuerdo a la teoría de Engel-Brewer, la estructura de un metal y de sus aleaciones depende del número de electrones de valencia sp por átomo (e/a). A medida que se incrementa la interacción, la estructura se transforma de “centrado en el cuerpo” (bcc) a “hexagonal compacto” (hcp) o a “cúbico centrado en las caras” (fcc).

Tabla N°2: Estructuras cristalinas de algunos carburos y nitruros de tungsteno y molibdeno.

Metal	Carburo	Nitruro
Mo	β -Mo ₂ C	γ -Mo ₂ N
W	B-W ₂ C	γ -W ₂ N
bcc	Hcp	fcc
centrado en el cuerpo	hexagonal compacto	cúbico centrado en las caras
		

Adicionalmente, estudios realizados han demostrado que la estabilidad de los nitruros o carburos se ve afectada al aumentar la relación M/X (M =metal y $X=N$ o C), moviéndose a la derecha de la tabla periódica (S.T. Oyama, 1996). En la Figura 2, se puede observar los diferentes puntos de fusión para distintos elementos y compuestos.

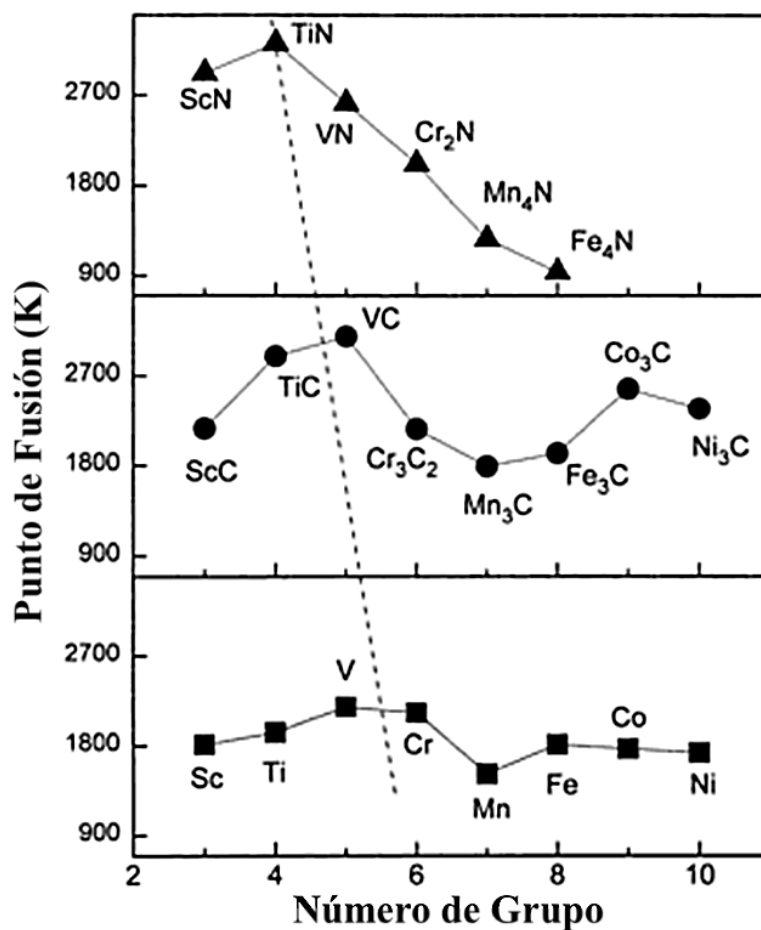


Figura N° 2: Puntos de fusión de carburos y nitruros de escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel (S.T. Oyama, 1996).

En los metales, el máximo punto de fusión se encuentra entre los grupos 5 y 6, en los carburos se encuentra en el grupo 5 y en los nitruros en el grupo 4, debido a que esta medida está directamente relacionada a la fuerza de cohesión que existe entre los metales y el carbón o el nitrógeno.

Por otra parte, los carburos y nitruros que contienen más de un metal de transición o están unidos a otro elemento tienden a mayor complejidad en su estructura y composición, alejándose así de la estructura cristalina típica (S.T. Oyama, 1996).

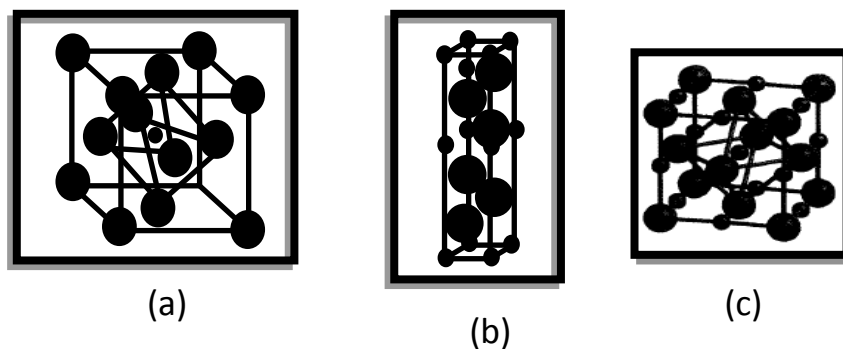


Figura N° 3: Estructuras cristalinas de carburos y nitruros de metales compuestos:

a) ϵ - Mn_3NiN b) $\text{Cr}_4\text{Al}_2\text{C}_3$ fase H c) $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ fase η (S.T. Oyama, 1996).

Se han realizado investigaciones sobre el efecto de la modificación de la superficie de metales de transición con la formación de compuestos intersticiales con carbón y nitrógeno. El estudio de la superficie de carburos y nitruros es de interés, ya que ellos pueden ser superficies catalíticamente estables.

Los carburos, consisten en cristales con carácter metálico, con átomos de carbono en los intersticios entre los átomos del metal de la estructura cristalina. Un ejemplo de estos es el Mo_2C . Debido a la dureza que presentan los carburos intersticiales, poseen alto punto de fusión y son químicamente activos, por lo que se suelen utilizar en la fabricación de instrumentos cortantes.

Los nitruros por su parte, consisten en átomos del metal dispuestos en forma reticular con átomos de nitrógeno ocupando los intersticios de la red y frecuentemente se desvían de una estequiometría exacta. Parecen metales y son duros, por lo que poseen una temperatura de fusión extremadamente alta y son buenos conductores eléctricos. Más adelante, se comentará sobre el potencial de estos metales como catalizadores en HDT.

2.1.13 Métodos de preparación de los Carburos y Nitruros de metales de transición.

Los métodos de preparación están clasificados en tres categorías dependiendo de la forma y de la composición de los productos. Cabe destacar que estas categorías no

son absolutas, ya que los compuestos pueden cambiar dependiendo de las condiciones de preparación (S.T. Oyama, 1996).

La siguiente tabla presenta los métodos de preparación de materiales con baja área superficial, los cuales utilizan generalmente altas temperaturas para su preparación.

Tabla N° 3: Métodos de preparación de carburos y nitruros con baja área superficial (S.T. Oyama, 1996).

Reacción directa de metales con no metales	Carburos	$M + C \rightarrow MC$	Mo ₂ C, TiC, TaC, NbC, W ₂ C, WC
	Nitruros	$M + 1/2N_2 \rightarrow MN$	TiN, VN, CrN
Reacción del óxido del metal en presencia de carbón sólido	Carburos	$MO + 2C \rightarrow MC + CO$	SeC, YC, TiC, NbC, TC, Cr ₃ C ₂ , Mo ₂ C
	Nitruros	$MO + C + 1/2N_2 \rightarrow MN + CO$	TiN, VN, CrN, Cr ₃ C ₂
Método de Auto-propagación	Carburos	$M + C \rightarrow MC$	TiC, ZrC, NbC, SiC, Cr ₃ C ₂ , B ₄ C, WC
	Nitruros	$M + 1/2N_2 \rightarrow MN$	TiN, ZrN, BN, AlN, TaN
Preparación de cristales solos	Carburos	Co-WC (molten) $\rightarrow$ WC + ...	ZrC, TaC, HfC, Ta ₂ C
	Nitruros	$MTiCl_4 + NH_3 \rightarrow TiN + \dots$	ZrN, TiN

Como segunda clasificación, podemos encontrar a los materiales en forma de polvo, partículas y soportados, los cuales generalmente se preparan a temperaturas moderadas produciendo así una gran área superficial

Tabla N° 4: Métodos de preparación de carburos y nitruros con alta área superficial (S.T. Oyama, 1996).

Reacción de metales o compuestos metálicos con reactivos en fase gaseosa	Carburos	$M + 2C \rightarrow MC + CO_2$	Cr ₃ C ₂ , Mo ₂ C, TcC, Fe ₃ C, Fe ₅ C ₂ , Co ₂ C, Ni ₃ C
	Nitruros	$MO + NH_3 \rightarrow MN + H_2O + 1/2H_2$	Mo ₂ N, TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, W ₂ N
Descomposición del vapor de halogenuros metálicos	Carburos	$MCl + H_xC_y \rightarrow MC + HCl + \dots$	TiC, TaC, HfC
	Nitruros	$MCl + N_2/H_2 \rightarrow MN + HCl + \dots$	TiN, VN, Re ₂ N, Fe ₂ N, Fe ₄ N, Cu ₃ N
Descomposición de	Carburos	$W(CO)_n + H_xC_y \rightarrow WC + H_2O + CO$	HfC, VC, WC

compuestos metálicos	Nitruros	$\text{Ti (NR}_2)_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{TiN} + \dots$	TiN, Zr ₃ N ₄
Métodos de temperatura programada	Carburos	$\text{MoO}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C} + \dots$	Mo ₂ C, MoC _{1-x} , WC, WC _{1-x} , NbC
	Nitruros	$\text{WO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{W}_2\text{N} + \dots$	Mo ₂ N, MoN, VN, TiN _x O _y
Utilización de soportes con alta área superficial	Carburos	$\text{Mo(CO)}_6 / \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C} / \text{Al}_2\text{O}_3$	Mo ₂ C / Al ₂ O ₃
	Nitruros	$\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 \rightarrow \text{TiN} / \text{SiO}_2$	TiN/SiO ₂
Métodos de fase líquida	Carburos	$\text{M} + \text{C} \rightarrow \text{MC}$	Mo ₂ C, W ₂ C
	Nitruros	$\text{M} + 1/2\text{N}_2 \rightarrow \text{MN}$	CoN, Ni ₃ N ₂ , TiN, LaN

Por último, encontramos los métodos de preparación de materiales en forma de películas y recubrimientos los cuales se presentan en la siguiente tabla.

Tabla N° 5: Métodos de preparación de carburos y nitruros en forma de películas y recubrimientos (S.T. Oyama, 1996).

Reacción de metales o compuestos metálicos con reactivos en fase gaseosa	Carburos	$\text{M} + 2\text{C} \rightarrow \text{MC} + \text{CO}_2$	Cr ₃ C ₂ , Mo ₂ C, TaC, Fe ₃ C, Fe ₅ C ₂ , Co ₂ C, Ni ₃ C
	Nitruros	$\text{MO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MN} + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{H}_2$	Mo ₂ N, TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, W ₂ N
Descomposición del vapor de halogenuros metálicos	Carburos	$\text{MCl} + \text{H}_x\text{C}_y \rightarrow \text{MC} + \text{HCl} + \dots$	TiC, TaC, HfC
	Nitruros	$\text{MCl} + \text{N}_2/\text{H}_2 \rightarrow \text{MN} + \text{HCl} + \dots$	TiN, VN, Re ₂ N, Fe ₂ N, Fe ₄ N, Cu ₃ N
Descomposición de compuestos metálicos	Carburos	$\text{W(CO)}_n + \text{H}_x\text{C}_y \rightarrow \text{WC} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	HfC, VC, WC
	Nitruros	$\text{Ti (NR}_2)_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{TiN} + \dots$	TiN, Zr ₃ N ₄
Métodos de temperatura programada	Carburos	$\text{MoO}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C} + \dots$	Mo ₂ C, MoC _{1-x} , WC, WC _{1-x} , NbC
	Nitruros	$\text{WO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{W}_2\text{N} + \dots$	Mo ₂ N, MoN, VN, TiN _x O _y
Utilización de soportados con alta área superficial	Carburos	$\text{Mo(CO)}_6 / \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C} / \text{Al}_2\text{O}_3$	Mo ₂ C / Al ₂ O ₃
	Nitruros	$\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 \rightarrow \text{TiN} / \text{SiO}_2$	TiN/SiO ₂
Métodos de fase líquida	Carburos	$\text{M} + \text{C} \rightarrow \text{MC}$	Mo ₂ C, W ₂ C
	Nitruros	$\text{M} + 1/2\text{N}_2 \rightarrow \text{MN}$	CoN, Ni ₃ N ₂ , TiN, LaN

En la actualidad, el método convencional para la preparación de los carburos y nitruros es el método de reacción a temperatura programada, en el cual el precursor

puede ser oxídico, sulfídico, nitrídico u otro compuesto, mientras que el gas reactante puede ser una mezcla de un hidrocarburo (metano) e hidrógeno para los carburos o amoníaco para los nitruros. El precursor se utiliza usualmente en la forma de polvo, y la reacción se lleva a cabo en un lecho empacado en un reactor de flujo, generalmente de cuarzo. Debido a que la síntesis involucra la transformación directa de un compuesto a carburo o nitruro, es posible pasar por alto el estado metálico que son los más propensos a sinterizar. Adicionalmente, el uso de un programa de temperatura permite un balance óptimo entre las velocidades de síntesis y la sinterización, dando como resultado productos con altas áreas superficiales específicas (S.T. Oyama, 1996).

Por otra parte, la utilización de soportes permite un mejor uso del componente activo y un mayor control del área superficial y de la distribución de tamaño de poro. Fases de carburo bien dispersas pueden obtenerse por deposición y carburación de un precursor en un soporte de alta área superficial (S.T. Oyama, 1996).

2.2 Antecedentes

En los últimos años, los carburos y nitruros han atraído considerable atención como catalizadores debido a su disponibilidad en formas con altas áreas superficiales específicas y superficies razonablemente limpias. Además presentan alta actividad en reacciones que incluyen transferencia de hidrógeno, como la hidrogenación, hidrogenólisis, isomerización, HDS O HDN de hidrocarburos (Oyama,S.T y Haller G.L,1982).

Para los nitruros y carburos de metales de transición como el Mo y el W, los métodos de preparación han sido descritos en diferentes trabajos. Volpe y Boudart fueron los pioneros a mediados de los 80 desarrollando el método de reacción a temperatura programada haciendo reaccionar MoO_3 y WO_3 con NH_3 como fuente de nitrógeno. El método propuesto consistió en colocar de 0,2 a 1g del precursor

oxídico en un reactor de cuarzo y hacer pasar a través del mismo un flujo de amoníaco (NH_3) con una velocidad entre 70-100 $\mu\text{mol/s}$ a presión atmosférica. Este reactor luego fue llevado a altas temperaturas (entre 300 y 900 $^\circ\text{C}$) en un horno con aumento controlado en forma lineal utilizando una rampa de calentamiento ($^\circ\text{C/min}$) durante un tiempo definido. Seguidamente, las muestras fueron pasivadas con una mezcla de O_2 al 1% en He. En este trabajo, las condiciones del proceso no fueron optimizadas, sólo se monitoreó el comportamiento de los sólidos, obteniendo así el resultado que se muestra en la figura N°4 (Volpe y Boudart, 1985).

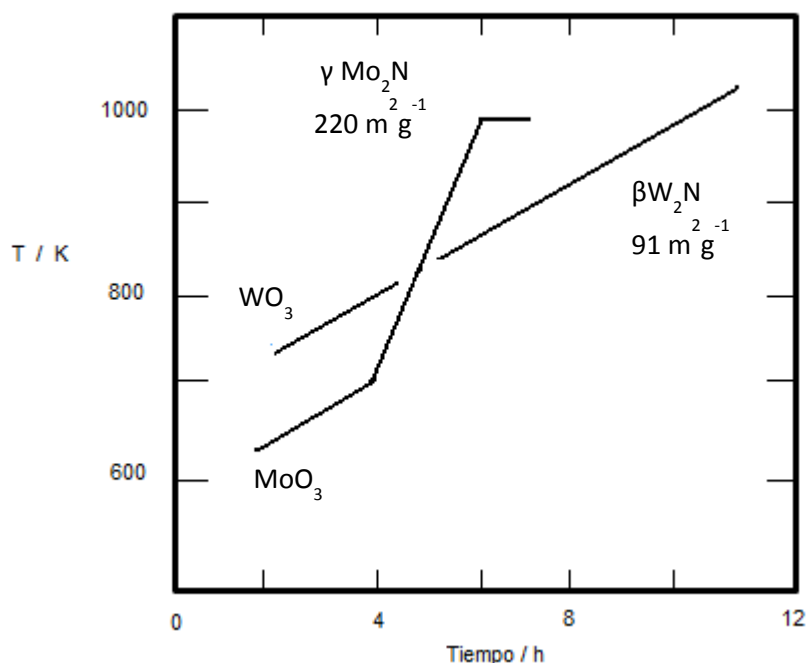


Figura N° 4: Síntesis de nitruros por el método de Reacción a temperatura programada de MoO_3 y WO_3 en presencia de NH_3 (Volpe y Boudart, 1985).

Por último, los nitruros obtenidos fueron caracterizados por DRX, Microscopia óptica y MET. A partir de los resultados obtenidos se determinó que las propiedades superficiales de los nitruros son dependientes de las condiciones de síntesis (Volpe y Boudart, 1985).

En cuanto a la síntesis de los carburos, en 1985 se demostró el efecto de la relación de la mezcla hidrocarburo/hidrógeno sobre la estructura de los mismos, observando

un aumento en el área superficial de los carburos cuando se aumentó la relación HC/H₂ de 20 a 80%, siendo esta última la óptima de trabajo (Lee y M. Boudart, 1985).

Siguiendo la misma línea de investigación, en 1995 Ramanathan y Oyama sintetizaron diversos nitruros y carburos por el método de reacción a temperatura programada, para posteriormente evaluarlos catalíticamente en HDS, HDN y HDO y comparar los resultados con catalizadores sulfurados comerciales. Específicamente en la HDS de dibenzotiofeno a 643 K y 3,1 Mpa, se encontró que el estado estacionario se alcanza aproximadamente a las 60 h, en donde el catalizador se ha desactivado. La secuencia general de actividades fue Ni-Mo/Al₂O₃ > Mo₂C > WC > Mo₂N > NbC > VC > VN > TiN (Ramanathan y Oyama, 1995).

En el año 2000, Lobos y colaboradores prepararon carburos utilizando sales solubles de los metales de interés como precursores, lo cual permitió obtener por métodos no cerámicos fases carburadas de W. La caracterización confirmó la presencia de la fase carburada a menores temperaturas y tiempos de carburación. Las fases monometálicas fueron sintetizadas a partir de 1 gramo tungstato de amonio colocado en un reactor de cuarzo. La sal fue calentada en una atmósfera de CH₄/H₂ (60% de metano) con un flujo entre 60-100 ml/min, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta temperaturas finales entre 800 °C y 1000 °C, con tiempos variables de reacción. En los análisis químicos realizados se demostró que la ruta de síntesis empleada tuvo como resultado el carburo deseado, además de impurezas como carbón gráfico. Entre las conclusiones reportadas, se muestra que si se mantiene la muestra por un tiempo prolongado bajo condiciones de carburación (más de tres horas) se obtiene una mejor cristalinidad con una marcada disminución del área superficial. Al variar el flujo carburante entre 60-100 ml/min no se observaron mejoras significativas en cuanto a la cristalinidad ni en el área superficial, sin embargo, al modificar el tiempo o la temperatura de reacción se obtuvieron ligeras variaciones en la intensidad de

los picos del patrón de difracción, indicando una mayor cristalinidad de la fase obtenida. (P.S. Lobos et. al, 2000).

Por otra parte, en el 2003 E. Furimsky, presentó un estudio del potencial catalítico que poseen los nitruros y carburos para el hidrogenación. En esta revisión, se reportaron los ΔH de formación de diversos carburos y nitruros. Los resultados se presentan en la figura N° 5

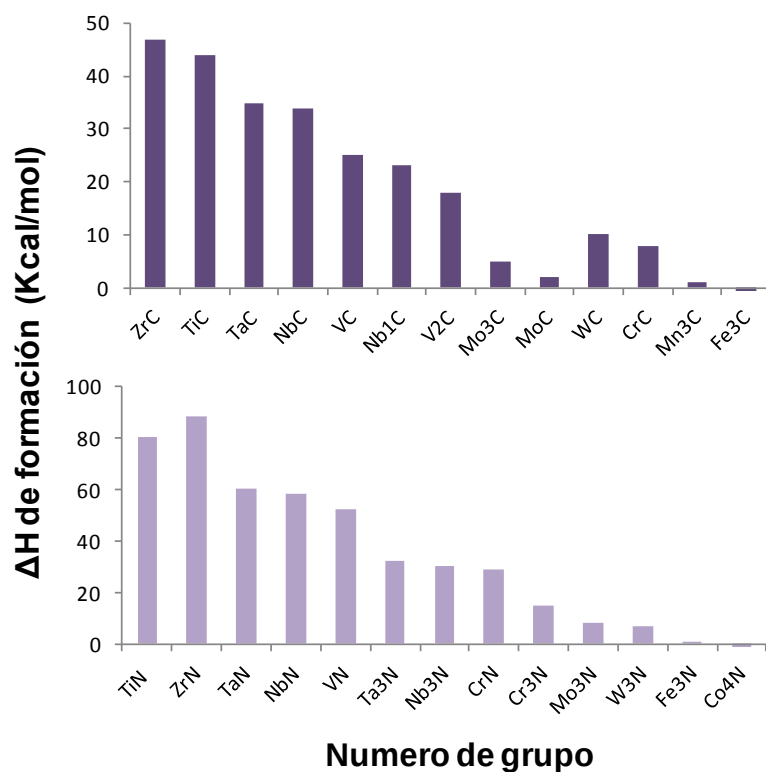


Figura N° 5: Calor de formación vs posición de la tabla periódica para carburos y nitruros de diferentes metales de transición (E. Furimsky, 2003).

Como es visible en la figura anterior, los carburos y nitruros de W y Fe presentan un calor de formación bajo con respecto al de los demás metales de transición estudiados. Los resultados obtenidos son comparables a aquellos correspondientes a los metales empleados en los catalizadores convencionales (Co y Mo), indicando la viabilidad energética de utilizar estos metales para la fabricación de nuevos catalizadores.

En el método de reacción a temperatura programada, los precursores utilizados, en la mayoría de los casos, son los óxidos de los metales de transición. Estos compuestos a lo largo de los años se han sintetizado de diferentes formas, siendo el procedimiento más común el de calcinación de la sal que contenga el metal. Este procedimiento, también es descrito para los catalizadores soportados, en donde por diferentes métodos como impregnación y co-impregnación se obtiene una dispersión adecuada de la fase oxídica en el soporte.

En el 2007, fue publicado un trabajo en donde se compara el efecto que tiene la utilización de un precursor sulfato con un nitrato para la fabricación de carburos de Fe-Mo soportados en carbón activado. Los carburos obtenidos fueron pre-sulfurados *in situ*, con 1% en volumen de mezcla CS_2/H_2 a 400 °C por 2h y evaluados posteriormente en la HDS de tiofeno obteniendo así los siguientes resultados:

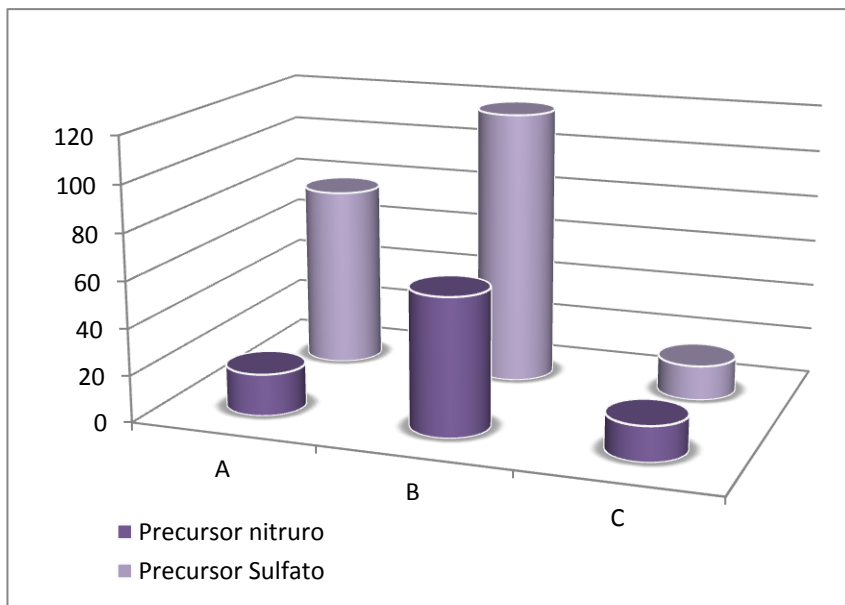


Figura N° 6: Actividad de la HDS con tiofeno de bimetálicos soportados preparados con el método de reacción a temperatura programada:

A) Fe-Mo B) Co-Mo C) Ni-Mo (E. Puello-Polo y J. L. Brito,2007)

La figura N°6 muestra que los carburos obtenidos por el precursor sulfato dieron mejor actividad en la conversión de tiofeno que los obtenidos por los nitratos. Esto

se debe a que los catalizadores bimetálicos obtenidos del precursor sulfato, retienen azufre en la superficie del catalizador, lo que aparentemente favorece a la hidrodesulfuración (E. Puello-Polo y J. L. Brito, 2007).

CAPÍTULO III

Marco metodológico

3.1 Catalizadores másicos

Los catalizadores másicos son aquellos en los que la fase activa constituye el conjunto del catalizador (S. Droguett, 1993).

3.1.1 Síntesis de los precursores oxídicos monometálicos

La síntesis de los precursores oxídicos monometálicos se realizó a partir de la calcinación de las sales precursoras metálicas: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de hierro) y Na_2WO_4 (tungstato de sodio). Con el fin de determinar la temperatura óptima para la obtención de los óxidos mediante calcinación, fue necesario realizar un análisis termogravimétrico (TGA) de las sales, encontrándose que a 300 °C se obtenía el óxido correspondiente a partir de la sal de W, mientras que para la sal de Fe se encontró formación de óxido a 700 °C. Primero, se procedió a secar las sales en una estufa a 120 °C por 12 h, luego se calcinaron cada uno de ellos a la temperatura indicada por el TGA, por un período de 3 h con una rampa de calentamiento de 10°C/ min, en una mufla con aire estático.

3.1.2 Síntesis de los precursores oxídicos bimetálicos

La síntesis de los precursores oxídicos bimetálicos, se realizó agregando las soluciones de Fe y W con relaciones atómicas de $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{W}) = 0,1; 0,25; 0,33; 0,5; 0,75$ en un *beaker* bajo agitación constante a una temperatura de 60 °C por un período de 4 h. Posteriormente se secaron las sales resultantes en la estufa a 120°C por 12 h y por último se calcinaron por 3 h con una rampa de calentamiento de 10 °C/ min en una mufla con aire estático a la temperatura obtenida por el análisis termogravimétrico que fue de 700°C.

3.2 Catalizadores soportados

Los catalizadores soportados son catalizadores heterogéneos en los cuales pequeñas cantidades de material catalíticamente activo, sobre todo metales, se depositan en la superficie de otro material, normalmente un sólido inerte poroso, llamado soporte para poder obtener así una mayor área superficial (Droguett S., 1993).

3.2.1 Síntesis de los precursores oxidicos soportados

Para realizar esta síntesis, se prepararon las soluciones de las sales de los metales en concentraciones que fueron calculadas a partir del 15% m/m de la cantidad de alúmina a utilizar. Para estas concentraciones se tomó en cuenta la obtención de las diferentes relaciones atómicas ($\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{W}) = 0; 0,1; 0,25; 0,33; 0,5; 0,75; 1$).

Para poder garantizar una buena dispersión de las sales en la alúmina, se utilizó el método de impregnación incipiente en el caso de los monometálicos y de impregnación incipiente sucesiva en el caso de los bimetálicos.

En el proceso de impregnación sucesiva, primero se procedió a adicionar el Na_2WO_4 (fase activa) y posteriormente se adicionó el $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (promotor) teniendo en cuenta que al finalizar cada una de las impregnaciones se calcinó para poder obtener los óxidos de cada componente.

De igual manera que en la síntesis de los catalizadores másicos, la calcinación se llevó a cabo en 3 h con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ a la temperatura obtenida en los TGA (300°C para la fase activa de W y 700°C para el promotor Fe).

3.3 Síntesis de los carburos y nitruros

La síntesis de carburos y nitruros se realizó colocando 2 g de precursor oxidico, másico o soportado, en un reactor de cuarzo sobre un lecho de lana de cuarzo de aproximadamente 0,5 cm. Posteriormente se introdujo el reactor en un horno tubular THERMOLYNE (modelo 2100). Luego, empleando el método de reacción a

temperatura programada (RTP), se calentó hasta una temperatura de 700°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/ min, por un período de 2 h.

Para estas síntesis, se fijó un flujo de gas de 100 mL/min, utilizando una mezcla de CH₄/H₂ al 20 %v/v en CH₄, en el caso de los carburos y amoníaco al 100%, para los nitruros. Una vez finalizada la reacción de nitruración o de carburación, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se procedió pasivar los sólidos con una mezcla 1% de oxígeno y argón con una velocidad de 50 mL/min por 45 min a fin de crear una capa de óxido en la superficie del catalizador para impedir que ésta interactúe con el ambiente, ya que estos compuestos son pirofóricos.

Para poder tener una mejor comprensión en el trabajo, a continuación se muestra la nomenclatura empleada para identificar cada uno de los sólidos sintetizados:

Tabla N° 6: Códigos de los catalizadores sintetizados

		Masicos	Soportados
Óxidos	Monometálicos	A _x O _y	A _x O _y /γ-Al ₂ O ₃
	Bimetálicos	(D)A _x B _y O _z	(D)A _x B _y O _z /γ-Al ₂ O ₃
Nitruros	Monometálicos	A _x N _y	A _x N _y /γ-Al ₂ O ₃
	Bimetálicos	(D)A _x B _y N _z	(D)A _x B _y N _z /γ-Al ₂ O ₃
Carburos	Monometálicos	A _x N _y	A _x C _y /γ-Al ₂ O ₃
	Bimetálicos	(D)A _x B _y C _z	(D)A _x B _y C _z /γ-Al ₂ O ₃
Alúmina			γ-Al ₂ O ₃

En donde:

A y B: Fe o W

D: Relación atómica en la que se encuentran el Fe y el W, (0,1; 0,25; 0,33; 0,5; 0,75)

X,Y: proporción desconocida en la formula química del compuesto obtenido

3.4 Caracterización de los carburos y nitruros

La caracterización, tiene como objetivo explicar las propiedades o características que le dan desempeño al sólido. Los métodos de caracterización que se utilizaron, fueron los siguientes:

a. Análisis Químico Elemental: este análisis se realizó para determinar la composición química elemental (C, N, H y S) y poder asociarla a la formación de nitruros, carburos, sulfuros, etc en los catalizadores sintetizados

b. Difracción de Rayos X: Los patrones de difracción tanto de los precursores oxídicos, como de los carburos y nitruros, masticos y soportados fueron obtenidos con un difractómetro *SIEMENS D5005* usando radiación de Cu-K α ($\lambda=1,5456\text{\AA}$) y filtro de Ni. Con esta técnica se estudió la formación de las fases cristalinas de los sólidos (nitruros, carburos, óxidos), utilizando la librería Power Diffraction File, para identificar las fases cristalinas presentes.

c. Fisisorción de nitrógeno: El análisis textural de los materiales estudiados fue realizado con un analizador automático *MICROMETRICS-ASAP 2010* a la temperatura del N₂ líquido. Las áreas superficiales específicas serán calculadas por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), el volumen de poro (V_p) será determinado por la adsorción a una presión relativa de 0,98 y la distribución de tamaño de poros por el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

3.5 Evaluación catalítica en HDS de tiofeno

La actividad catalítica de los carburos y nitruros sintetizados se evaluó en la reacción de HDS de tiofeno a presión atmosférica. El estudio comenzó con una etapa previa de pre-tratamiento de la muestra en donde se hizo pasar una corriente sobre el sólido (óxido, carburo o nitruro) FeSO₄·7 H₂O de 100ml/min de hidrógeno saturado con disulfuro de carbono (CS₂) a 0°C con un baño de agua/hielo a fin de sulfurar el

sólido a una temperatura de 350°C por 2h. Posteriormente, se evaluó catalíticamente a 400°C, haciendo fluir 100ml/min de una corriente de hidrógeno saturado (a 0°C con un baño de agua/hielo) de tiofeno (C_4H_4S). El comportamiento de la reacción se monitoreó a partir de los productos de la misma, en un cromatógrafo de Gases *VARIAN* modelo 3700 con un detector FID en una columna empacada *PORAPAK-Q80/100* que opera a 170°C empleando N_2 como gas de arrastre.

3.6 Caracterización post-evaluación

En esta etapa se dispuso para la caracterización los catalizadores obtenidos después de la evaluación catalítica utilizando las siguientes técnicas:

Análisis Químico Elemental: esta técnica se utilizó para determinar la composición química elemental (C, N, H y S) del catalizador después de ser tratado y evaluado; y poder asociarla a la formación de nuevos sulfuros producto de la etapa de sulfuración con el CS_2 ó acumulación de S después de la reacción de HDS.

CAPÍTULO IV

Análisis y discusión de resultados

Como se mencionó en el capítulo anterior, la fase experimental del presente trabajo de grado consistió en sintetizar óxidos, nitruros y carburos de Fe y W para su evaluación catalítica en HDS de tiofeno. A continuación se presentan los resultados obtenidos en la caracterización y evaluación catalítica para cada uno de los catalizadores sintetizados.

Caracterización de los catalizadores

Difracción de rayos X

Los análisis de difracción de rayos X permitieron ver las distintas fases cristalinas de los metales en su forma oxídica, nitruada o carburada obtenidas al sintetizar cada uno de los catalizadores. A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores en fase oxídica, nitruada o carburada.

Catalizadores oxídicos monometálicos y bimetálicos de Fe y W

Como se puede observar en la Figura N°7 las fases oxídicas del W y Fe monometálicas fueron obtenidas. En los patrones de difracción de las muestras W_yO_x y Fe_yO_x se tienen las fases WO_3 (PDF N° 85-2459) y Fe_2O_3 (PDF N° 84-0307) y En el caso de W_yO_x se observaron los máximos de reflexión a valores de $2\theta = 28,11^\circ$; $33,83^\circ$; $49,55^\circ$, correspondientes a los planos (2 0 0), (1 1 2), (2 2 0), respectivamente, los cuales pertenecen al WO_3 hexagonal primitivo. En el caso de Fe_yO_x se observaron los máximos de reflexión a valores de $2\theta = 33,23^\circ$; $35,71^\circ$; $54,2^\circ$ correspondientes a los planos (1 0 4), (1 1 0), (1 1 6), de la fase Fe_2O_3 la cual cristaliza en el sistema hexagonal con una celda romboédrica.

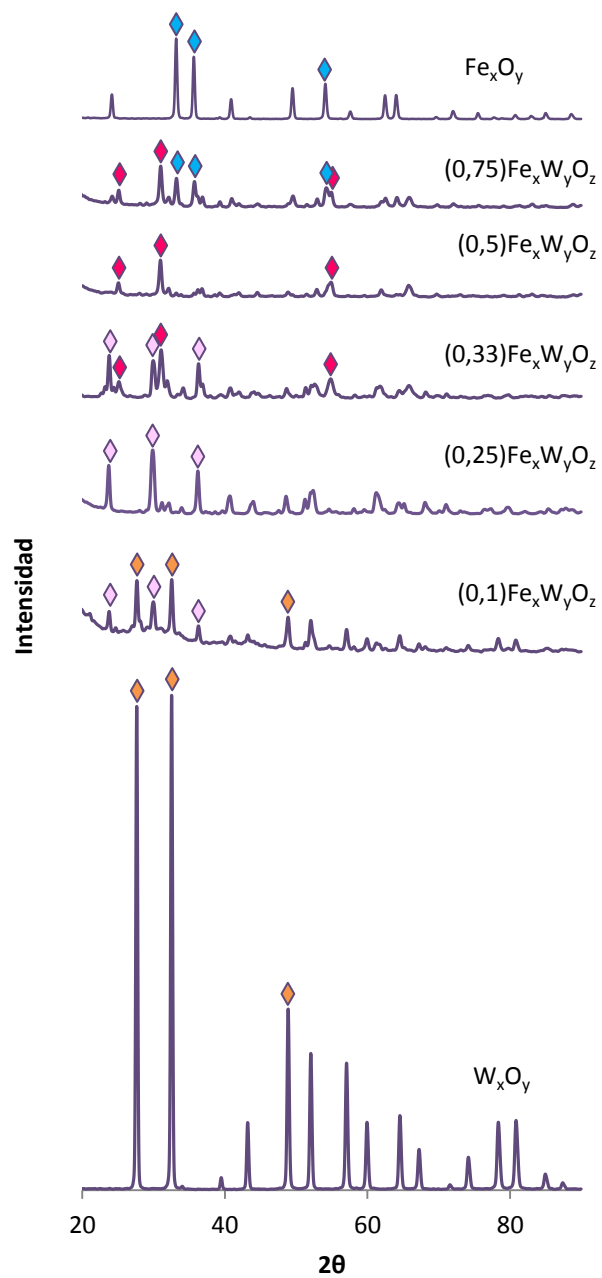


Figura N° 7: Patrones de difracción de los catalizadores oxídicos másicos basados en Fe y W.

- ◆ WO_3 (PDF N°85-2459)
 ◆ FeWO_4 (PDF N°46-1446)
- ◆ Fe_2WO_6 (PDF N°70-0495)
 ◆ Fe_2O_3 (PDF N°84-0307)

Por su parte, los catalizadores oxídicos bimetálicos presentaron dos tipos de fase mixta. Para las muestras $(0,1)\text{Fe}_x\text{W}_y\text{O}_z$ y $(0,25)\text{Fe}_x\text{W}_y\text{O}_z$, se obtuvo FeWO_4 (PDF N°46-1446) monocíclica primitiva, en la cual se observaron máximos de reflexión a valores de $2\theta = 23,71^\circ$; $30,39^\circ$; $36,2^\circ$, correspondientes a los planos $(0\ 1\ 1)$, $(1\ 1\ 1)$, $(1\ 2\ 0)$, respectivamente. Para las muestras bimetálicas $(0,5)\text{Fe}_x\text{W}_y\text{O}_z$ y $(0,75)\text{Fe}_x\text{W}_y\text{O}_z$, se obtuvo la fase mixta Fe_2WO_6 (PDF N° 70-0495) ortorrómbica, en la cual se observaron máximos de reflexión a valores de $2\theta = 30,39^\circ$; $55,02^\circ$; $25,13^\circ$, correspondientes a los planos $(1\ 3\ 1)$, $(2\ 6\ 1)$, $(1\ 3\ 0)$. En cuanto a la muestra restante, $(0,33)\text{Fe}_x\text{W}_y\text{O}_z$, se obtuvo una mezcla de las dos fases mixtas antes mencionadas, lo cual es producto de la variación en las relaciones atómicas que se utilizó como estrategia de síntesis.

Adicionalmente, se debe destacar que en la muestra bimetálica con mayor contenido de W ($(0,1)\text{Fe}_x\text{W}_y\text{O}_z$), se obtuvo la presencia de WO_3 y en el caso de la muestra bimetálica con mayor contenido de Fe ($(0,75)\text{Fe}_x\text{W}_y\text{O}_z$) se identificó la presencia de Fe_2O_3 . Esto puede deberse a que parte del W o el Fe presente en estos catalizadores bimetálicos formó la fase mixta, pero el resto que se encontraba en exceso formó la fase oxídica monometálica correspondiente, en otras palabras, cuando el Fe o el W se encontraba en exceso, se favorecía la segregación de la fase oxídica del mismo.

Los patrones de difracción de catalizadores oxídicos de W y Fe soportados obtenidos, se muestran en la figura N°8, en la cual podemos visualizar que en todas las muestras oxídicas obtenidas, se presentan las señales de fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF N°29-0063) cúbica centrada en las caras, con máximos de reflexión a valores de $2\theta = 37,64^\circ$; $45,83^\circ$; $66,82^\circ$, correspondientes a los planos $(3\ 1\ 1)$, $(4\ 0\ 0)$, $(4\ 4\ 0)$, respectivamente. En torno a esto, se procedió a elucidar las distintas fases oxídicas que se pudieran presentar en cada una de las combinaciones de los metales.

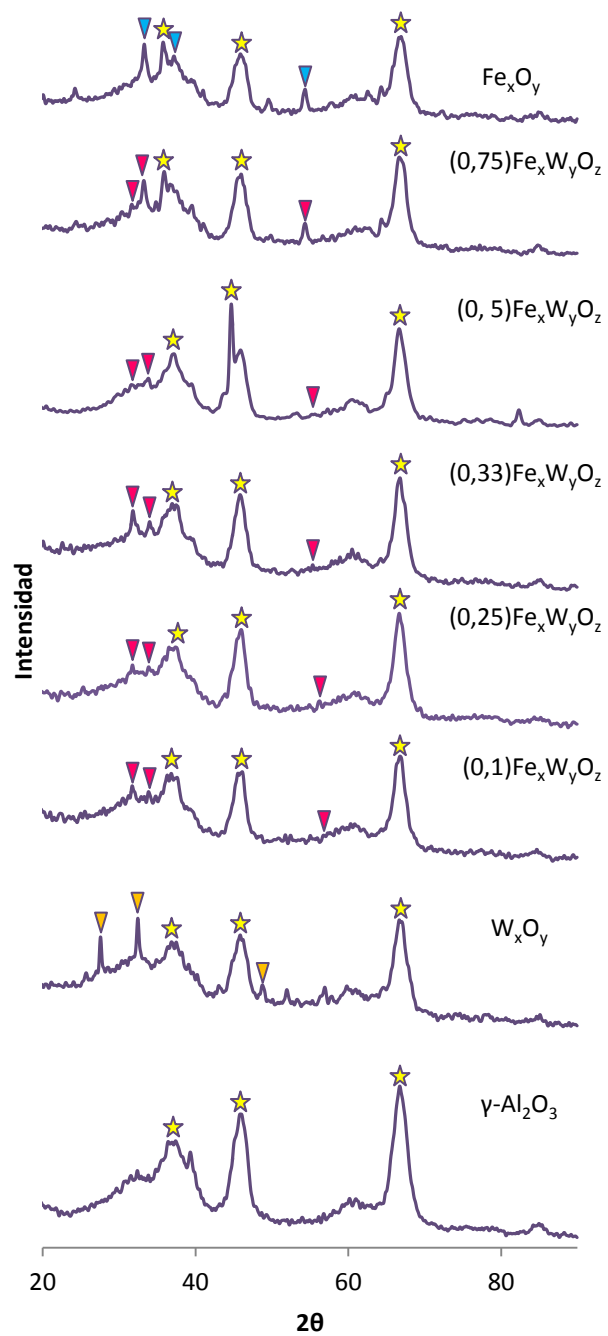


Figura N° 8: Patrones de difracción de los catalizadores oxídicos soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 15 % p/p basados en Fe y W.

- | | |
|--|---|
| ★ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF N°29-0063) | ▼ WO_3 (PDF N° 85-2459) |
| ▼ Fe_2WO_6 (PDF N°70-0496) | ▼ Fe_2O_3 (PDF N°84-0307) |

En cuanto a las muestras monometálicas de Fe y W soportadas, se observó que, en ambos casos, se obtuvo la misma fase oxídica tanto para el Fe y el W, que en el caso de sus contrapartes máxicos. En los patrones de difracción de las muestras $W_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ y $Fe_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ se presentan las fases oxídicas de WO_3 y Fe_2O_3 , correspondientes a las fichas PDF N° 2-1138 y PDF N° 85-2459, respectivamente. En el caso de la muestra $W_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ se observaron los máximos de reflexión a valores de $2\theta = 28,11^\circ; 33,83^\circ; 49,55^\circ$, correspondientes a los planos (2 0 0), (1 1 2), (2 2 0) del WO_3 hexagonal primitivo. En el caso de $Fe_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ se observaron los máximos de reflexión a valores de $2\theta = 33,23^\circ; 35,71^\circ; 54,20^\circ$, correspondientes a los planos (1 0 4), (1 1 0), (1 1 6), del Fe_2O_3 hexagonal con celda romboédrica.

Por otra parte, todos los catalizadores oxídicos bimetalicos muestran indicios de la misma fase cristalina formada, por ser sus picos coincidentes con las ficha PDF N° 70-0496; en donde se expone para las cinco proporciones la fase Fe_2WO_6 ortorrómbica, en donde se observaron máximos de reflexión a valores de $2\theta = 25,13^\circ; 30,99^\circ; 55,02^\circ$ correspondientes a los planos (1 3 0), (1 3 1), (2 6 1).

Observando de manera general, en todas las fases obtenidas en los catalizadores óxicos, se puede distinguir que en cualquiera de los casos, se obtuvo un estado de oxidación de Fe (III), esto se puede explicar ya que este es el estado más estable para este elemento. De acuerdo con la configuración electrónica del Fe elemental, que es $[Ar]3d^6 4s^2$, cuando el Fe se oxida a un estado de oxidación +3, nos queda el orbital d con 5 electrones de valencia desapareados (uno en cada lóbulo), con lo cual se estabiliza, por ser un estado de baja energía. Por el contrario, cuando el Fe pierde 2 electrones, al oxidarse hasta Fe (II), podemos tener dos configuraciones; en la primera, nos quedaría $3d^5 4s^1$ y en la segunda, nos quedaría $3d^6$. Cualquiera de las dos configuraciones que son de mayor energía, conllevan a la inestabilidad del elemento, por lo cual este estado, más energético, no se ve favorecido. Por otra parte, es importante destacar que la sal precursora de Fe, contenía este elemento en estado de oxidación III, y debido a que los tratamiento

empleados para la obtención de óxidos son en atmósferas oxidantes, el proceso de reducción de Fe (III) a Fe (II) no ocurre, de allí que se observe la abundancia de la especie Fe (III) en los compuestos oxídicos.

Catalizadores nitrurados monometálicos y bimetálicos de Fe y W

Como se puede observar en la figura N° 9 las fases nitruradas de W y Fe monometálicas fueron obtenidas. En los patrones de difracción de las muestras W_xN_y y Fe_xN_y se tienen las fases nitruradas de W_2N (PDF N° 75-0988) y Fe_3N (PDF N° 73-2101). En el caso de W_xN_y se observaron los máximos de reflexión a valores de $2\theta = 23,33^\circ; 48,31^\circ; 64,43^\circ$, correspondientes a los planos (0 0 6), (1 0 8), (1 1 0), los cuales pertenecen a la forma hexagonal primitiva del W_2N . En el caso de Fe_xN_y se observaron los máximos de reflexión a valores de $2\theta = 45,52^\circ; 38,13^\circ; 41,05^\circ$, correspondientes a los planos (1 1 1), (1 1 0), (0 0 2), del Fe_3N hexagonal.

En contraste a lo obtenido para los catalizadores oxídicos, los catalizadores nitrurados bimetálicos presentaron una fase mixta única de $FeWN_2$ hexagonal (PDF N° 82-1869), la cual se evidenció por la presencia de máximos de reflexión a valores de $2\theta = 32,61^\circ; 36,07^\circ; 49,41^\circ$, correspondientes a los planos (0 0 4), (1 0 0), (1 0 4) de la fase mencionada.

Adicionalmente, se encontró la presencia de WO_3 hexagonal, mencionado anteriormente (PDF N° 82-2459), en los catalizadores nitrurados monometálicos W_xN_y y en los bimetálicos con relaciones atómicas $Fe/(Fe+W) = 0,1; 0,25; 0,33$ y $0,5$. En el catalizador monometálico de Fe_xN_y y en los bimetálicos con relaciones atómicas $Fe/(Fe+W) = (0,33), (0,5)$ y $(0,75)$ se observaron valores máximos de reflexión pertenecientes a Fe_3N (PDF N° 73-2101). Por último, se identificó que en la muestra bimetálica $(0,1)Fe_xW_yN_z$ existe evidencia de la segregación de la fase W_2N hexagonal (PDF N° 75-0988).

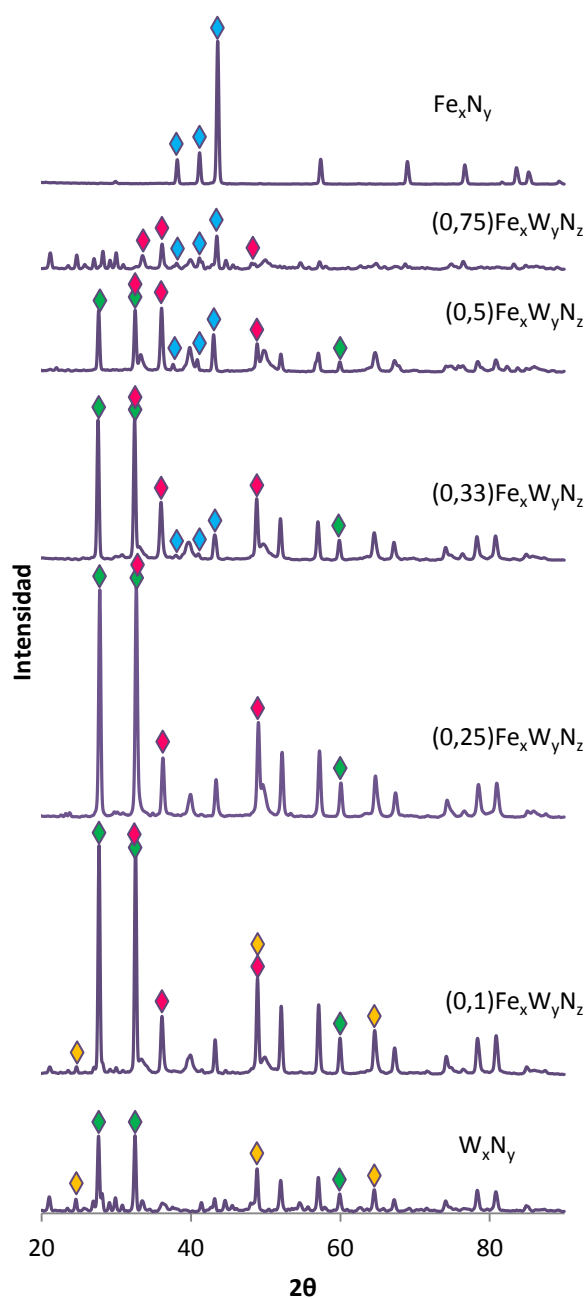


Figura N° 9: Patrones de difracción de los catalizadores nitrurados másicos basados en Fe y W.

- | | |
|---|---|
| ◆ WO_3 (PDF N° 85-2459) | ◆ FeWN_2 (PDF N° 82-1869) |
| ◆ Fe_3N (PDF N° 73-210) | ◆ W_2N (PDF N° 75-0988) |

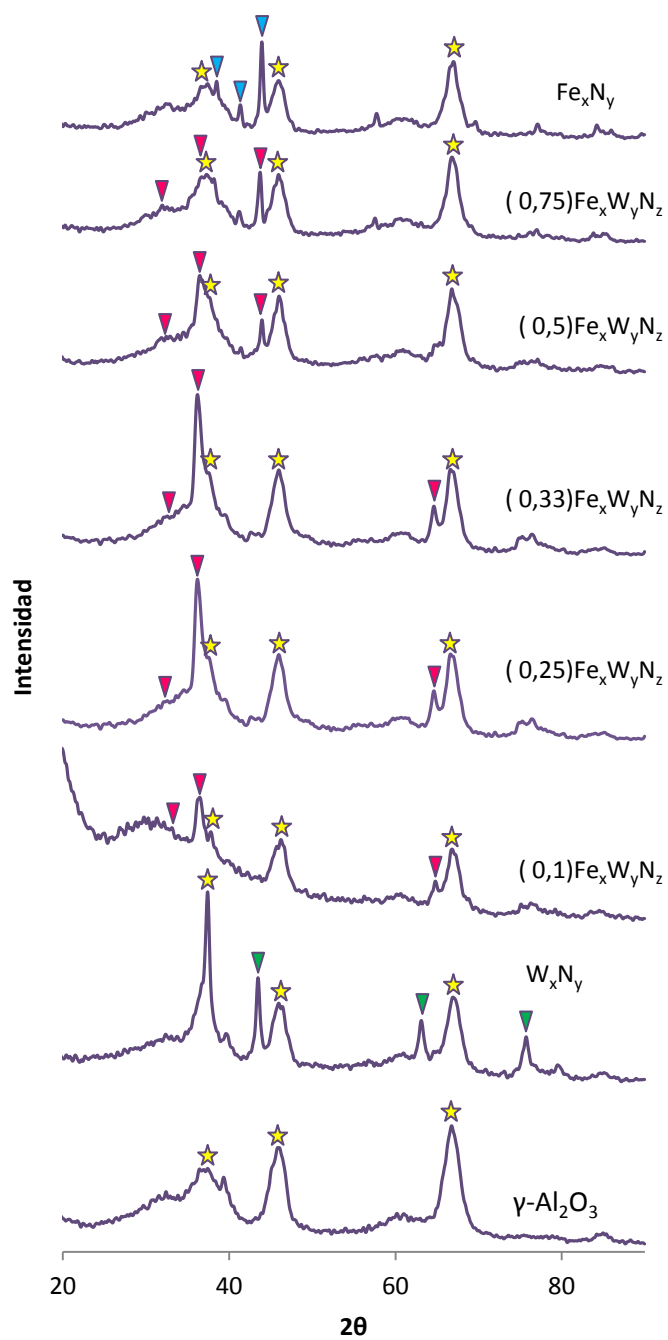


Figura N° 10: Patrones de difracción de los catalizadores nitrurados soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 15% p/p basados en Fe y W.

- $\star$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF N° 29-0063) $\blacktriangledown$ $\text{W}_{2.2}\text{N}_2$ (PDF N° 77-2004)
 $\blacktriangledown$ FeWN_2 (PDF N° 82-1869) $\blacktriangledown$ Fe_3N (PDF N° 73-2101)

Por su parte, los patrones de difracción de los catalizadores nitrurados de Fe y W soportados, se muestran en la figura N°10, en donde se evidencian señales de la fase γ - Al_2O_3 cubica centrada en las caras (PDF N° 29-0063), con máximos de reflexión a valores de $2\theta = 37,64^\circ$; $45,83^\circ$; $66,82^\circ$ correspondientes a los planos (3 1 1), (4 0 0), (4 4 0) de dicha fase. En torno a esto, se procedió a buscar las distintas fases nitruradas que se pudieran presentar en cada una de las combinaciones de los metales.

En cuanto a las muestras monometálicas de Fe y W, se observó que en ambos casos se obtuvo la misma fase nitrurada que en el caso de los catalizadores másicos. En los patrones de difracción de las muestras $\text{W}_x\text{N}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15% p/p) y $\text{Fe}_x\text{N}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se tienen las fases nitruradas de $\text{W}_{2,2}\text{N}_2$ y Fe_3N , correspondientes a las fichas PDF N° 77-2004 y PDF N° 73-2101, respectivamente. En el caso de la muestra $\text{W}_x\text{N}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se observaron los máximos de reflexión a valores de $2\theta = 44,03^\circ$; $63,62^\circ$; $75,98^\circ$, correspondientes a los planos (1 0 3), (1 0 3), (2 0 0), respectivamente, pertenecientes al $\text{W}_{2,2}\text{N}_2$ hexagonal. En el caso de $\text{Fe}_x\text{N}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observaron los máximos de reflexión a valores de $2\theta = 38,13^\circ$; $41,05^\circ$; $45,52^\circ$ correspondientes a los planos (1 1 0), (0 0 0), (1 1 1), del Fe_3N hexagonal.

Para los catalizadores nitrurados bimetálicos, en todos los casos se presentó la fase mixta FeWN_2 hexagonal (PDF N° 82-1869). Para las muestras con relaciones atómicas Fe/ (Fe+W) de 0,1 y 0,25, se observaron máximos de reflexión en valores de $2\theta = 32,61^\circ$; $36,07^\circ$; $64,87^\circ$, correspondientes a los planos (0 0 4), (1 0 0), (0 0 4) de la fase FeWN_2 y para las muestras con relaciones atómicas 0,33; 0,5 y 0,75 se observaron máximos de reflexión a valores de $2\theta = 32,61^\circ$; $36,07^\circ$; $49,41^\circ$ correspondientes a los planos (1 0 0), (0 0 4), (1 0 4) de la misma fase.

Catalizadores carburados monometálicos y bimetálicos de Fe y W

En la figura N° 11, se pueden observar las fases carburadas de Fe y W monometálicas que se obtuvieron. En los patrones de difracción de los catalizadores de Fe_xC_y y W_xC_y se tienen las fases carburadas $\text{Fe}_{1,88}\text{C}_{0,12}$ y W_2C (PDF N° 44-1293 y

PDF N° 79-0743, respectivamente). En el caso de W_xC_y se observaron los máximos de reflexión a valores de $2\theta = 39,53^\circ; 43,23^\circ; 52,33^\circ$ correspondientes a los planos (1 1 1), (1 0 2), (1 1 2), respectivamente, pertenecientes al W_2C hexagonal primitivo. En el caso de Fe_xC_y , se observaron los máximos de reflexión a valores de $2\theta = 45,00^\circ; 65,52^\circ; 88,08^\circ$ correspondientes a los planos (1 0 1), (2 0 0), (2 1 1), del $Fe_{1,88}C_{0,12}$ tetragonal.

Todos los catalizadores carburados bimetalicos presentaron la fase mixta Fe_6W_6C hexagonal (PDF N° 72-1988) las cuales mostraron máximos de reflexión a valores de $2\theta = 32,74^\circ; 42,96^\circ; 73,45^\circ$, correspondientes a los planos (4 0 0), (5 1 1), (6 6 0) de la fase mencionada.

De igual manera que en los nitruros máscicos, en los carburos W_xC_y y en $(0,1)Fe_xW_yC_z$, además de obtener la presencia de las fases antes mencionadas, se observó la segregación de la fase WO_3 hexagonal (PDF N° 85-2459) esto pudo deberse a que no se haya dado la carburación de todo el catalizador por poco flujo de la mezcla carburante o por falta de tiempo de carburación. Por último, en las muestras $(0,5)Fe_xW_yC_z$ y $(0,75)Fe_xW_yC_z$ se obtuvo además de la fase bimetalica, la fase oxidica de Fe antes mencionada ($Fe_{1,88}C_{0,12}$) correspondiente a la ficha N° 44-1293.

En la Figura 12, se muestran los patrones de difracción de los catalizadores carburados de Fe y W soportados. En todas las muestras obtenidas de fase carburada, al igual que en las fases oxidicas y nitruadas soportadas, se presentan las señales de la fase $\gamma-Al_2O_3$ cubica centrada en las caras (PDF N° 29-0063), con máximos de reflexión a valores de $2\theta = 37,64^\circ; 45,83^\circ; 66,82^\circ$, correspondientes a los planos (3 1 1), (4 0 0), (4 4 0) de dicha fase. En función de esto, se procedió a buscar las distintas fases carburadas que se pudieran presentar en cada una de las combinaciones de los metales.

En los patrones de difracción de las muestras $C_xW_y/\gamma-Al_2O_3$ y $C_xFe_y/\gamma-Al_2O_3$ (15% p/p) se tienen las fases carburadas W_3C y Fe_3C , (PDF N° 42-0853 y PDF N° 72-1110 respectivamente).

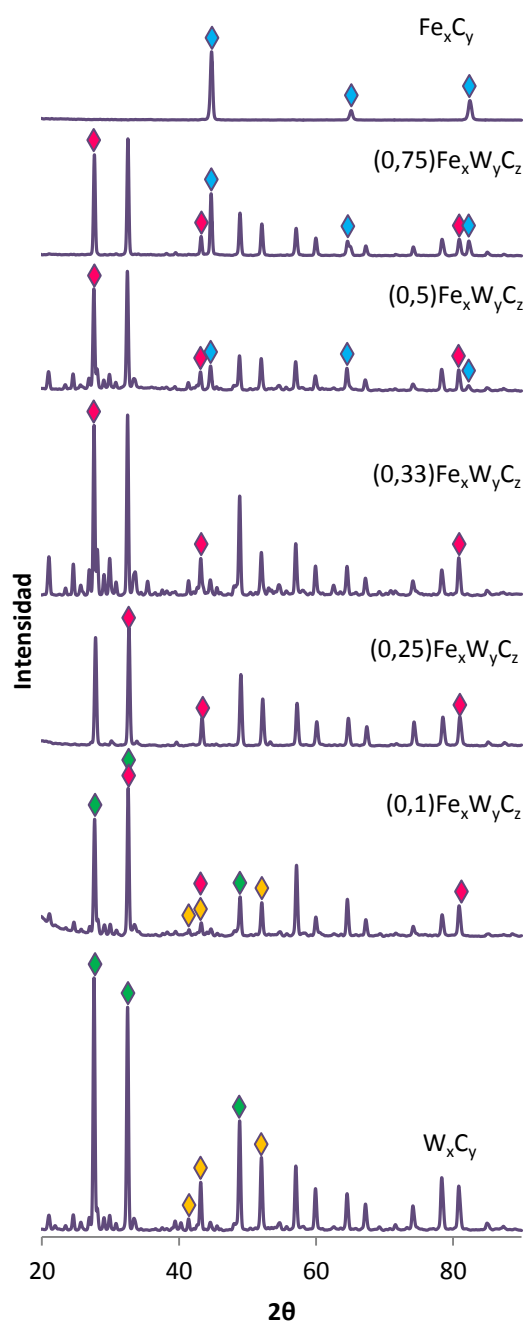


Figura N° 11: Patrones de difracción de los catalizadores carburados básicos basados en Fe y W.

◆ WO_3 (PDF N° 85-2459)

◆ W_2C (PDF N° 79-0743)

◆ $\text{Fe}_{1.88}\text{C}_{0.12}$ (PDF N° 44-1293)

◆ $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ (PDF N° 72-1988)

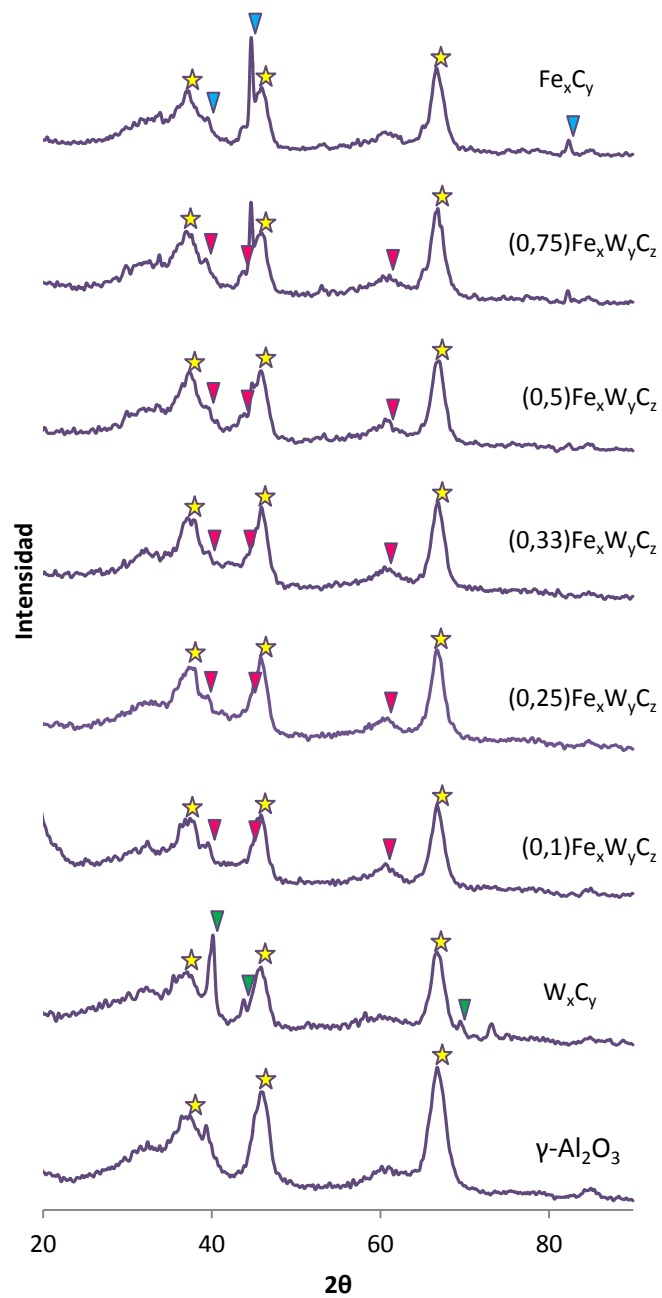


Figura N° 12: Patrones de difracción de los catalizadores carburados soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15 % p/p) basados en Fe y W.

- | | |
|--|--|
| ★ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF N° 29-0063) | ▼ W_3C (PDF N° 42-0853) |
| ▼ $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (PDF N° 41-1351) | ▼ Fe_3C (PDF N° 72-1110) |

En el caso de la muestra $C_xW_y/\gamma-Al_2O_3$ se observaron los máximos de reflexión a valores de $2\theta = 35,67^\circ; 40,03^\circ; 44,12^\circ$, correspondientes a los planos (2 0 0), (2 1 0), (2 1 1), respectivamente, pertenecientes al W_3C cúbico. En el caso de $Fe_xC_y/\gamma-Al_2O_3$ se observaron los máximos de reflexión a valores de $2\theta = 39,82^\circ; 44,97^\circ; 83,04^\circ$ correspondientes a los planos (0 0 2), (0 3 1), (3 3 2), del Fe_3C ortorrómbico.

Así mismo, todos los catalizadores carburados bimetalicos muestran la misma fase cristalina formada, en donde se expone para las cinco proporciones la fase Fe_3W_3C cubica centrada en las caras (PDF N° 41-1351). Además, se visualiza que para todas las muestras bimetalicas se presentan los siguientes valores máximos de reflexión $2\theta = 39,74^\circ; 46,22^\circ; 66,43^\circ$; correspondientes a los planos (4 2 2), (4 4 0), (8 0 0) de la fase antes mencionada.

Análisis Químico Elemental de los catalizadores nitrurados y carburados

Para poder corroborar los resultados obtenidos por DRX, se realizó tanto a los nitruros como a los carburos sintetizados un AQE, para así, poder comparar el porcentaje de N y C obtenido experimentalmente con el teórico proporcionado por la fórmula química de la fase identificada en DRX. En las tablas N° 7 y 8 podemos observar dichos porcentajes de N y C experimentales y teóricos, respectivamente.

Tabla N° 7: Porcentajes de N experimental y teórico de los catalizadores nitrurados soportados en $\gamma-Al_2O_3$ (15% p/p) sintetizados.

Código	%N	
	Experimental	Teórico
$W_{2,2}N_2$	0,675	0,972
(0,1)FeWN ₂	1,13	1,570
(0,25) FeWN ₂	1,236	1,570
(0,33) FeWN ₂	0,989	1,570
(0,5) FeWN ₂	1,321	1,570
(0,75) FeWN ₂	1,102	1,570
Fe ₃ N	0,951	1,157

Como se puede observar en la tabla N° 7, los porcentajes experimentales de nitrógeno obtenidos, para los nitruros tienen una diferencia promedio de un 25 % inferior a los valores teóricos esto puede deberse a que bajo las condiciones de síntesis no se logró la transformación de toda la fase oxidica en nitruros, lo que se evidenciaría en los análisis por DRX, sin embargo, la ausencia de los patrones correspondientes a los óxidos metálicos en las muestras nitruadas podría ser debido a un tamaño de partículas por debajo del límite de detección de la técnica (4nm) o una alta dispersión en la matriz de alúmina. Resultado similar se observa en los resultados de los porcentajes de carbono para los carburos metálicos, (Tabla N°8) siendo en este caso una disminución del 16% de los valores experimentales en comparación a los teóricos. Atribuyéndose este resultado, tanto a los tamaños y dispersión de las partículas oxidicas que no reaccionaron bajo estas condiciones y que pudiesen no ser detectadas en los análisis de DRX.

Tabla N° 8: Porcentajes de C experimental y teórico de los catalizadores carburados sintetizados.

Código	%C	
	Experimental	Teórico
W ₃ C	0,201	0,3197
(0,1)Fe ₃ W ₃ C	0,195	0,2464
(0,25) Fe ₃ W ₃ C	0,233	0,2464
(0,33) Fe ₃ W ₃ C	0,216	0,2464
(0,5) Fe ₃ W ₃ C	0,189	0,2464
(0,75) Fe ₃ W ₃ C	0,228	0,2464
Fe ₃ C	0,708	1,0034

Análisis Textural por Fisisorción de N₂

En la tabla N° 9, se muestran las áreas superficiales obtenidas para cada uno de los catalizadores soportados. Como es usual, se observó una disminución del área superficial de los catalizadores con respecto al soporte, al hacer la incorporación de las fases activas. En general, el área superficial de un catalizador soportado

disminuye a medida que se le adiciona la fase activa (Lobos, S. ,Lazo, j. y Brito J.L ,2001). Esta disminución se debe tanto a un efecto diluyente de la cantidad de soporte como a un posible bloqueo de la estructura porosa por las especies soportadas.

Tabla N° 9: Propiedades texturales de los precursores oxídicos y de los catalizadores nitrurados y carburados sintetizados.

Muestra	Área superficial (Single point) (m ² /g)		
	Óxidos	Nitruros	Carburos
W	212,82	150,38	150,77
0,1	172,53	149,04	148,59
0,25	162,01	146,16	136,98
0,33	152,43	136,40	137,88
0,5	141,82	150,38	145,99
0,75	142,23	153,01	153,31
Fe	127,86	98,91	93,51
Alumina	245,86		

Por otra parte, es notable de manera general que, a medida que se le adiciona el Fe en los óxidos, nitruros o carburos el área superficial disminuye, llegando a obtener la menor medida en los catalizadores monometálicos de Fe. Esto puede deberse a que como el radio atómico del Fe (155,8 pm) es menor que el del W (193 pm), este puede arreglarse de manera más ordenada en los poros del soporte, disminuyendo así el área superficial en mayor medida que con el W. Por otra parte, en la alúmina puede ocurrir que los iones Fe^{2+} migren dentro del soporte lo que estaría favoreciendo la posibilidad de ciclos redox $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ haciendo que se cree un efecto de sinterización que hace que disminuya el área (González D., Carmen S. y Posada M.,Diana A.,1999). Además, se presentó que en todos los casos, el área de los óxidos es mayor que la de los carburos o nitruros, probablemente por la incorporación de estos elementos a la matriz de alúmina en conjunto con el Fe y el W, esto es congruente con los resultados obtenidos en DRX ya que los patrones de

difracción se presentan más cristalinos en los catalizadores carburos y nitruros que en los óxicos.

En las figuras N°13 y 15, se ven representadas las isotermas de adsorción y desorción de los catalizadores soportados, en donde podemos visualizar que la forma de las isotermas del soporte se mantiene incluso después del proceso de síntesis de los nitruros y carburos. Las isotermas mostradas en las figuras N°13 y 15, pueden ser clasificadas como tipo IV según Brunauer y colaboradores (Brunauer, S., Deming L. S. Deming W. E. y Teller E., 1940), ya que presenta el fenómeno de histéresis, es decir la isoterma no sigue el mismo curso durante la desorción. Este tipo de isoterma se atribuye a materiales con mesoporosidad. La histéresis puede ser clasificada como tipo E según De Boer (De Boer, J.H, 1958), este tipo de histéresis es característica de cavidades esferoidales, vacíos entre partículas esféricas empacadas de manera compacta o de poros con forma de botella de tinta, los cuales son capaces de llenarse completamente, pero, sin embargo, el vaciado de dichos sólidos se ve posteriormente restringido (Lecloux A. J., 1981). Además, es importante resaltar que el valor de $P/P_0=0,6$ sugiere nuevamente que los materiales son mesoporosos. Este resultado puede corroborarse al visualizar las figuras N°14 y 16, donde se ilustran las distribuciones de diámetro de poro para los catalizadores soportados sintetizados. En todas las distribuciones, se observa que la mayoría de los poros presentan un diámetro de poro entre 2 y 50 nm, característico de los sólidos mesoporosos (Albella, J. M.; Cintas T.M y Serratosa J. M ,1993).

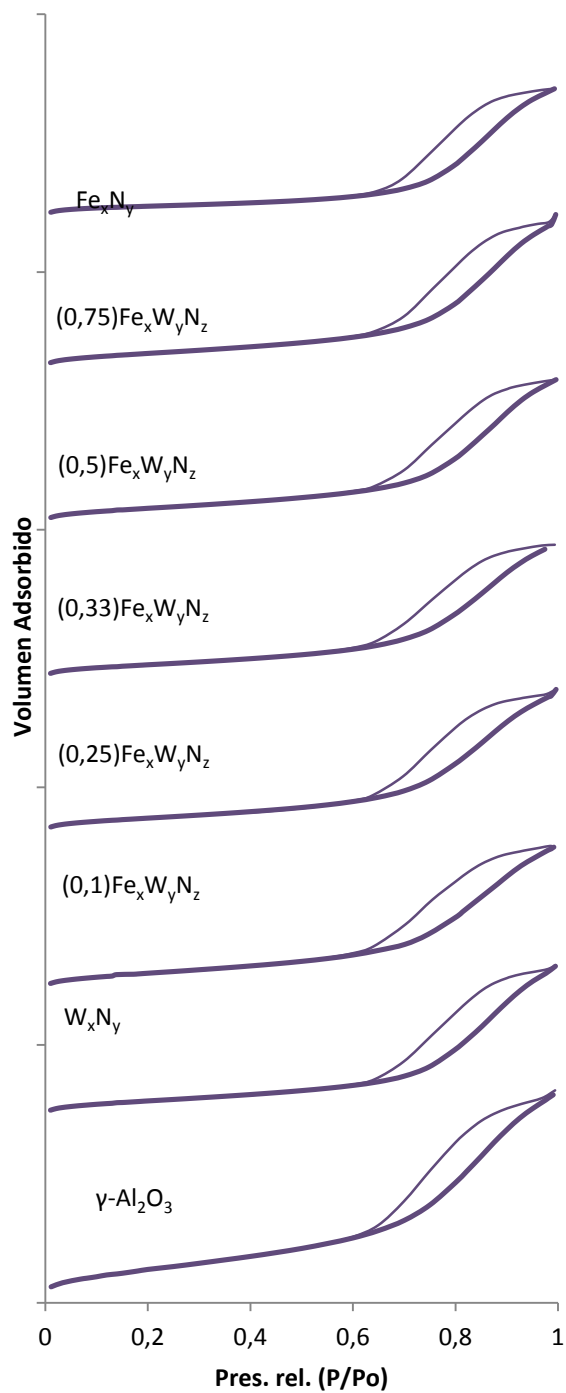


Figura N° 13: Isotermas de adsorción y desorción de N₂ de los catalizadores nitrurados soportados en γ -Al₂O₃ al 15% (P/P) obtenidos.

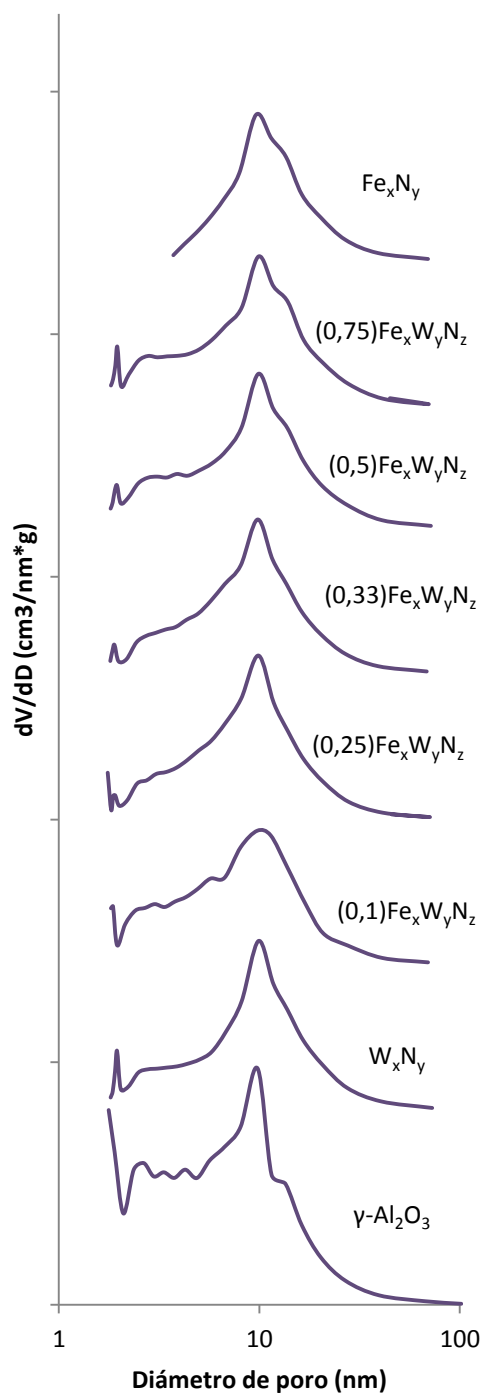


Figura N° 14: Distribución de tamaño de poro (método BJH) para los catalizadores nitrurados soportados en γ -Al₂O₃ al 15% (P/P) obtenidos.

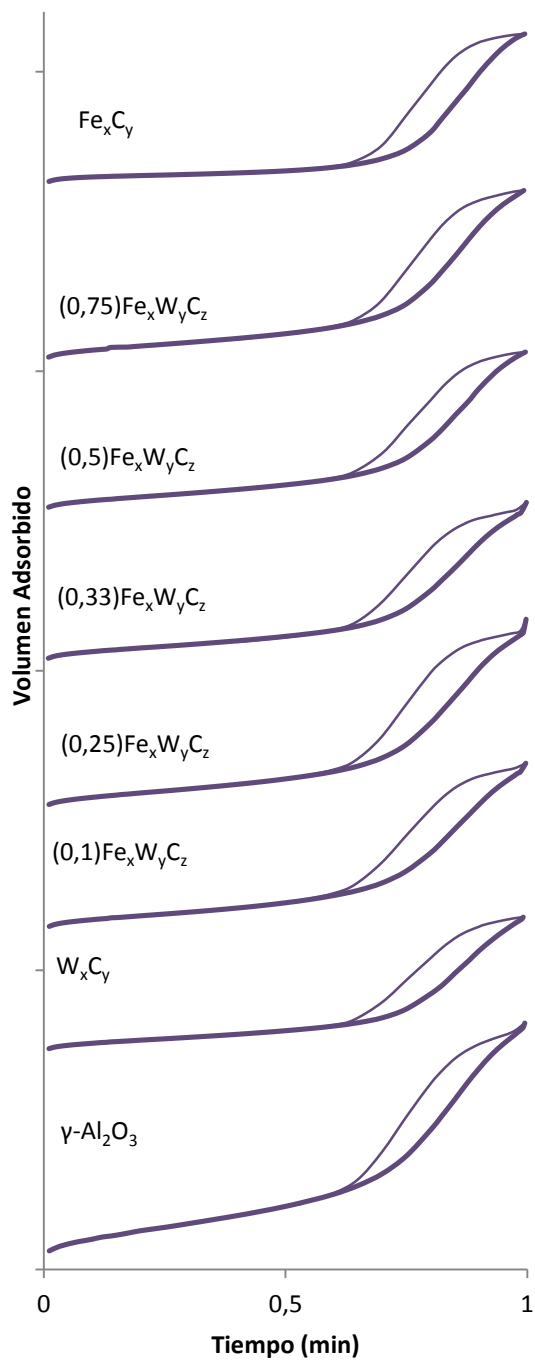


Figura N° 15: Isothermas de adsorción y desorción de N_2 de los catalizadores carburados soportados obtenidos.

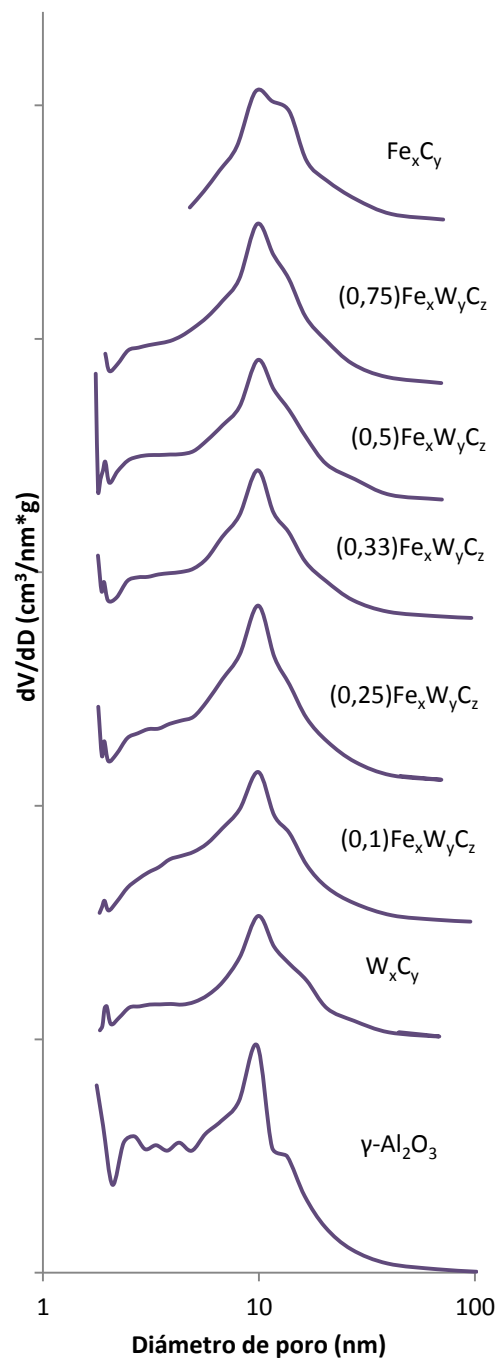


Figura N° 16: Distribución de tamaño de poro (método BJH) para los catalizadores carburados soportados sintetizados

Evaluación Catalítica en HDS de tiofeno

Los resultados de las pruebas catalíticas realizadas se muestran en las figuras N°:17, 18 y 20, donde podemos apreciar los comportamientos de los diferentes catalizadores sintetizados: óxidos, nitruros y carburos, respectivamente.

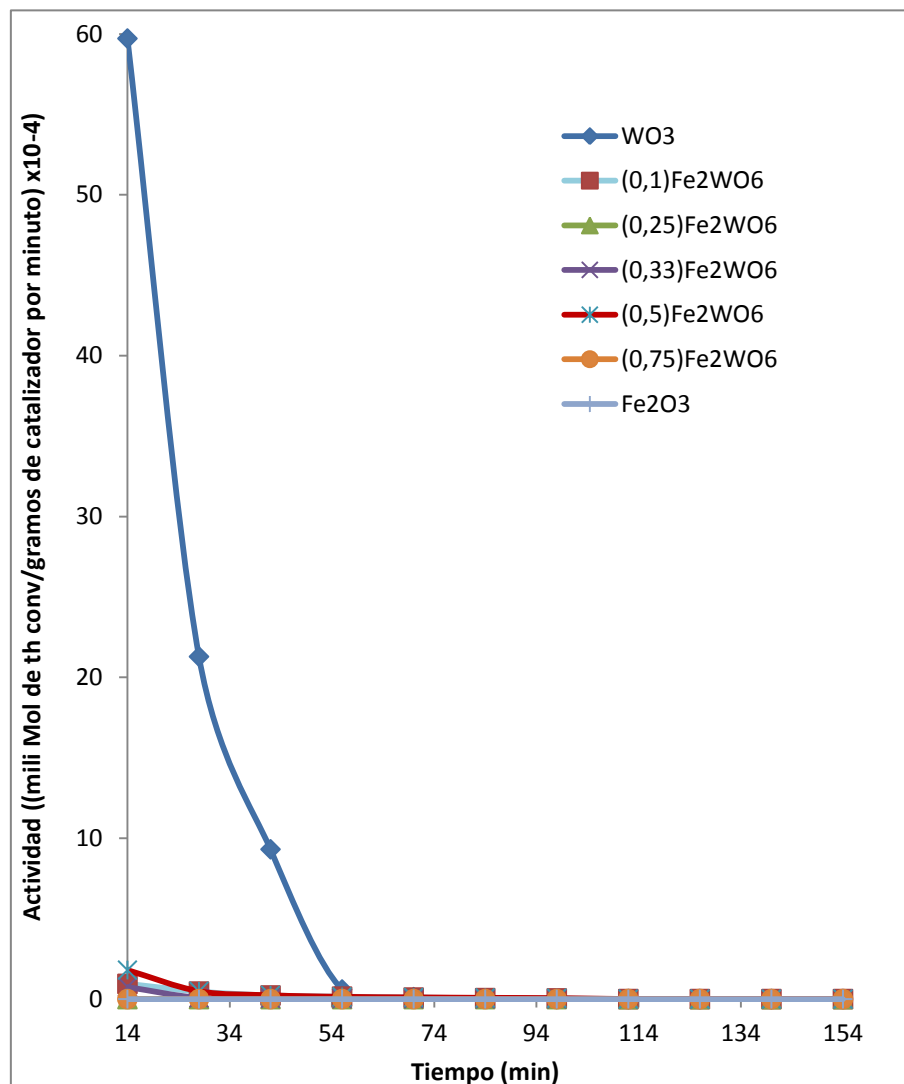


Figura N° 17.a: Actividad de los catalizadores oxídicos soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (presulfurados) sintetizados en HDS de tiofeno. Rango de actividad(0-60)

Como se puede apreciar en la figura N°17.a, el WO_3 presulfurado es el catalizador que presenta mayor actividad en la conversión de tiofeno seguido del $(0,1)\text{Fe}_2\text{WO}_6$. Es notable que la diferencia con respecto a la actividad inicial de estos dos

catalizadores es muy alta por lo que se infiere que la fase mixta oxídica entre el Fe y el W no es óptima para el proceso de HDS del tiofeno.

Para poder observar mejor el comportamiento de los otros catalizadores oxídicos en la reacción, se hizo un acercamiento en el gráfico, dejando por fuera parte del catalizador WO_3 .

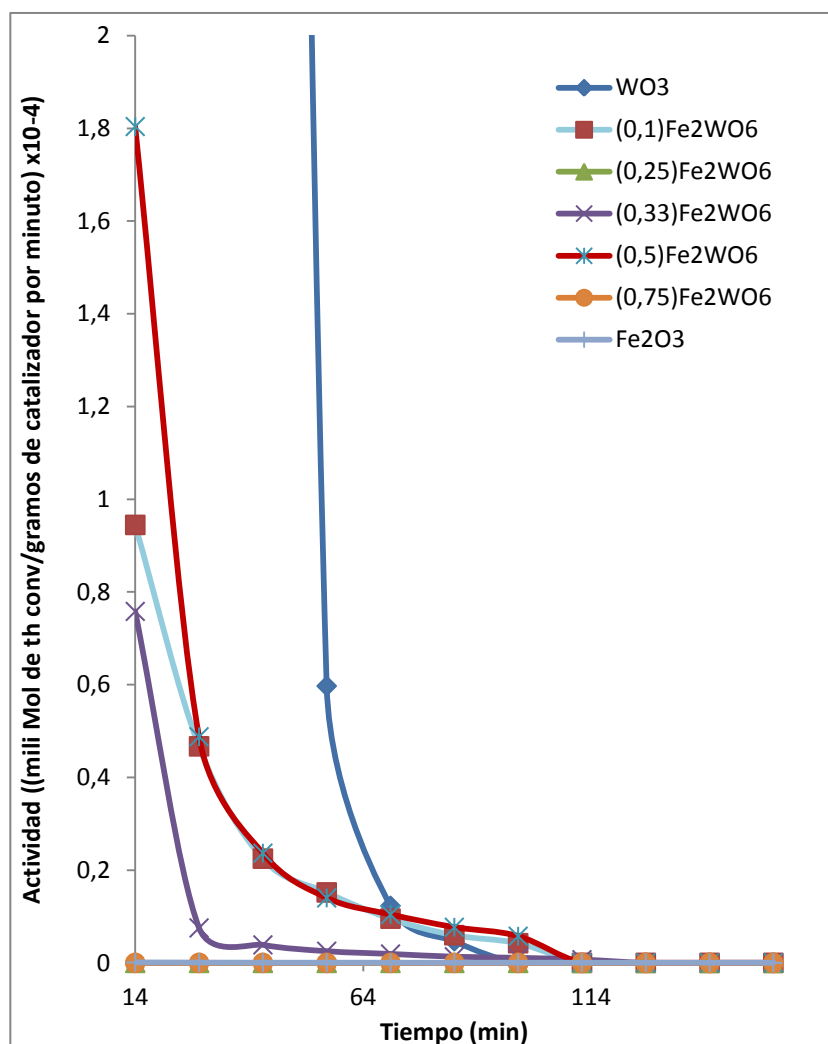


Figura N° 17.b: Actividad de los catalizadores oxídicos soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (presulfurados) sintetizados en HDS de tiofeno. Rango de actividad (0-2)

Como se puede observar en la figura N° 17.b, los catalizadores $(0,25)\text{Fe}_x\text{W}_y\text{O}_z$ y $(0,75)\text{Fe}_2\text{WO}_6$ no presentan ningún tipo de actividad. Por el contrario, los catalizadores bimetálicos $(0,5)\text{Fe}_2\text{WO}_6$, $(0,1)\text{Fe}_2\text{WO}_6$ y $(0,33)\text{Fe}_2\text{WO}_6$ presentan un

orden decreciente de actividad. Por último, el catalizador monometálico Fe_3O_2 presentó actividad casi despreciable. En cuanto a la desactivación, la del WO_3 es más lenta pero mas pronunciada que la de los otros catalizadores. Con respecto a los bimetálicos, la del catalizador $(0,33)\text{Fe}_2\text{WO}_6$, es más pronunciada que la de las otras dos proporciones $(0,1)\text{Fe}_2\text{WO}_6$ y $(0,5)\text{Fe}_2\text{WO}_6$, en las cuales las actividades se igualan a los 20 min aproximadamente.

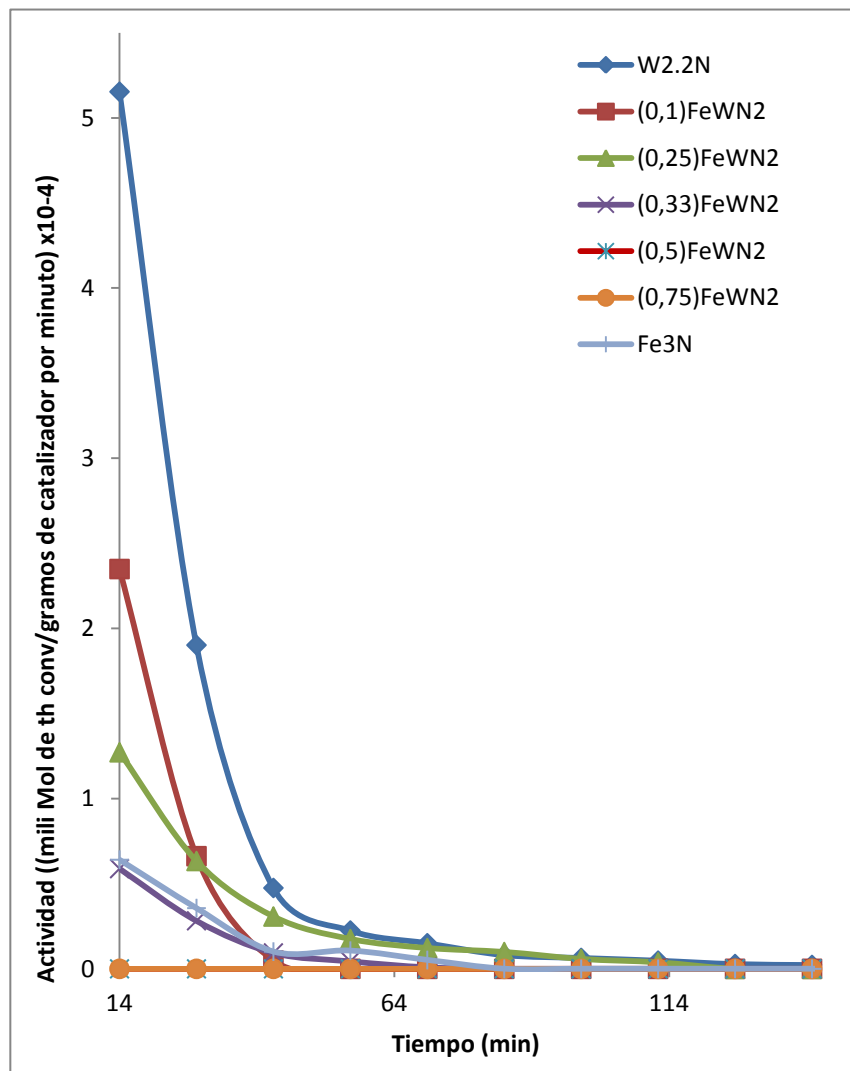


Figura N° 18.a: Actividad de los catalizadores nitrados soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (presulfurados) sintetizados en HDS de tiofeno. Rango de actividad (0-6)

Como se puede apreciar en la figura N°18.a, de igual manera que en el caso de los óxidos, el $\text{W}_{2.2}\text{N}_2$ presulfurado, es el catalizador que presenta mayor actividad en la

conversión de tiofeno seguido del (0,1)FeWN₂. En este caso, la diferencia entre las actividades no es tan pronunciada como en el caso anterior.

Para poder observar mejor el comportamiento de los otros catalizadores nitrurados en la reacción, se hizo un acercamiento en el gráfico, dejando por fuera parte del gráfico de actividad del catalizador W_{2,2}N₂.

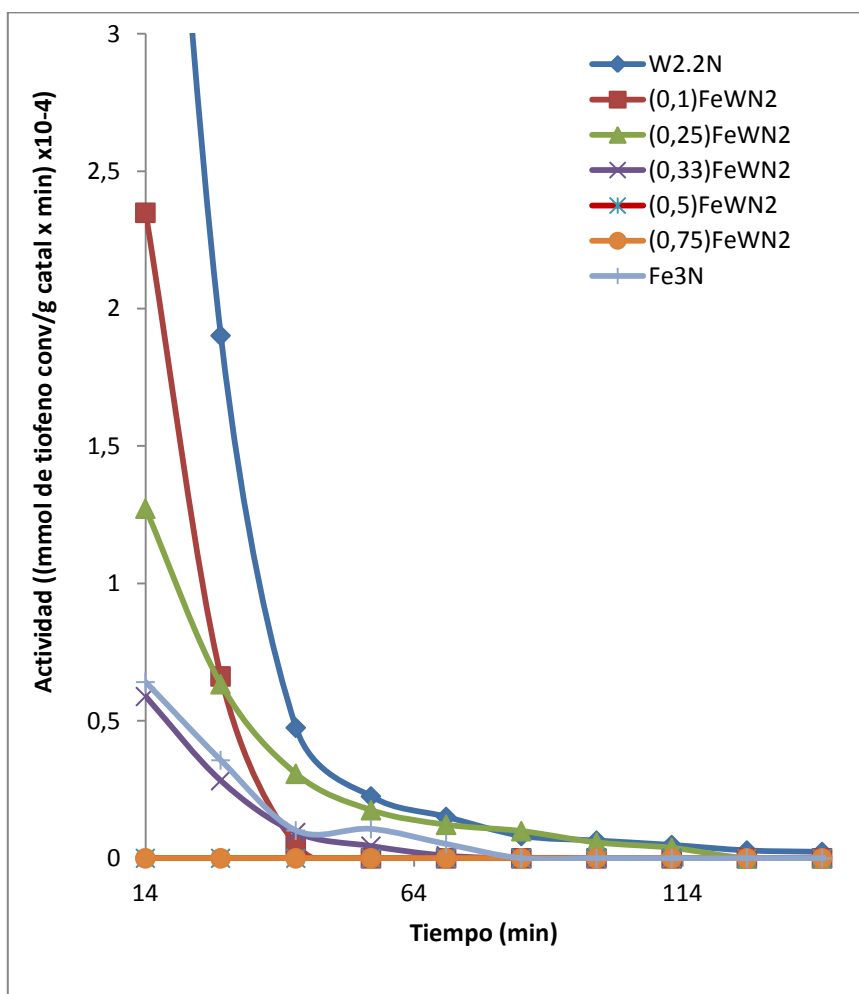


Figura N° 18.b: Actividad de los catalizadores nitrurados soportados en γ -Al₂O₃ (presulfurados) sintetizados en HDS de tiofeno. Rango de actividad (0-3)

Como se puede observar en la figura N° 18.b, los catalizadores (0,5)FeWN₂ y (0,75)FeWN₂ no presentan ningún tipo de actividad. Por el contrario, los catalizadores bimetálicos (0,1) FeWN₂, (0,25) FeWN₂ y (0,33) FeWN₂ presentan un orden decreciente de actividad. Por último, el catalizador monometálico Fe₃N si

presenta en este caso actividad, siendo esta mayor al del catalizador con relación atómica $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{W}) = 0,33$.

En cuanto a la desactivación, en los catalizadores más activos $\text{W}_{2,2}\text{N}_2$ y $(0,1)\text{FeWN}_2$ es más pronunciada que la de los otros catalizadores.

En general los nitruros presentaron una desactivación completa a los 84 min, a excepción de los catalizadores $\text{W}_{2,2}\text{N}_2$ y $(0,25)\text{FeWN}_2$, los cuales permanecieron con poca actividad hasta aproximadamente 124 min, y el catalizador $(0,1)\text{FeWN}_2$ que presentó una desactivación temprana a los 44 min.

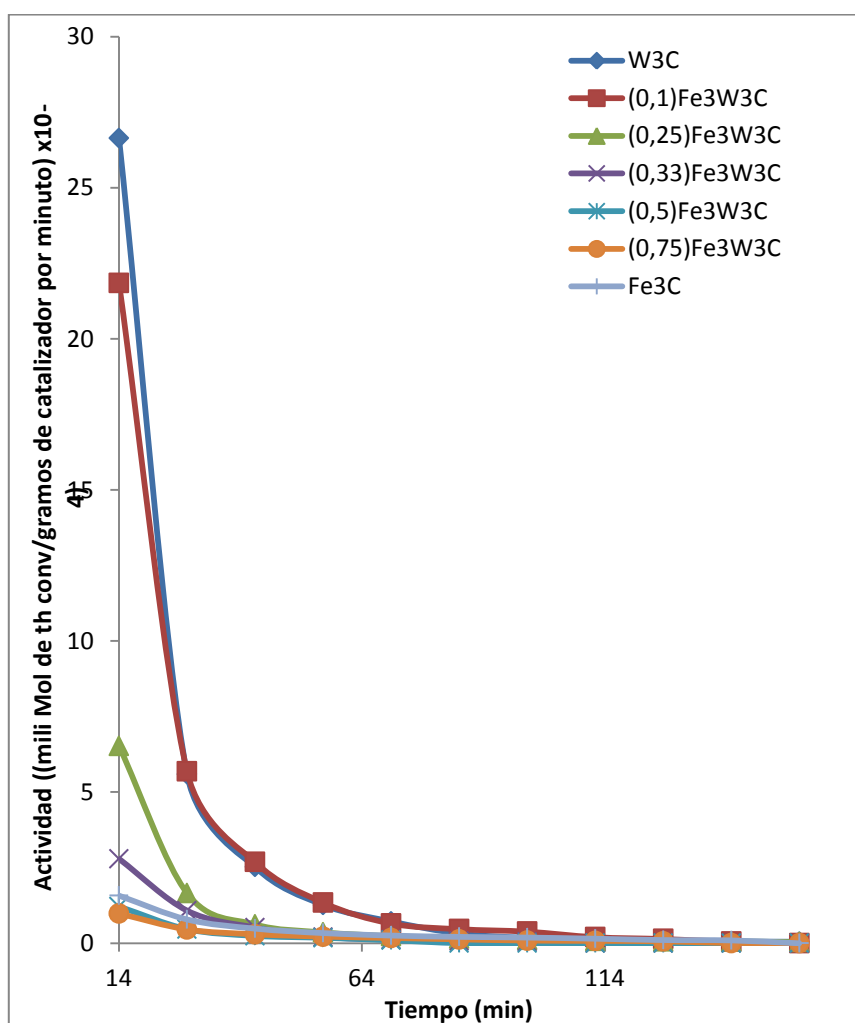


Figura N° 19.a: Actividad de los catalizadores carburados soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (presulfurados) sintetizados en HDS de tiofeno. Rango de actividad (0-30)

Como se puede apreciar en la figura N°19.a, de igual manera que en el caso de los nitruros y óxidos, el W_3C presulfurado es el catalizador que presenta mayor actividad en la conversión de tiofeno seguido del $(0,1)Fe_3W_3C$. En este caso, la diferencia entre las actividades se puede notar solo al comienzo de la reacción, y que a los 24 min aproximadamente se equiparan.

Nuevamente, para poder observar mejor el comportamiento de los otros catalizadores carburados en la reacción, se hizo un acercamiento en el gráfico, dejando por fuera parte de los gráficos de actividad de los catalizadores W_3C y $(0,1)Fe_3W_3C$

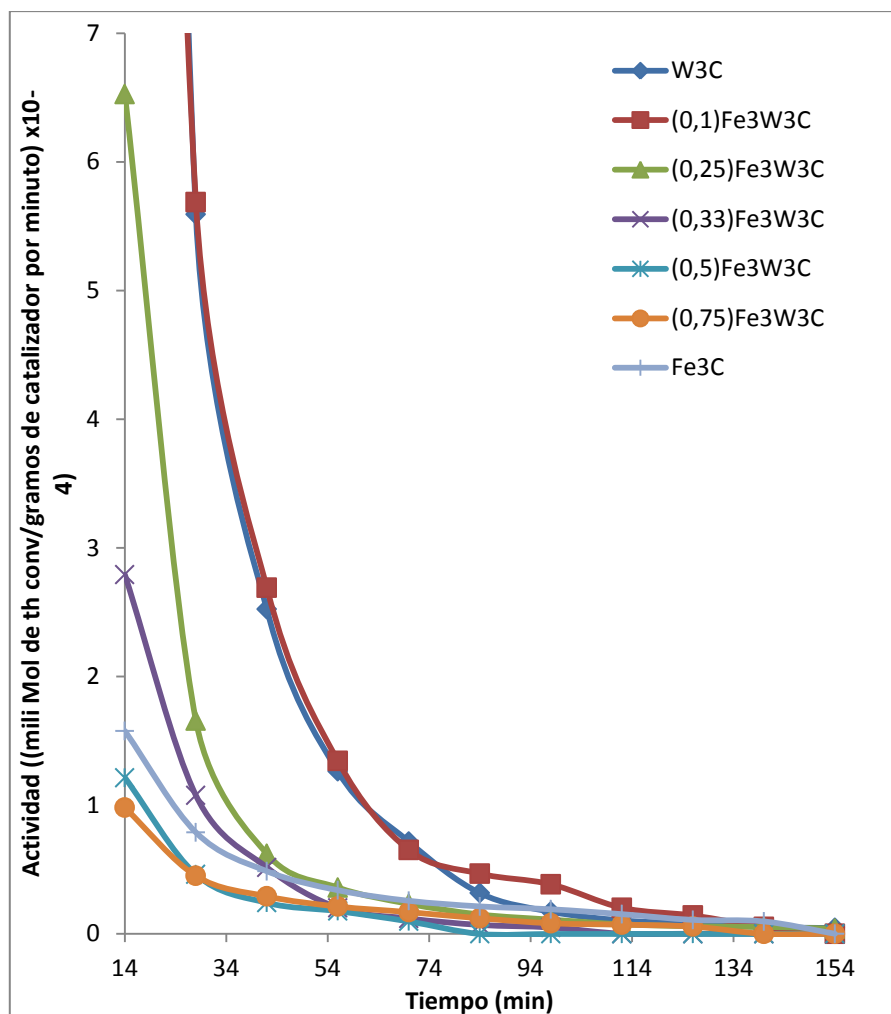


Figura N° 19.b: Actividad de los catalizadores carburados soportados en $\gamma-Al_2O_3$ (presulfurados) sintetizados en HDS de tiofeno. Rango de actividad (0-7)

Como se puede observar en la figura N° 19.b, todos los catalizadores carburados presentaron actividad, siguiendo el orden que se muestra a continuación: $W_xC_y > (0,1)Fe_xW_yC_z > (0,25)Fe_3W_3C > (0,33)Fe_3W_3C > Fe_3C > (0,5)Fe_3W_3C > (0,75)Fe_3W_3C$ al principio del análisis. Es apreciable, que el catalizador de proporción 0,1 presentó después de un tiempo (a los 74 min), una alza en su actividad, poniéndose por encima del catalizador monometálico de W. De igual manera, el catalizador monometálico de Fe se colocó por encima de los catalizadores con relación atómica $Fe/(Fe+W) = 0,25; 0,33; 0,5$ y $0,75$ con respecto a la actividad. En general, los dos catalizadores monometálicos y el catalizador con relación 0,1, presentaron una desactivación más tardía (114 min) en comparación con el resto de los catalizadores. En cuanto a la desactivación, en los catalizadores más activos W_3C y $(0,1)Fe_3W_3C$ es más pronunciada que la de los otros catalizadores.

En general los carburos presentaron una desactivación completa a los 84 min, a excepción de los catalizadores W_3C y $(0,25)Fe_3W_3C$, los cuales permanecieron con poca actividad hasta aproximadamente 124 min, y el catalizador $(0,1)Fe_3W_3C$ que presentó una desactivación temprana a los 44 min.

Entre los tres tipos de catalizadores sintetizados, los que obtuvieron mejor rendimiento fueron el óxido monometálico de W soportado, seguido por el carburo de monometálico de W y el de proporción 0,1 dejando de últimos a los nitruros.

Análisis postreacción de HDS de tiofeno

A continuación se muestra la tabla N° 10 en la cual se puede observar el contenido total de azufre presente en las muestras antes y después de la evaluación catalítica de los catalizadores oxídicos.

De los resultados mostrados en esta tabla se resalta que el porcentaje de S antes de la reacción, va aumentando proporcionalmente con el Fe, este comportamiento era lo esperado, ya que la sal de Fe es un sulfato ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) y se esperaba que quedara S en la matriz del catalizador lo cual se ha evidenciado genera

un mejor rendimiento en la evaluación catalítica (Puello-Polo Esneyder, L.Brito , Joaquín ,2008).

Tabla N° 10: Contenido total de Azufre de los catalizadores oxídicos soportados en γ - Al_2O_3 (15% p/p) antes y después de la evaluación catalítica.

Código	%S	
	Antes	Después
WO_3	0	0,752
$(0,1)\text{Fe}_2\text{WO}_6$	0,971	1,625
$(0,25)\text{Fe}_2\text{WO}_6$	1,065	2,057
$(0,33)\text{Fe}_2\text{WO}_6$	1,294	2,566
$(0,5)\text{Fe}_2\text{WO}_6$	1,956	3,356
$(0,75)\text{Fe}_2\text{WO}_6$	2,47	3,942
Fe_2O_3	3,569	5,352

Por otra parte, es notable que el contenido de azufre después de la reacción catalítica aumenta casi al doble, esto se debe a la presulfuración con CS_2 que se le realiza a los sólidos antes a la reacción de hidrodesulfuración, en este proceso se desplazan a los átomos de oxígeno (en algunos casos los átomos de N y C) presentes en el catalizador, por átomos de azufre. En este sentido, la fase activa que realmente está desempeñando el hidrotratamiento ha de ser un sulfuro metálico. Sin embargo, por diversos inconvenientes, no se pudo caracterizar la muestra oxídica después de la reacción, o mejor aún después de la presulfuración, lo cual nos hubiese dado la información exacta acerca de la fase presente al momento de llevar a cabo la reacción, y también lo que ocurre con esta fase luego de la reacción catalítica.

Otra razón por la cual puede aumentar el contenido de azufre en los catalizadores es que se estén adsorbiendo moléculas de hidrocarburos sulfurados (tiofeno) en el catalizador. En la tabla N° 11 se muestra el contenido total de azufre presente en la muestras antes y después de la evaluación catalítica para los catalizadores nitrurados.

Tabla N° 11: Contenido total de N y S de los catalizadores nitrurados soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ antes y después de la evaluación catalítica.

Código	%N		%S	
	Antes	Después	Antes	Después
$\text{W}_{2,2}\text{N}_2$	0,675	0	0	0,498
(0,1)FeWN ₂	1,13	0,26	0	2,652
(0,25) FeWN ₂	1,236	0,17	0	1,953
(0,33) FeWN ₂	0,989	0	0	0,742
(0,5) FeWN ₂	1,321	0,078	0	0,498
(0,75) FeWN ₂	1,102	0	0	1,915
Fe ₃ N	0,951	0	0,809	2,42

De los resultados mostrados en la tabla anterior se destaca primero que el nitrógeno después de la reacción disminuye en todas las proporciones llegando en su mayoría a 0. Esto se debe a que en el momento de la presulfuración, los átomos de N presentes en la molécula pudiesen intercambiarse por átomos de S. Por otra parte, encontramos que antes de la reacción, todos los azufres que se encontraban en la matriz del catalizador al inicio (en los óxidos), han disminuido con la nitruración.

En cuanto al azufre, como podemos observar en la tabla N°11, en todos los casos aumenta (ya que en su mayoría antes de la reacción era 0). Esto puede deberse a que el tiofeno es muy reactivo y reacciona con los metales presentes desplazando el N para formar sulfuros.

Por último, en la tabla N° 12 se muestra el contenido total de carbono y azufre presente en la muestras antes y después de la evaluación catalítica de los catalizadores carburados.

Tabla N° 12: Contenido total de Carbón y Azufre de los catalizadores carburados soportados en γ - Al_2O_3 antes y después de la evaluación catalítica.

Código	%C		%S	
	Antes	Después	Antes	Después
W_3C	0,201	0	0	2,075
(0,1) $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$	0,195	0,079	0	2,094
(0,25) $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$	0,233	0	0	2,153
(0,33) $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$	0,216	0	0	1,986
(0,5) $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$	0,189	0,07	0,894	1,675
(0,75) $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$	0,228	0	0,886	3,135
Fe_3C	0,708	0	2,097	4,524

Como podemos observar en la tabla N° 12, los niveles de carbono después de la evaluación catalítica disminuyen de igual manera que en el análisis anterior. Esto se debe a que en la presulfuración, los átomos de C son desplazados por átomos de S. Por otra parte, se observa que los átomos de azufre que se encontraban presentes en la matriz de la fase oxídica desaparecieron a excepción de las tres últimas proporciones que contienen más Fe. Por último, al igual que en los nitruros, en todos los casos se encontró un aumento en el porcentaje de azufre después de la reacción lo C.

CONCLUSIONES

- Los catalizadores oxídicos de Fe y W, tanto másicos como soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presentaron diversas fases cristalinas, incluyendo WO_3 , Fe_2O_3 , FeWO_4 y Fe_2WO_6 .
- Una vez realizada la nitruración de los precursores oxídicos monometálicos, tanto másicos como soportados, se encontró por DRX la fase Fe_3N , mientras que en el catalizador monometálico másico de W se encontró la fase W_2N , la cual difiere de la encontrada en el soportado, donde resultó ser $\text{W}_{2.2}\text{N}_2$. Los patrones de DRX de los catalizadores bimetálicos revelaron la fase mixta FeWN_2 , y para algunas composiciones se encontraron adicionalmente Fe_3N , y W_2N . En algunos casos se observó la presencia de WO_3 proveniente del precursor.
- En el caso de los carburos monometálicos másicos se encontró por DRX que las fases formadas fueron W_2C y $\text{Fe}_{1.88}\text{C}_{0.12}$ mientras que en los catalizadores soportados se encontraron las fases W_3C y Fe_3C . Para los catalizadores bimetálicos másicos, se encontró la fase mixta $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$, mientras que en los soportados se encontró $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ para todas las proporciones, encontrándose en algunas composiciones otras fases como $\text{Fe}_{1.88}\text{N}_{0.12}$, W_2C , y WO_3 remanente del precursor.
- Según los AQE realizados a los catalizadores nitrurados, los mismos presentan una diferencia promedio de 25% menos con respecto a lo obtenido teóricamente de la fórmula química determinada por DRX en cuanto al porcentaje de N, mientras que en los carburados se encontró que los mismos presentan una diferencia promedio de 16% menor a los valores teóricos en cuanto al porcentaje de C.
- En todos los casos (óxidos, nitruros y carburos), el sólido que presentó mejor actividad en la conversión de tiofeno fue el catalizador monometálico de W presulfurado seguido del bimetálico de relación 0,1.

- Al comparar el rendimiento entre los tres tipos de catalizadores sintetizados, se obtuvo mejor resultado con el óxido monometálico de W soportado, seguido por el carburo de monometálico de W y el de relación 0,1 y en último lugar los nitruros.
- En los catalizadores oxídicos sintetizados, se observó que el porcentaje de S antes de la reacción va en aumento de manera proporcional con Fe por otra parte, en los catalizadores nitruros y carburos, se destaca que el porcentaje de nitrógeno y carbono después de la reacción disminuye en todas las proporciones. Por último, en todos los catalizadores sintetizados se observó un aumento en el porcentaje de azufre después de la reacción.

RECOMENDACIONES

- Sintetizar los nitruros y carburos, con las mismas relaciones atómicas utilizadas en el presente trabajo, empleando una sal precursora que contenga Fe en estado de oxidación II, a fin de comparar el desempeño en HDS con el obtenido aquí para el Fe III.
- Aumentar el flujo de los gases (NH_3 y CH_4/H_2) y/o el tiempo de tratamiento en la síntesis de los catalizadores nitruros y carburos mássicos, para garantizar la conversión completa de los óxidos a nitruros o carburos.
- Realizar la evaluación catalítica *In situ* sobre catalizadores sintetizados, para evitar problemas asociados a la pasivación y al almacenamiento de los carburos y nitruros.
- Analizar los catalizadores después de la reacción de HDS a través de fisisorción de N_2 , DRX y MET para estudiar su estabilidad bajo estas condiciones de reacción por medio del estudio de cambios en la estructura cristalina, morfología o textura de los catalizadores.
- Realizar análisis de DRX y AQE a las muestras después de la presulfuración, para poder verificar las fases que están presentes al momento de llevar a cabo la evaluación catalítica y poder asociarlas con el desempeño obtenido en la reacción de HDS de tiofeno.

BIBLIOGRAFÍA

Albella J. M., Cintas T. M y Serratosa J. M. *“Introducción a la ciencia de los materiales”*. CSIC (1993)

Ancheyta, J., Rana, M. Furimsky, E. *“Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial”*. Catalysis Today 109 (2005) 3-15.

Arias, B. *“Catalizadores de Níquel y Wolframio para el tratamiento de cargas pesadas”*. Tesis M. Sc en Química. IVIC. Venezuela (1978).

Brunauer, S., Emmett, P., Teller, E. T. *“Adsorption of gases in multimolecular layers”*. American Chemical Society, 60 (1938).

Brunauer, S., Deming L.S., Deming W. E. y Teller, E. T. *“On a theory of the Van der Waals adsorption of gases”*. American Chemical Society, 62 (1940).

CIED. *“Catalisis metálica teórica y experimentos”*. Curso Metropolitano de Postgrado. INTEVEP-UCV. Venezuela (1997).

Carballo Suarez, L. M. *“Introducción a la catálisis heterogénea”*. Universidad Nacional de Colombia. Colombia (2002).

De Boer, J. H. *“The shapes of capillaries. In: The Structure and Properties of Porous Materials”*. Everett D. H. and Stone F.S. (eds.). Inglaterra (1958) 68.

Furimsky Edward, *“Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing”*. Applied Catalysis A: General 240 (2003) 1–28.

González D., Carmen S. y Posada M., Diana A. *“Efecto del Hierro como promotor en los catalizadores derivados de complejos tipo tiomolibdato para procesos de hidrodesulfuración”*. Tesis M. Sc en Química. UNEXPO Venezuela (1999).

Hagg, G. *“Regularity in crystal structure in hydrides, borides, carbides and nitrides of transition elements”*. Physic. Chem. B12 (1931), 33-56.

Handwerk, G. y Gary, J. "*Petroleum refining. Technology and Economics*". Cuarta Edición. Nueva York (2001). p 455.

Henrik Topsoe, Bjerne S. Clausen y Franklin E. Massoth "Hydrotreating catalysis technology". (1996).

Lee J.S. and Boudart M, "*Hydrodesulphurization of thiofene over unsupported Molybdenum Carbide*". Elsevier Science Publishers B. V, 207 (1985).

Lecloux, A.J. "Texture of Catalysts". En: Anderson J.R., Boudart, M. *Catalysis: Science and Technology*. Volumen 2. Capítulo 4. Springer-Verlag, New York (1981). pp. 217.

Lobos P.S., Martinez A., Arenas F. y Brito J.L. "*Síntesis y Caracterización de carburos de metales de transición*". Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 20, N°174-78, (2000).

Lobos S., Ravelo R., Lazo J., Brito J.L. "*Síntesis y caracterización de nitruros bimetalicos*". *Actas XVI Encuentro Nacional de Catálisis*. Maracaibo, Venezuela (2001).

Manfreud, M, M. Sami y Hassan T. "*Catalysis in petrochemical process*". Kluweracademic publishers. Holanda (1989).

Marroquín S. G. "*Formación de sedimentos durante el hidrotratamiento de crudos pesados*". Tesis Ph en tecnología en ciencia aplicada avanzada, Instituto Politécnico Nacional. México (2007).

Nag NK, Sapre A V, Broderi DH, Gates BXC *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 57:509 (1979)

Oyama, S.T. "*The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*", Blackie Academic & Professional. Escocia (1996).

Oyama, S. T, Haller G. L. "Catalysis specialist periodical review". Vol 5 The royal society of Chemistry. Inglaterra (1982) p.333

Power Diffraction File, ICDD, Newtown Square, PA, (1995)

Perry, R. y Green D. "*Manual del Ingeniero Químico*". 7ma Edición Volumen 2. Editorial Mc Graw Hill. España (2001).

Puello-Polo E. y Brito, J., "*Effect of the type of precursor and the synthesis method on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon supported Fe-Mo, Co-Mo and Ni-Mo carbides*". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 281 (2008) 85-92.

Romo S. Luis A. y Criollo R. Renan "*Catálisis Heterogénea*", (1989).

Rubio, M. y Ruiz, F.. "*Hidrocarburos Aromáticos*". Recuperado el 1 de Junio de 2011 de: <http://www.lookfordiagnosis.com/> (2009)

Ramanathan S. and Oyama. S. T. "*New Catalysts for Hydroprocessing: Transition metal Carbides and Nitrides*", J.Phys.Chem (1995), 99.

Sierraalta, A, "Activación de hidrógeno sobre el catalizador de MoS₂" estudio teórico, tesis Ph en Sc, IVIC. Venezuela (1993).

Speight, J. "The desulphurization of heavy oils and residua" Chemical Industries. Vol 4. New York, (1981).

Skoog, D. A. "*Principios de análisis instrumental*". McGraw-Hill/Interamericana de España D.L., Madrid, (2000).

Volpe L., Boudart M. "*Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area*". J. Solid State Chem. 59(1985).p 332.

APENDICE A

Tarjetas de los patrones de difracción

Las tarjetas de los patrones de difracción, que se presentan a continuación son las publicadas en la base de datos del Power Diffraction File of International Center of Diffraction Data.

Ficha PDF N° 85-2459

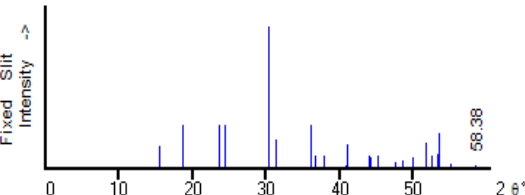
Fase: WO₃

85-2459	Quality: C	W O3
CAS Number:		Tungsten Oxide
Molecular Weight: 231.85		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 356.01		Ref: Di, J et al., J. Solid State Chem., 96, 13 (1992)
Dx: 6.488	Dm:	
Sys: Hexagonal		
Lattice: Primitive		
S.G.: P63/mcm (193)		
Cell Parameters:		
a 7.324	b	c 7.662
α	β	γ
I/lor: 7.92		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 080634		

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
13.950	891	1	0	0	55.582	239	2	2	2	75.940	7	1	0	6
23.197	792	0	0	2	56.037	223	2	0	4	78.187	51	4	0	4
24.284	337	1	1	0	57.607	51	3	1	2	78.187	51	3	3	0
26.962	154	1	1	1	58.124	74	4	0	0	78.538	28	4	1	3
27.169	213	1	0	2	61.955	22	2	1	4	79.430	35	1	1	6
28.113	999	2	0	0	63.433	89	4	0	2	79.430	35	3	3	1
33.832	173	1	1	2	63.922	18	3	2	0	79.971	64	4	2	0
36.757	626	2	0	2	64.235	52	3	1	3	81.115	45	2	0	6
37.483	113	2	1	0	65.204	11	3	2	1	81.115	45	4	2	1
39.346	85	2	1	1	65.721	13	3	0	4	82.947	8	3	3	2
42.731	31	3	0	0	66.030	9	1	1	5	83.326	7	3	2	4
43.145	31	1	1	3	67.629	27	4	1	0	83.609	26	3	1	5
44.545	46	2	1	2	68.875	43	4	1	1	84.646	49	4	2	2
47.419	118	0	0	4	68.976	22	3	2	2	85.086	17	5	1	0
49.178	39	3	0	2	71.174	107	2	2	4	86.247	41	2	1	6
49.755	230	2	2	0	72.556	17	4	1	2	86.247	41	5	1	1
51.255	1	2	2	1	72.950	30	3	1	4	86.719	12	4	1	4
51.934	107	3	1	0	73.245	14	2	1	5	88.754	17	3	3	3
52.292	31	2	1	3	74.192	17	0	0	6	89.600	5	3	0	6
53.390	114	3	1	1	74.774	1	5	0	0	89.724	10	5	1	2
53.974	50	1	1	4	75.066	6	3	2	3					

Ficha PDF N° 46-1446

Fase: FeWO₄

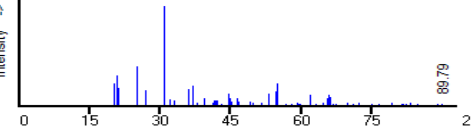
46-1446	Quality: I	FeWO ₄
CAS Number: 13871-23-3		Iron Tungsten Oxide
Molecular Weight: 303.64		Ref: Sugaki, A., Kitakaze, A., Hayashi, K., Sci. Reports Tohoku University, 16, 353 (1986)
Volume[CD]: 134.54		
Dx: 7.495	Dm:	
Sys: Monoclinic		
Lattice: Primitive		
S.G.: P2/c (13)		
Cell Parameters:		
a 4.739	b 5.718	c 4.965
α	β 90.12	γ
SS/FDM: F30=33(0.024, 38)		
I/Icor:		
Rad: CuKa1		
Lambda: 1.5406		
Filter:		
d-sp: Guinier		
Mineral Name:		
Ferberite		

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
15.479	15	0	1	0	37.950	9	2	0	0	51.668	18	1	3	0
18.666	30	1	0	0	40.894	2	1	0	2	52.488	8	1	2	2
23.714	30	0	1	1	41.089	16	1	2	1	53.285	10	2	0	2
24.360	30	1	1	0	44.052	8	1	1	2	53.456	25	2	2	1
30.368	100	1	1	1	44.142	7	1	1	2	53.487	25	2	2	1
30.400	90	1	1	1	45.187	7	2	1	1	55.065	3	1	3	1
31.272	20	0	2	0	45.235	8	2	1	1	55.090	1	1	3	1
36.146	15	0	0	2	47.672	4	0	3	0	55.984	1	2	1	2
36.206	30	0	2	1	48.522	5	0	2	2	57.931	1	0	1	3
36.697	9	1	2	0	49.959	7	2	2	0	58.381	2	3	0	0

Ficha PDF N° 70-0495

Fase: Fe₂WO₆

70-0495	Quality: C
CAS Number:	
Molecular Weight: 391.54	
Volume[CD]: 381.07	
Dx: 6.825	Dm:
Sys: Orthorhombic	
Lattice: Primitive	
S.G.: Pbcn (60)	
Cell Parameters:	
a 4.576 b 16.76 c 4.967	
α β γ	
I/Icor: 6.70	
Rad: CuKa1	
Lambda: 1.54060	
Filter:	
d-sp: calculated	
ICSD #: 001146	

Fe2W O6														
Iron Tungsten Oxide														
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)														
Ref: Pinto, H., Melamed, M., Shaked, H., Acta Crystallogr., Sec. A, 33, 663 (1977)														
Fixed Slit Intensity  0 15 30 45 60 75 90 2 θ°														
2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
10.545	10	0	2	0	48.879	5	2	4	1	66.181	88	3	3	1
20.098	217	1	1	0	49.034	38	0	6	2	66.916	17	0	12	0
20.770	297	0	2	1	49.806	33	1	5	2	67.394	21	3	5	0
21.180	179	0	4	0	51.587	32	2	6	0	67.394	21	1	11	1
25.132	386	1	3	0	51.709	18	2	5	1	68.996	1	1	6	3
27.000	152	1	1	1	53.032	121	1	9	0	69.443	4	2	10	0
27.828	8	0	4	1	53.206	66	1	6	2	69.881	28	0	12	1
30.993	999	1	3	1	54.486	140	2	0	2	70.349	4	3	5	1
32.003	63	0	6	0	55.025	223	2	6	1	70.349	4	2	1	3
33.093	54	1	5	0	55.666	2	2	2	2	71.125	14	2	2	3
34.139	1	1	4	1	56.620	16	0	2	3	71.898	10	2	8	2
36.139	160	0	0	2	57.040	6	1	7	2	72.330	26	1	7	3
36.878	200	0	6	1	57.493	11	0	8	2	72.330	26	2	10	1
37.844	27	1	5	1	58.013	14	0	10	1	72.690	4	3	0	2
39.348	76	2	0	0	59.113	31	2	4	2	72.690	4	0	8	3
40.850	1	2	2	0	59.590	13	1	1	3	72.944	10	3	1	2
41.330	28	1	0	2	59.794	14	2	8	0	73.151	7	3	6	1
41.695	52	1	1	2	60.940	7	3	1	0	73.304	2	1	12	1
41.992	47	1	6	1	61.809	104	1	10	1	73.556	1	3	7	0
42.265	49	0	4	2	61.809	104	1	3	3	74.166	1	2	4	3
42.563	9	1	7	0	62.934	4	2	8	1	74.957	19	3	3	2
43.130	14	0	8	0	63.131	14	3	3	0	76.108	1	1	11	2
44.527	114	1	3	2	64.048	10	3	1	1	76.108	1	2	9	2
44.902	69	2	2	1	64.374	2	1	11	0	76.410	14	3	7	1
45.109	45	2	4	0	64.601	24	2	6	2	76.410	14	2	5	3
46.500	71	1	7	1	65.474	72	0	6	3	76.681	20	0	0	4
46.590	40	2	3	1	65.860	103	1	9	2	76.681	20	1	13	0
47.023	4	0	8	1	66.181	88	1	5	3	77.673	1	2	11	1

Ficha PDF N° 84-0307

Fase: Fe₂O₃

70-0495	Quality: C	Fe ₂ W 06
CAS Number:		Iron Tungsten Oxide
Molecular Weight: 391.54		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+., (1997)
Volume[CD]: 381.07		Ref: Pinto, H., Melamed, M., Shaked, H., Acta Crystallogr., Sec. A, 33, 663 (1977)
Dx: 6.825	Dm:	
Sys: Orthorhombic		
Lattice: Primitive		
S.G.: Pbcn (60)		
Cell Parameters:		
a 4.576	b 16.76	c 4.967
α	β	γ
I/lor: 6.70		
Rad: CuK α		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 001146		

2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
10.545	10	0	2	0	48.879	5	2	4	1	66.181	88	3	3	1
20.098	217	1	1	0	49.034	38	0	6	2	66.916	17	0	12	0
20.770	297	0	2	1	49.806	33	1	5	2	67.394	21	3	5	0
21.180	179	0	4	0	51.587	32	2	6	0	67.394	21	1	11	1
25.132	386	1	3	0	51.709	18	2	5	1	68.996	1	1	6	3
27.000	152	1	1	1	53.032	121	1	9	0	69.443	4	2	10	0
27.828	8	0	4	1	53.206	66	1	6	2	69.881	28	0	12	1
30.393	999	1	3	1	54.486	140	2	0	2	70.349	4	3	5	1
32.003	63	0	6	0	55.025	223	2	5	1	70.349	4	2	1	3
33.093	54	1	5	0	55.666	2	2	5	2	71.125	14	2	2	3
34.139	1	1	4	1	56.620	16	0	2	3	71.898	10	2	8	2
36.139	160	0	0	2	57.040	6	1	7	2	72.330	26	1	7	3
36.878	200	0	6	1	57.493	11	0	8	2	72.330	26	2	10	1
37.844	27	1	5	1	58.013	14	0	10	1	72.690	4	3	0	2
39.348	76	2	0	0	59.113	31	2	4	2	72.690	4	0	8	3
40.850	1	2	2	0	59.590	13	1	1	3	72.944	10	3	1	2
41.330	28	1	0	2	59.794	14	2	8	0	73.151	7	3	6	1
41.695	52	1	1	2	60.940	7	3	1	0	73.304	2	1	12	1
41.992	47	1	6	1	61.809	104	1	10	1	73.556	1	3	7	0
42.265	49	0	4	2	61.809	104	1	3	3	74.166	1	2	4	3
42.569	9	1	7	0	62.934	4	2	8	1	74.957	19	3	3	2
43.130	14	0	8	0	63.131	14	3	3	0	76.108	1	1	11	2
44.527	114	1	3	2	64.048	10	3	1	1	76.108	1	2	9	2
44.902	69	2	2	1	64.374	2	1	11	0	76.410	14	3	7	1
45.109	45	2	4	0	64.601	24	2	6	2	76.410	14	2	5	3
46.500	71	1	7	1	65.474	72	0	6	3	76.681	20	0	0	4
46.590	40	2	3	1	65.860	103	1	9	2	76.681	20	1	13	0
47.023	4	0	8	1	66.181	88	1	5	3	77.673	1	2	11	1

Ficha PDF N° 79-1558

Fase: Al₂O₃

29-0063	Quality:	γ -Al ₂ O ₃
CAS Number:		Aluminum Oxide
Molecular Weight: 101.96		Ref: Rooksby, X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay, 264 (1951)
Volume[CD]: 497.55		
Dx: 3.709	Dm:	
Sys: Cubic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: Fd3m (227)		
Cell Parameters:		
a 7.924	b	c
α	β	γ
SS/FOM: F 7=8(0.092, 9)		
I/lor:		
Rad: CuK α		
Lambda: 1.5418		
Filter:		
d-sp:		

2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
19.596*	35b	1	1	1	39.524	40b	2	2	2	66.822	100b	4	4	0
31.962	45b	2	2	0	45.827	80b	4	0	0					
37.635	65b	3	1	1	60.511	10b	5	1	1					

Ficha PDF N° 70-0496

Fase: Fe₂WO₆

70-0496	Quality: C	Fe ₂ WO ₆
CAS Number:		Iron Tungsten Oxide
Molecular Weight: 391.54		Ref.: Calculated from ICSD using POWD-12+., (1997)
Volume[CD]: 381.07		Ref.: Pinto, H., Melamud, M., Shaked, H., Acta Crystallogr., Sec. A, 33, 663 (1977)
Dx: 6.825	Dm:	
Sys: Orthorhombic		
Lattice: Primitive		
S.G.: Pbcn (60)		
Cell Parameters:		
a 4.576	b 16.76	c 4.967
α	β	γ
I/Icor: 4.24		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 001147		
Non-Ambient Temperature		

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
10.545	192	0	2	0	48.879	32	2	4	1	64.601	23	2	6	2
20.098	178	1	1	0	49.034	19	0	6	2	65.474	89	0	6	3
20.770	266	0	2	1	49.806	2	1	5	2	65.860	23	1	9	2
21.180	225	0	4	0	51.587	2	2	6	0	66.181	79	1	5	3
25.132	999	1	3	0	51.709	1	2	5	1	66.181	79	3	3	1
27.000	348	1	1	1	53.032	23	1	9	0	66.916	18	0	12	0
27.828	96	0	4	1	53.206	13	1	6	2	67.394	35	3	5	0
28.558	1	1	2	1	54.486	213	2	0	2	67.394	35	1	11	1
30.993	884	1	3	1	55.025	305	2	6	1	69.443	17	2	10	0
32.003	8	0	6	0	55.656	9	2	2	2	69.881	4	0	12	1
33.093	2	1	5	0	56.409	100	1	9	1	70.349	30	3	5	1
34.139	1	1	4	1	56.620	60	0	2	3	70.349	30	2	1	3
36.139	236	0	0	2	57.040	98	1	7	2	71.125	20	2	2	3
36.878	291	0	6	1	57.493	11	0	8	2	71.898	7	2	8	2
37.844	272	1	5	1	58.013	17	0	10	1	72.360	18	2	10	1
39.348	111	2	0	0	59.113	29	2	4	2	72.360	18	2	3	3
40.850	11	2	2	0	59.590	31	1	1	3	72.729	21	3	0	2
41.330	31	1	0	2	59.794	18	2	8	0	72.729	21	0	8	3
41.695	56	1	1	2	60.031	8	0	4	3	72.944	18	3	1	2
41.992	66	1	6	1	60.428	3	1	2	3	73.151	9	3	6	1
42.265	135	0	4	2	60.940	9	3	1	0	73.304	4	1	12	1
42.569	140	1	7	0	61.267	3	1	8	2	73.556	18	3	7	0
43.130	23	0	8	0	61.809	85	1	10	1	74.166	7	2	4	3
44.527	340	1	3	2	61.809	85	1	3	3	74.957	50	3	3	2
44.902	125	2	2	1	62.934	69	2	8	1	76.108	44	1	11	2
45.109	88	2	4	0	63.131	77	3	3	0	76.108	44	2	9	2
46.500	1	1	7	1	64.048	25	3	1	1	76.681	21	0	0	4
47.023	102	0	8	1	64.374	41	1	11	0	76.681	21	1	13	0

Ficha PDF N° 81-1869

Fase: FeWN₂

81-1869	Quality: C	Pb (Ag [CN] ₂) (H ₂ O) _{0.4}
CAS Number:		Rubidium Silver Cyanide Hydrate
Molecular Weight: 252.58		Ref.: Calculated from ICSD using POWD-12+., (1997)
Volume[CD]: 4554.08		Ref.: Kuehnelt, S., Range, K.-J., Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 48, 133 (1993)
Dx: 2.947	Dm:	
Sys: Orthorhombic		
Lattice: End-centered		
S.G.: Cmc2 ₁ (36)		
Cell Parameters:		
a 17.44	b 17.64	c 14.79
α	β	γ
I/Icor: 2.19		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 073283		
Non-Ambient Temperature		

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
7.121	1	1	1	0	24.034	279	0	0	4	31.693	327	4	0	4
9.296	5	1	1	1	24.034	279	1	3	3	31.802	210	5	1	3
10.136	999	2	0	0	24.645	31	3	3	2	32.094	78	2	6	0
11.668	118	0	2	1	25.097	13	1	1	4	32.169	56	5	3	2
11.951	19	0	0	2	25.613	59	2	4	2	32.448	14	6	2	0
13.925	4	1	1	2	26.143	254	0	2	4	32.448	14	3	3	4
14.270	25	2	2	0	26.143	254	2	0	4	32.743	130	2	6	1
15.479	143	2	2	1	26.441	30	1	5	1	32.743	130	0	6	2
15.694	257	0	2	2	26.718	15	5	1	1	32.979	16	6	2	1
15.694	257	2	0	2	27.036	268	0	4	3	33.065	34	6	0	2
16.039	22	3	1	0	28.138	161	3	3	3	33.206	21	2	4	4
16.986	39	1	3	1	28.462	13	1	5	2	33.521	161	2	2	5
17.127	15	3	1	1	28.767	150	5	1	2	34.125	209	4	4	3
18.653	35	2	2	2	28.767	150	4	4	0	34.361	191	3	1	5
19.349	92	1	1	3	28.998	380	2	4	3	34.361	191	2	6	2
19.328	55	1	3	2	28.998	380	3	1	4	34.652	14	6	2	2
20.113	143	3	1	2	29.125	372	4	2	3	34.832	19	3	6	3
20.113	143	0	4	0	29.405	135	4	4	1	34.977	50	5	3	3
20.352	968	4	0	0	29.588	51	3	5	0	35.500	22	1	5	4
20.612	129	0	2	3	30.211	91	3	5	1	35.500	22	0	6	3
20.998	23	0	4	1	30.370	139	0	6	0	35.713	23	5	1	4
21.475	2	3	3	0	30.370	139	5	3	1	36.180	8	5	0	0
22.307	37	3	3	1	30.735	34	6	0	0	36.396	47	7	1	0
22.571	5	2	4	0	30.978	33	0	6	1	36.396	47	0	0	6
22.731	4	4	2	0	31.038	35	1	1	5	36.495	42	1	7	1
23.018	27	2	2	3	31.250	288	4	4	2	36.495	42	0	4	5
23.460	186	0	4	2	31.535	76	0	4	4	36.703	24	5	5	1
23.460	186	4	2	1	31.535	76	1	5	3	36.836	119	4	6	0

Ficha PDF N° 73-2101

Fase: Fe₃N

73-2101	Quality: C	Fe ₃ N
CAS Number:		Iron Nitride
Molecular Weight: 181.55		Ref.: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 84.63		Ref.: Jack, K.H., Acta Crystallogr., 5, 404 (1952)
Dx: 7.124	Dm:	
Sys: Hexagonal		
Lattice: Primitive		
S.G.: P312 (149)		
Cell Parameters:		
a 4.716	b	c 4.394
α	β	γ
I/Cor: 3.39		
Rad: CuK α		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 024650		

2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
21.743	12	1	0	0										
23.843	24	1	0	1										
38.134	186	1	1	0										
41.050	234	0	0	2										
43.523	999	1	1	1										
44.322	4	2	0	0										
46.922	1	1	0	2										
49.159	3	2	0	1										
57.268	151	1	1	2										
59.868	1	2	1	0										
61.994	1	2	0	2										
63.863	2	2	1	1										
67.935	1	1	0	3										
68.918	123	3	0	0										
72.648	1	3	0	1										
75.159	1	2	1	2										
76.504	106	1	1	3										
80.664	1	2	0	3										
81.589	11	2	2	0										
83.463	89	3	0	2										
85.135	69	2	2	1										
89.051	15	0	0	4										

Ficha PDF N° 75-0988

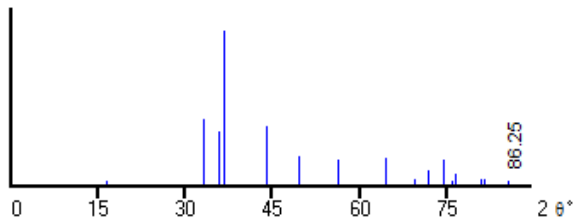
Fase: W₂N

75-0988	Quality: C	W ₂ N
CAS Number:		Tungsten Nitride
Molecular Weight: 381.71		Ref.: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 165.28		Ref.: Khitrova, V.I., Pinsker, Z.G., Kristallografiya, 5, 711 (1960)
Dx: 11.505	Dm:	
Sys: Hexagonal		
Lattice: Primitive		
S.G.: P3 (147)		
Cell Parameters:		
a 2.890	b	c 22.85
α	β	γ
I/Cor: 10.02		
Rad: CuK α		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 030354		

2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
3.864	1	0	0	1	47.724	4	0	0	12	73.370	1	1	1	8
7.732	1	0	0	2	48.311	428	1	0	8	74.717	21	0	0	18
11.609	999	0	0	3	51.212	1	1	0	9	75.668	156	1	1	9
15.499	1	0	0	4	51.984	1	0	0	13	76.118	72	2	0	1
19.408	1	0	0	5	54.320	164	0	1	10	76.519	45	0	2	2
23.339	480	0	0	6	56.323	1	0	0	14	76.780	92	0	1	16
27.299	1	0	0	7	57.620	53	1	0	11	78.121	1	2	0	4
31.292	1	0	0	8	60.751	42	0	0	15	79.317	7	0	2	5
35.324	380	0	0	9	64.428	157	1	1	0	81.159	61	1	0	17
36.072	938	0	1	1	64.572	84	1	1	1	82.483	48	2	0	7
36.730	541	1	0	2	64.759	14	0	1	13	84.010	2	1	1	12
39.269	4	0	1	4	65.004	6	1	1	2	84.449	55	0	2	8
39.402	2	0	0	10	65.720	41	1	1	3	85.749	1	1	0	18
41.086	76	1	0	5	68.589	39	1	0	14	86.670	1	0	2	9
43.220	1	1	0	6	69.523	88	1	1	6	87.276	1	1	1	13
43.533	1	0	0	11	71.320	1	1	1	7	89.146	27	2	0	10
45.639	420	0	1	7	72.593	1	1	0	15					

Ficha PDF N° 77-2004

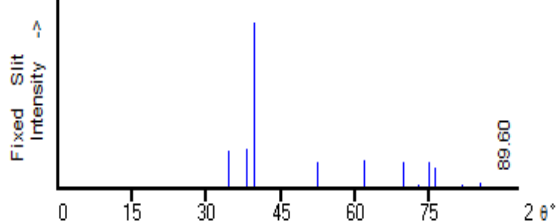
Fase: W_{2.2}N₂

77-2004	Quality: C	W _{2.2} N ₂
CAS Number:		Tungsten Nitride
Molecular Weight: 432.48		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 78.12		Ref: Khitrova, V.I., Kristallografiya, 8, 873 (1963)
Dx: 9.193	Dm:	
Sys: Hexagonal		
Lattice: Primitive		
S.G.: P31c (159)		
Cell Parameters:		
a 2.890	b	c 10.80
α	β	γ
I/lor: 7.56		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 060193		

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
16.402	28	0	0	2	56.207	168	1	0	5	76.583	72	2	0	1
33.153	428	0	0	4	63.623	1	1	0	6	78.375	1	2	0	2
35.850	348	1	0	0	64.428	178	1	1	0	80.828	38	1	0	8
36.834	999	1	0	1	66.986	1	1	1	2	81.336	44	2	0	3
39.659	2	1	0	2	69.583	44	0	0	8	85.446	25	2	0	4
44.030	385	1	0	3	71.820	91	1	0	7	86.251	1	1	1	6
49.627	182	1	0	4	74.403	167	1	1	4					
50.674	1	0	0	6	75.983	24	2	0	0					

Ficha PDF N° 79-0743

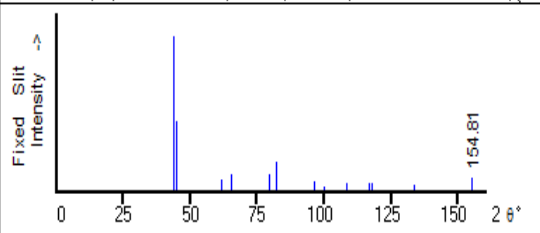
Fase: W₂C

79-0743	Quality: C	W ₂ C
CAS Number:		Tungsten Carbide
Molecular Weight: 379.71		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 110.20		Ref: Epiciet, T et al., Acta Metall., 36, 1903 (1988)
Dx: 17.165	Dm:	
Sys: Hexagonal		
Lattice: Primitive		
S.G.: P31m (162)		
Cell Parameters:		
a 5.190	b	c 4.724
α	β	γ
I/lor: 10.80		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 065700		
Non-Ambient Temperature		

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
18.769	1	0	0	1	52.334	150	1	1	2	76.001	115	2	2	1
19.736	1	1	0	0	56.474	1	2	0	2	79.445	1	3	1	1
27.367	1	1	0	1	57.614	1	2	1	1	81.422	21	0	0	4
34.536	219	1	1	0	61.880	162	3	0	0	83.673	1	2	1	3
38.067	236	0	0	2	65.283	1	3	0	1	85.274	28	2	2	2
39.593	999	1	1	1	69.807	152	1	1	3	88.646	1	3	1	2
43.235	1	1	0	2	72.837	20	2	2	0	89.602	1	4	0	1
44.614	1	2	0	1	75.013	152	3	0	2					

Ficha PDF N° 44-1293

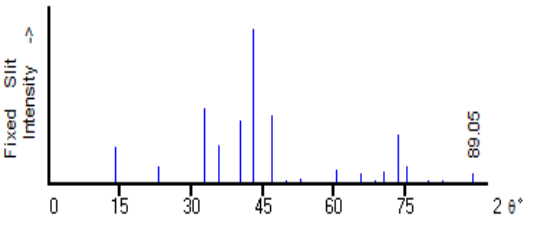
Fase: Fe_{1.88} C_{0.12}

44-1293	Quality: C	CO.12 Fe1.88
CAS Number:		Carbon Iron
Molecular Weight: 106.43		Ref: Calvert, L., Lakes Entrance, Victoria, Australia, Private Communication, (1993)
Volume[CD]: 24.46		
Dx: 7.225 Dm:		
Sys: Tetragonal		
Lattice: Body-centered		
S.G.: I4/mmm (139)		
Cell Parameters:		
a 2.847 b c 3.018		
α β γ		
SS/FQM: F13=96(,0105, 13)		
I/lor: 7.39		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.540598		
Filter:		
d-sp: calculated		

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
43.682	100	1	0	1	82.088	19	2	1	1	117.67	5	3	1	0
45.002	45	1	1	0	96.140	6	2	0	2	133.81	4	2	2	2
61.404	7	0	0	2	99.872	3	2	2	0	154.80	9	2	1	3
65.521	11	2	0	0	108.60	5	1	0	3					
79.283	11	1	1	2	116.63	5	3	0	1					

Ficha PDF N° 72-1988

Fase: Fe₆W₆C

72-1988	Quality: C	Fe6 W6 C
CAS Number:		Iron Tungsten Carbide
Molecular Weight: 1450.19		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 1305.75		Ref: Umansky, Y.S., Chebotarev, N.T., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz., 15, 24 (1951)
Dx: 14.754 Dm: 14.400		
Sys: Cubic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: Fd3 (203)		
Cell Parameters:		
a 10.93 b c		
α β γ		
I/lor: 3.68		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 020234		

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
14.023	228	1	1	1	50.030	19	4	4	2	73.455	316	6	6	0
22.996	109	2	2	0	52.940	28	0	2	6	75.228	106	5	5	5
27.035	2	3	1	1	55.051	1	5	3	3	75.816	3	6	6	2
28.261	3	2	2	2	55.742	8	6	2	2	78.153	1	8	4	0
32.748	480	4	0	0	58.454	2	4	4	4	79.892	15	7	5	3
35.781	239	3	3	1	60.437	86	5	5	1	80.470	5	2	4	8
40.395	407	4	2	2	63.659	1	6	4	2	82.771	13	6	6	4
42.963	999	5	1	1	65.549	68	1	3	7	84.489	1	9	3	1
46.990	441	4	4	0	68.639	18	8	0	0	87.342	1	8	4	4
49.283	1	1	3	5	70.461	75	7	3	3	89.050	66	9	3	3

Ficha PDF N° 42-0853

Fase: W₃C

42-0853	Quality: I	CW3
CAS Number:		Tungsten Carbide
Molecular Weight: 563.56		Ref: Bhat, D., Holz, R., Thin Solid Films, 95, 105 (1982)
Volume[CD]: 127.49		
Dx: 14.680	Dm:	
Sys: Cubic		
Lattice: Primitive		
S.G.: Pm3n (223)		
Cell Parameters:		
a 5.033	b	c
α	β	γ
SS/FOM: F12=12(0.050, 20)		
I/Cor:		
Rad: CuK α		
Lambda: 1.5418		
Filter:		
d-sp: diffractometer		

2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
35.679	35	2	0	0	69.966	85	3	2	1	111.14	45	5	2	0
40.031	100	2	1	0	75.373	35	4	0	0	114.05	30	5	2	1
44.124	100	2	1	1	86.443	25	4	2	0	117.04	20			
64.250	15	2	2	2	89.098	50	4	2	1					
67.050	40	3	2	0	91.887	20	3	3	2					

Ficha PDF N° 41-1351

Fase: Fe₃W₃C

41-1351	Quality: I	Fe ₃ W ₃ C
CAS Number:		Iron Tungsten Carbide
Molecular Weight: 731.10		Ref: Azubike, D., Chrysanthou, A., Igiehon, U., Private Communication, 7, 162 (1992)
Volume[CD]: 1371.11		
Dx: 14.167	Dm:	
Sys: Cubic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: Fd3m (227)		
Cell Parameters:		
a 11.10	b	c
α	β	γ
SS/FOM: F25=183(0.037, 37)		
I/Cor:		
Rad: CuK α		
Lambda: 1.5418		
Filter:		
d-sp: diffractometer		

2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
13.806	5	1	1	1	52.062	4	6	2	0	78.981	5	8	4	2
15.955	<3	2	0	0*	54.812	4	6	2	2	81.224	5	6	6	4
26.611	<3	3	1	1	59.414	16	5	5	1	87.382	22	7	7	1
32.229	22	4	0	0	64.419	16	5	5	3	90.086	13	10	2	0
35.212	30	3	3	1	67.438	4	8	0	0	91.744	16	9	5	1
39.747	50	4	2	2	69.223	20	7	3	3	92.298	10	10	2	2
42.271	100	5	1	1	72.142	52	8	2	2	96.166	16	9	5	3
46.225	39	4	4	0	73.876	18	5	5	5	98.947	10	10	4	2
49.208	4	4	4	2	78.425	7	9	1	1					

Ficha PDF N° 72-1110

Fase: Fe₃C

72-1110	Quality: C	Fe ₃ C
CAS Number:		Iron Carbide
Molecular Weight: 179.55		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 155.35		Ref: Herbstein, F.H., Smuts, J., Acta Crystallogr., 17, 1331 (1964)
Dx: 7.677	Dm:	
Sys: Orthorhombic		
Lattice: Primitive		
S.G.: Pnma (62)		
Cell Parameters:		
a 5.090 b 6.748 c 4.523		
α β γ		
I/Cor: 1.88		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 016593		
Mineral Name:		
Cohenite, syn		

Fixed Silt Intensity

2θ

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
23.662	4	0	1	1	58.012	132	3	0	1	75.839	15	1	5	1
26.395	22	1	0	1	58.385	26	2	3	1	76.051	8	4	1	0
26.395	22	0	2	0	59.756	47	3	1	1	77.930	113	4	0	1
29.527	9	1	1	1	60.817	18	1	3	2	78.606	129	1	3	3
35.236	41	2	0	0	61.282	68	2	2	2	79.453	12	4	1	1
37.633	341	1	2	1	63.137	4	0	1	3	80.489	45	2	5	0
37.747	379	2	1	0	64.398	2	1	0	3	80.626	12	4	2	0
39.829	212	0	0	2	64.818	1	3	2	1	83.041	139	3	3	2
40.644	187	2	0	1	66.043	24	1	1	3	83.526	13	3	4	1
42.886	578	2	1	1	66.435	34	2	4	0	83.844	100	2	5	1
43.767	547	1	0	2	69.162	1	3	0	2	85.950	75	0	0	4
44.559	668	2	2	0	69.501	16	0	4	2	85.950	75	1	5	2
44.973	999	0	3	1	69.501	16	2	3	2	86.235	120	3	0	3
45.885	515	1	1	2	70.014	11	2	4	1	86.457	77	0	6	0
48.416	69	0	2	2	70.861	134	1	2	3	86.457	77	2	3	3
48.576	301	1	3	1	72.232	1	1	4	2	87.730	17	3	1	3
49.116	422	2	2	1	72.861	6	3	3	1	88.134	81	4	3	0
51.836	172	1	2	2	72.861	6	2	0	3	88.507	52	1	0	4
54.215	34	2	0	2	73.115	20	0	5	1	89.134	23	1	4	3
54.393	127	0	4	0	74.417	3	2	1	3	89.484	12	4	1	2
54.393	127	2	3	0	74.507	3	4	0	0					
56.035	47	2	1	2	75.435	39	3	2	2					

APENDICE B

Cálculos tipo para la conversión de tiofeno:

Curva de calibración:

$$y = m * x + b$$

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

Área de tiofeno inicial= 24,318

Moles iniciales de tiofeno = y

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

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

$$[y = 0,000076]$$

$$\begin{aligned} \text{área de tiofeno no convertido} &= \frac{\text{Porcentaje de área} * \text{área de tiofeno inicial}}{100} \\ &= \frac{99,025 * 24,318}{100} \end{aligned}$$

$$[\text{área de tiofeno no convertido} = 24,081]$$

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

$$\text{moles de tiofeno no convertido} = (24,081 * 0,0000014484) + 0,0000023709$$

$$[\text{moles de tiofeno no convertido} = 0,0000372 \text{ moles}]$$

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

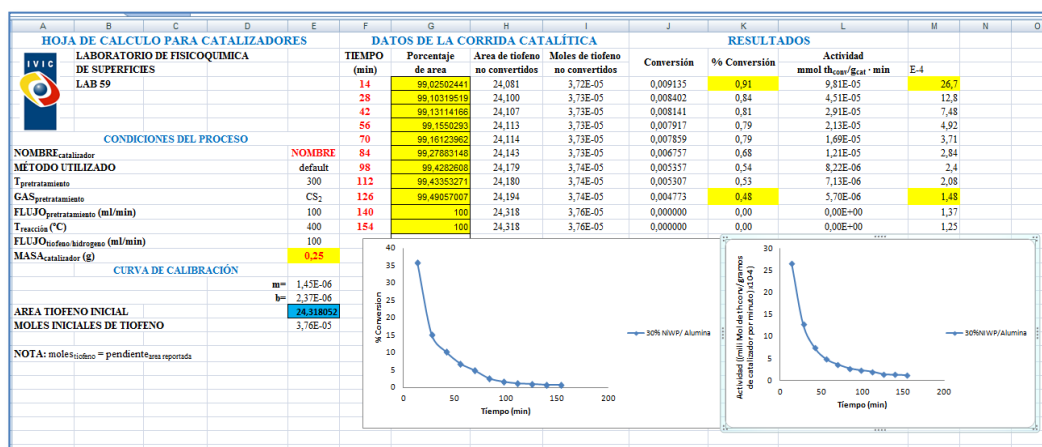
$$\%Conversion = \frac{0,000076 - 0,0000372}{0,000076} * 100$$

$$[\%Conversion = 0,91\% \text{ de tiofeno convertido}]$$

$$Actividad = \frac{\text{moles iniciales de tiofeno} - \text{moles de tiofeno no convertido}}{1000} = \frac{0,000076 - 0,0000372}{0,25 * 14}$$

$$Actividad = \frac{0,000076 - 0,0000372}{0,25 * 14} = 0,0000981$$

Todos estos cálculos se hicieron en una hoja de Excel que se muestra a continuación



APENDICE C

Resultado tipo de AQE:

