

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HIDRODESULFURACIÓN, DE NITRUROS DE COBALTO Y VANADIO SOPORTADOS, POR EL MÉTODO DE REACCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Karina A. De Mendonca D.F.
Para optar al Título
De Ingeniero Químico

Caracas, 2012

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HIDRODESULFURACIÓN, DE NITRUROS DE COBALTO Y VANADIO SOPORTADOS, POR EL MÉTODO DE REACCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

Tutor Industrial: Dr. Joaquín Brito

Tutor Académico: MSc. Carolina Pfaff

Tutor Académico: Ing. Douglas González

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Karina A. De Mendonca D.F.
Para optar al Título
De Ingeniero Químico

Caracas, 2012

Caracas, 13 de Junio de 2012

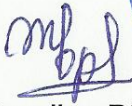
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la bachiller **Karina Adriana De Mendonca De Faria**, titulado:

“Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica en Hidrodesulfuración, de nitruros de cobalto y vanadio soportados, por el método de Reacción a Temperatura Programada”

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


Dr. Joaquín Brito
Jurado


Dr. José Papa
Jurado


MSc. Carolina Pfaff
Tutora


Ing. Douglas González
Tutor



Dedicatoria

A Dios y la virgen por acompañarme en cada paso y darme la fuerza necesaria para terminar con éxito esta etapa de mi vida.

A mis padres quienes con su infinito amor y comprensión me han apoyado, guiado e impulsado en todo momento, gracias por no dudar de mí en momentos cuando nadie creía que era posible alcanzar esta meta soñada, los amo con todo mi corazón.

A mis hermanas Lilibian y Jenny de Mendonca quienes están conmigo en las buenas y en las malas, personas maravillosas que me sacan una sonrisa cuando nadie más puede, que me han enseñado que ser hermanas no es solo un lazo familiar, que se trata de compañía, comprensión, amistad y más que nada mucho amor.

A Luis Tovar, quien más que un novio es mi amigo y compañero, gracias por estar en mi vida y compartir tantos los buenos como los malos momentos. Con tu comprensión, apoyo y paciencia me has enseñado a vivir la vida con valentía, entusiasmo, responsabilidad y coraje, tu eres parte de este sueño acompañándome desde el primer día en esta carrera.

A Mariana, Suha y María Antonetta, ustedes son las mejores amigas que una persona puede tener, gracias por estar conmigo en las risas y los llantos, por las incontables horas de su compañía e incondicional apoyo.

A mi querido Prof. Humberto Kum, quien me ha dado fuerza y entusiasmo por seguir y alcanzar esta meta tan importante.

Finalmente a mis amigos, quienes no solo compartí innumerables horas de estudio, si no también excelentes momentos que recordare por siempre.

Agradecimientos

A la Universidad Central de Venezuela, por su infinita fuente de enseñanza académica, así como las valiosas lecciones de vida aprendidas a lo largo de mi estadía en esta maravillosa casa de estudios, no puedo olvidar mencionar el orgullo que siento de pertenecer a la Escuela de Ingeniería Química que junto al apoyo de sus valiosos profesores aportaron todo su saber y conocimientos para completar esta etapa de mi vida.

A mis tutores: Prof. Carolina Pfaff, Prof. Douglas Gonzales y Dr. Joaquín Brito por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo, así como por brindarme su constante ayuda, asesoría y comprensión durante la realización de este proyecto.

A Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas por ofrecerme este tema de tesis y proporcionarme toda la ayuda, intelectual y material, necesaria para culminarla satisfactoriamente.

De Mendonca De F, Karina A

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HIDRODESULFURACIÓN, DE NITRUROS DE COBALTO Y VANADIO SOPORTADOS, POR EL MÉTODO DE REACCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

Tutores Académicos: Prof. Carolina Pfaff y Prof. Douglas González

Tutor Industrial: Dr. Joaquín Brito. Tesis. Caracas, UCV

Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Año 2012, 78 p

Palabras Claves: Catálisis, Nitruros, Cobalto, Vanadio, Hidrotratamiento, Hidrodesulfuración.

Resumen: se sintetizaron nitruros metálicos y bimetálicos de cobalto y vanadio con la incorporación de complejos orgánicos como la hexametilentetramina y urea, soportados en alúmina por el método de reacción a temperatura programada (RTP) utilizando como gases de síntesis 100mL/min de amoníaco o nitrógeno, calentando a una rampa de 15°C/min hasta una temperatura determinada (500 - 700°C) y manteniendo constante en dicho valor por un periodo de 2h. Una vez finalizada la reacción química de nitruración; los sólidos fueron caracterizados por las siguientes técnicas: análisis químico elemental (AE) para determinar cantidad de nitrógeno, difracción de rayos X (DRX) para identificar fases cristalinas, área superficial específica por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y microscopia electrónica de barrido (MEB) acoplado a Dispersión de rayos X para determinar morfología, tamaño de partícula y composición de los metales. Los mejores sólidos fueron evaluados en la hidrodesulfuración de tiofeno a presión atmosférica, empleando distintos pre-tratamientos como la sulfuración con disulfuro de carbono o la reducción con hidrógeno. Tanto el pre-tratamiento como la evaluación, se realizaron con un flujo de 100mL/min de hidrógeno saturado del agente sulfurado y por un espacio de 2h. Se concluye que los sólidos pre-sulfurados arrojan mayores conversiones que los reducidos con hidrógeno o sin realizarle pre-tratamiento alguno.

TABLA DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I	2
MARCO TEÓRICO 2	
1.1. Basamentos Teóricos	2
1.2. Técnicas de caracterización de los catalizadores	13
1.3. Antecedentes	17
CAPITULO II	22
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS 22	
2.1. Planteamiento del Problema	22
2.2. Objetivos	23
CAPITULO III	24
MARCO METODOLOGICO	24
3.1. Síntesis de los completos metal-orgánicos	24
3.2. Caracterización de los complejos metal-orgánicos.....	25
3.3. Síntesis de los nitruros metálicos	26
Caracterización de los nitruros metálicos	27
3.4. Evaluación catalítica en hidrodesulfuración.....	28
3.5. Caracterización de los nitruros metálicos	29

CAPITULO IV	31
ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	31
4.1. Caracterización de los precursores metálicos y metal orgánicos .	31
4.2. Caracterización de los nitruros sintetizados.	46
4.3. Evaluación catalítica en hidrodeshulfuración de tiofeno	57
CONCLUSIONES	70
REVISION BIBLIOGRAFICA	71
ÁPENDICE A	73

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Algunos de los compuestos de azufre presentes en el petróleo.	5
Tabla 2. Código de los precursores.	25
Tabla 3. Composición elemental de los precursores.	31
Tabla 4. Composición elemental del precursor de Co con diferentes gases de síntesis.	47
Tabla 5. Composición elemental del precursor de V con diferentes gases de síntesis.	49
Tabla 6. Composición elemental del precursor de CoV con diferentes gases de síntesis.	50
Tabla 7. Composición elemental del precursor de Co/HMTA con diferentes gases de síntesis.	51
Tabla 8. Composición elemental del precursor de V/HMTA con diferentes gases de síntesis.	52
Tabla 9. Composición elemental del precursor de CoV/HMTA con diferentes gases de síntesis.	53
Tabla 10. Composición elemental del precursor de Co/Urea con diferentes gases de síntesis.	54
Tabla 11. Composición elemental del precursor de V/Urea con diferentes gases de síntesis.	55
Tabla 12. Composición elemental del precursor de CoV/Urea con diferentes gases de síntesis.	56
Tabla 13. Composición en peso del nitruro de cobalto con HMTA antes de la evaluación catalítica.	64
Tabla 14. Composición en peso del nitruro de cobalto con HMTA después de la evaluación catalítica.	65
Tabla 15. Composición en peso del nitruro de cobalto-vanadio sin complejo ligando antes de la evaluación catalítica.	66

Tabla 16. Composición en peso del nitruro de cobalto-vanadio sin complejo ligando después de la evaluación catalítica.....	67
Tabla 17. Composición en peso del nitruro de vanadio con urea antes de la evaluación catalítica.....	68

LISTADO DE FIGURAS

Fig. 1. Esquema simplificado de una refinería.	4
Fig. 2. Camino de reacción a partir del tiofeno para HDS.	6
Fig. 3. Estructura cristalina de los nitruros de los metales de transición.	10
Fig. 4. Puntos de Fusión de los metales puros y de sus respectivos nitruros.	11
Fig. 5. Esquema de síntesis de los complejos metal-orgánicos.	24
Fig. 6. Sistema utilizado para el método de Reacción a Temperatura Programada.	27
Fig. 7. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor metálico de cobalto sin complejo ligando (Co).	32
Fig. 8. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor metálico de vanadio sin complejo ligando (V).	33
Fig. 9. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor bimetalico de cobalto-vanadio sin complejo ligando (CoV)	34
Fig. 10. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor metálico de cobalto con hexametilentetramina (Co/HMTA).	35
Fig. 11. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor metálico de vanadio con hexametilentetramina (V/HMTA)	35
Fig. 12. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor bimetalico de cobalto-vanadio con hexametilentetramina (CoV/HMTA).	36
Fig. 13. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor metálico de cobalto con urea (Co/Urea).	37
Fig. 14. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor metálico de vanadio con urea (V/Urea).	75
Fig. 15. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor bimetalico de cobalto-vanadio con urea (CoV/Urea).	75

Fig. 16. Termograma de A) precursor metálico (Co) en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.	38
Fig. 17. Termograma de A) precursor bimetálico (V) en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.	39
Fig. 18. Termograma de A) precursor bimetálico (CoV) en atmosfera inerte.	40
Fig. 19. Termograma de A) precursor metálico de cobalto con HMTA en atmosfera inerte	41
Fig. 20. Termograma de A) precursor metálico de vanadio con HMTA en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.	42
Fig. 21. Termograma de A) precursor metálico de cobalto-vanadio con HMTA en atmosfera inerte.	43
Fig. 22. Termograma de A) precursor metálico de cobalto con urea en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.	43
Fig. 23. Termograma de A) precursor metálico de vanadio con urea en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.	44
Fig. 24. Termograma de A) precursor bimetálico de cobalto-vanadio con urea en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.	45
Fig. 25. Difractograma del precursor y nitruros de cobalto sin complejo orgánico.	48
Fig. 26. Difractograma del precursor y nitruros de vanadio sin complejo orgánico.	49
Fig. 29. Difractograma del precursor y nitruros de vanadio con HMTA.	53
Fig. 30. Difractograma del precursor y nitruros de cobalto-vanadio con HMTA.	54
Fig. 31. Difractograma del precursor y nitruros de cobalto con Urea.	55
Fig. 32. Difractograma del precursor y los nitruros de vanadio con Urea	56
Fig. 33. Difractograma del precursor y los nitruros de vanadio con Urea	57
Fig. 34. Conversión de tiofeno en función del tiempo de los nitruros sin complejo orgánico ligando bajo el efecto de la pre-sulfuración.	58

Fig. 35. Conversión de tiofeno en función del tiempo del nitruro de cobalto con HMTA bajo el efecto del pre-tratamiento.	59
Fig. 36. Conversión de tiofeno en función del tiempo del nitruro de vanadio con HMTA bajo el efecto del pre-tratamiento.	60
Fig. 37. Conversión de tiofeno en función del tiempo del nitruro de cobalto con urea bajo el efecto del pre-tratamiento.	61
Fig. 38. Conversión de tiofeno en función del tiempo del nitruro de vanadio con urea bajo el efecto del pre-tratamiento.	62
Fig. 39. Conversión de tiofeno en función del tiempo del nitruro de cobalto-vanadio con urea bajo el efecto del pre-tratamiento.	63
Fig. 40. Microscopia electrónica de barrido del nitruro de cobalto con HMTA antes de la evaluación catalítica A) a 100µm B) a 5µm	64
Fig. 41. Microscopia electrónica de barrido del sólido de cobalto con HMTA después de la evaluación catalítica A) a 50µm B) a 5µm	65
Fig. 42. Microscopia electrónica de barrido del nitruro de cobalto-vanadio sin complejo ligando antes de la evaluación catalítica A) a 100µm B) a 5µm ...	66
Fig. 43. Microscopia electrónica de barrido del nitruro de vanadio con urea antes de la evaluación catalítica A) a100µm B) a 5µm	68

INTRODUCCIÓN

A nivel internacional existe una fuerte tendencia a disminuir las emisiones de gases contaminantes provenientes de los combustibles como SO_x y el NO_x , lo que ha causado que las refinerías se vean en la obligación de invertir gran capital en la optimización del proceso de producción, que residen principalmente en el proceso de hidrotratamiento (HDT), que es el responsable directamente de la reducción del contenido de oxígeno (hidrodesoxigenación), nitrógeno (hidrodesnitrógenación) y azufre (hidrodesulfuración), así como hidrocarburos insaturados y metales que son los contaminantes principales en los cortes de petróleo.

Entre los procesos de hidrotratamiento mas importante se encuentra la hidrodesulfuración (HDS), que tiene como objetivo la remoción y reducción de compuestos sulfurados presentes en el petróleo, a partir del uso de una corriente de hidrógeno en presencia de un catalizador que sea activo y selectivo al proceso. Es por esto que hoy en día se le da mayor importancia a la creación de una gama de catalizadores que presenten características de actividad, selectividad, durabilidad y ser utilizados en condiciones menos severas de presión y temperatura, colaborando así con el ahorro energético y la disminución de gases contaminantes al ambiente.

Por lo que en este trabajo se prepararon catalizadores como nitruros de cobalto y vanadio, así como nitruros bimetálicos de cobalto-vanadio soportados en alúmina con la incorporación de complejos ligando orgánicos como la hexametilentetramina y la urea, para ser evaluados catalíticamente en el proceso de hidrodesulfuración usando la molécula de tiofeno como modelo. A los nitruros obtenidos se caracterizaron por técnicas de difracción de rayos X (DRX), análisis químico elemental (AE), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

CAPITULO I

MARCO TEÓRICO

En esta sección se explican las bases conceptuales en el área catálisis, nitruros de los metales de transición, del petróleo y sus procesos de tratamiento, con la finalidad de ampliar la información conocida.

1.1. Basamentos Teóricos

El petróleo es una mezcla compleja de muchos hidrocarburos, que están constituidos principalmente de carbón (76 a 87%) e hidrógeno (13 a 24%) y pequeñas proporciones de heterocompuestos con presencia de nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales. Asume los tres estados físicos de la materia: sólido, líquido y gaseoso, según su composición, la temperatura y presión a la que se encuentre. Marroquin, S.G, (2007)

El petróleo es llevado al proceso de refinación en donde ocurre la separación, transformación y purificación de los hidrocarburos contenidos en el, en productos derivados que satisfagan la demanda de calidad y cantidad del mercado mundial. Adicionalmente la refinación es de gran importancia ya que los ingresos generados por la venta de productos refinados son significativamente mayores, en comparación con los ingresos por la venta de crudo.

En la actualidad los productos del petróleo están siendo consumidos en grandes cantidades como consecuencia de la alta demanda de energía que existe actualmente en el mundo, esto trae como resultado un impacto global en el ambiente, debido a la presencia de impurezas presentes en el petróleo tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, metales, entre otros, que al ser quemados, producen altas concentraciones de contaminantes.

Con la finalidad de disminuir la cantidad de contaminantes generados por la combustión de compuestos orgánicos con heteroátomos, se hace imprescindible

someter el petróleo al proceso de hidrotratamiento (HDT), el cual forma parte del área de purificación en las refinerías (Figura1)

El hidrotratamiento es un proceso físico-químico que consiste en mezclar las fracciones extraídas de crudo con un flujo de gas enriquecido en hidrógeno sobre un lecho fijo de catalizador bajo condiciones de operaciones adecuadas.

Los catalizadores comúnmente usados en este proceso son sulfuros de molibdeno con cobalto o níquel, soportados en alúmina (NiMo y CoMo). La mezcla del gas y del crudo, reaccionan de manera que los compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno se transforman respectivamente en sulfuro de hidrógeno, amoníaco, y agua; mientras que las olefinas y los aromáticos se hidrogenan y pasan a convertirse en hidrocarburos con mayor grado de saturación. Adicionalmente, las operaciones de hidrotratamiento se utilizan como una etapa de pre-tratamiento para las unidades de conversión aguas abajo para evitar que se vea afectada la eficiencia de estos procesos, debido normalmente a problemas de corrosión en las líneas de la refinería.

El hidrotratamiento da lugar a dos mecanismos o vías de reacción, el primero de ellos es la hidrogenación de compuestos insaturados y el segundo corresponde a la purificación, que comprende la ruptura del enlace (hidrogenólisis) que existe entre los átomos del carbono y el heteroátomo a eliminar. Turbay, C (2009).

Entre las reacciones que se llevan a cabo por el proceso de HDT están: la hidrodesulfuración (HDS), la hidrodesnitrógenación (HDN), la hidrodesoxigenación (HDO), la hidrogenación de compuestos olefínicos (HID), la hidrogenación de aromáticos (HDA), la hidrodesmetalización (HDM), el hidrocraqueo (HCK), entre otros.

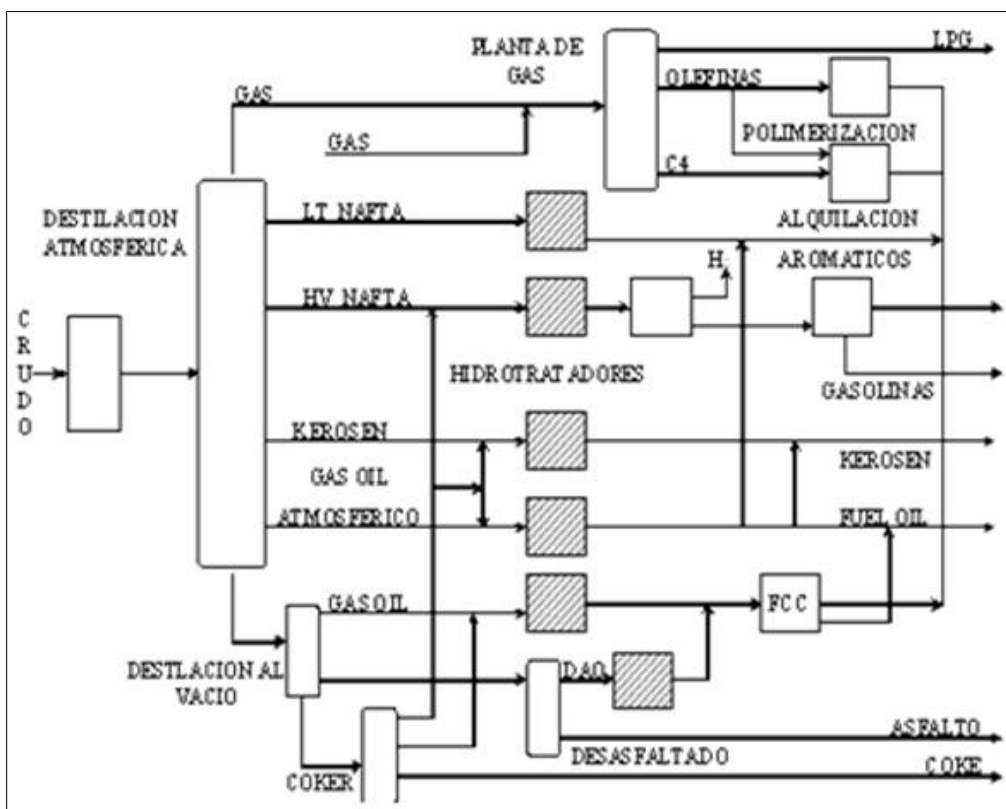
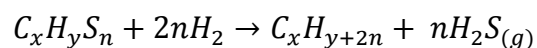


Fig. 1. Esquema simplificado de una refinería. Gomes, L, (2011)

Entre los procesos de hidrotratamiento mencionados anteriormente, uno de los de mayor importancia en los últimos años es la hidrodesulfuración, por lo que se ha convertido en una de las principales operaciones catalíticas en la industria petrolera, esto es debido a los exigentes controles ambientales por los contaminantes organosulfurados presentes en el crudo, como los mostrados en la Tabla 1.

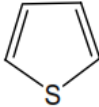
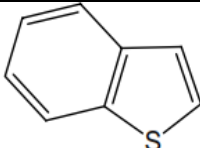
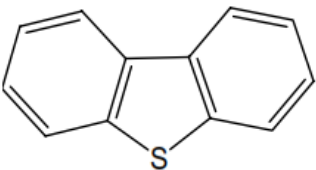
La hidrodesulfuración está regida por la siguiente ecuación general:



En la cual el compuesto orgánico reacciona con el hidrógeno en presencia de un catalizador a condiciones controladas, lo que origina la eliminación del azufre en forma de H_2S .

Las reacciones de hidrodesulfuración se pueden realizar a partir de varios mecanismos y dependen del tamaño molecular y de la estructura del compuesto que contiene el azufre, es por esto que en orden creciente de dificultad de eliminación se tienen las moléculas sulfuradas de tiofeno, benzotiofeno o dibenzotiofeno. Por esta razón, el tiofeno es el más utilizado a escala de laboratorio en las reacciones de HDS, además es uno de los compuestos sulfurados menos contaminantes, por lo que facilita su manejo y se encuentra de forma abundante en el crudo.

Tabla 1. Algunos de los compuestos de azufre presentes en el petróleo.

Tipo de Compuestos	Estructura
Mercaptanos	R-SH
Sulfuros	R-S-H
Disulfuros	R-S-S-H
Tiofeno	
Benzotiofeno	
Dibenzotiofeno	

En la Figura 2, se representa la reacción para la hidrodesulfuración del tiofeno, por los dos caminos comunes de reacción: la desulfuración directa, donde como primer paso consiste en la eliminación del átomo de azufre; mientras que la segunda vía, se hidrogena las insaturaciones de la molécula, previa a la eliminación del azufre. Independientemente del camino de reacción, para ambos casos se obtienen como producto, butenos, los cuales podrán seguir hidrogenándose para dar lugar al butano.

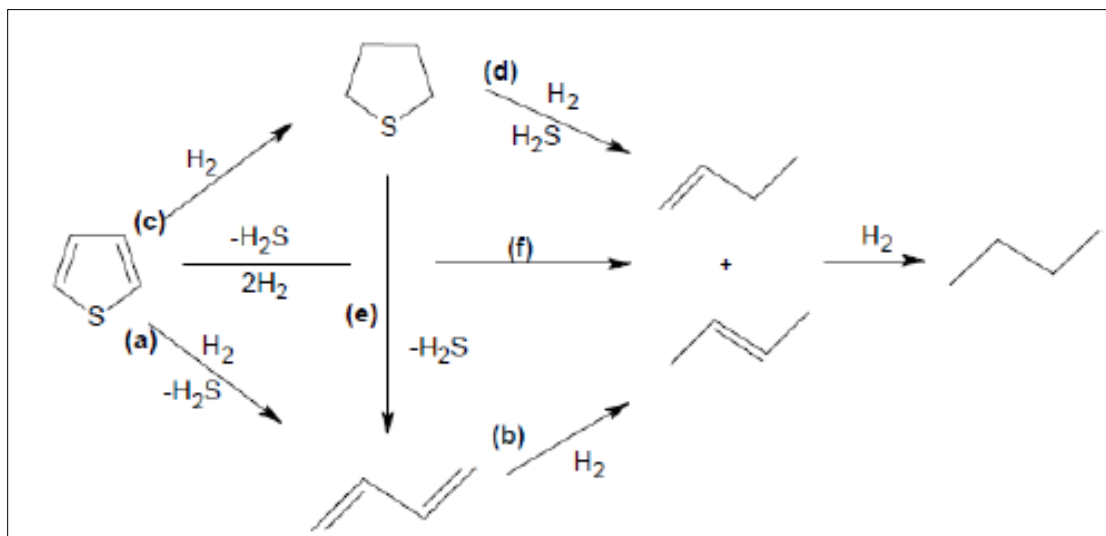


Fig. 2. Camino de reacción a partir del tiofeno para HDS.

Muchos de estos procesos industriales de purificación del petróleo y sus refinados, emplean compuestos químicos denominados catalizadores, cuyo fin es el de acelerar o frenar las velocidades de reacción sin experimentar ninguna variación permanente en el transcurso de la misma. En general, estos compuestos no modifican las variables termodinámicas, ni la constante de equilibrio de la reacción química, sino únicamente su cinética.

Para garantizar que los catalizadores presenten una alta calidad y eficiencia en un proceso químico, estos deben reunir las siguientes propiedades: inicialmente la actividad que es la capacidad que tiene el catalizador para aumentar la velocidad de reacción y así transformar un determinado reactivo en producto disminuyendo la energía de activación requerida por la reacción, con respecto a lo realizado sin el catalizador. Es importante resaltar que la actividad aumenta con la porosidad, ya que mejora el acceso a los reactivos, y con la superficie, al aumentar el área disponible para la reacción Izquierdo, J (2004).

Adicionalmente se tiene la selectividad, que es la velocidad de generación de un producto en particular, en comparación con la velocidad de generación de un producto indeseado, es decir, la razón entre el rendimiento de un producto y aquel de un subproducto Carballo, S (2002). Para valores bajos de selectividad

suponen pérdidas elevadas de materia prima, problemas de eliminación de productos indeseables, y en general, un mayor costo de operación. Alonso, F (1996).

Otra propiedad importante es la estabilidad, la cual mantiene las cualidades del catalizador, en especial la actividad y selectividad en el tiempo, esta puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. La mayoría de los catalizadores comienzan a perder actividad desde el mismo momento de la puesta en marcha y en algunos casos la desactivación es reversible, como el ensuciamiento con coque o envenenamiento, ya que el catalizador puede ser quemado en condiciones controladas y recuperar la actividad. En otros casos la desactivación es irreversible debido a la sinterización del soporte o la fase activa.

Los procesos catalíticos se pueden clasificar en homogéneos y heterogéneos de acuerdo con las fases que lo constituyen.

En un sistema homogéneo los reactivos, productos y el catalizador están en una sola fase; por lo general líquida. En cambio un sistema heterogéneo están en diferentes fases, usualmente el catalizador es sólido y los reactivos y productos están en fase líquida o gaseosa.

Entre los catalizadores utilizados en un sistema heterogéneo se tienen los catalizadores másicos o no soportados los cuales están constituidos exclusivamente por sustancias activas, pueden ser monometálico o bimetálicos, estos últimos se diseñan para seguir el efecto de la sinergia entre dos metales sin tomar en cuenta la interacción ofrecida por el soporte. Por otro lado se tienen los catalizadores soportados los cuales son más activos ya que poseen una alta área específica, con lo cual se obtienen una mejor dispersión de la fase activa. Estos catalizadores pueden ser preparados por el método de impregnación, que busca la interacción de los metales contenidos en la solución de impregnación con el soporte.

La composición de los catalizadores soportados viene dado por: la fase activa, que son las especies que están constituidas por uno o más compuestos responsables de la actividad catalítica, y son depositadas sobre la superficie del soporte. El promotor que son los elementos o compuestos añadidos en pequeñas cantidades modifican la actividad de selectividad de las especies activas, además de estabilizar el área específica del material o a incrementar su resistencia mecánica. Finalmente el soporte los cuales son los compuestos presentes en mayor proporción en el catalizador, y en el cual se depositan la fase activa para optimizar sus propiedades catalíticas; este debe presentar una alta área específica para una mejor distribución de la fase activa y el promotor, además poseer alta eficiencia mecánica y térmica para los casos de flujos rápidos y altas temperaturas.

Por lo general antes de ser utilizados los catalizadores para procesos de hidrotratamiento, son sometidos a pre tratamientos químicos y físicos, con el fin de promover la formación de la fase activa. A continuación mencionan los pre-tratamientos más utilizados en el proceso de HDS por su efectiva influencia en la actividad catalítica.

Reducción con hidrógeno: La fase activa de los catalizadores es activada antes de la reacción por medio de un tratamiento reductivo que genera sitios activos por la pérdida de oxígeno y, dependiendo de la temperatura y el tiempo de reducción pueden presentarse especies con diferentes estados de oxidación mínimas, involucrando las formas más activas. La rapidez de reducción es afectada por parámetros experimentales como tamaño de la muestra, contenido de agua en la atmósfera reductora y velocidad de calentamiento Barbosa, (1993).

Sulfuración: Es un proceso aplicado al catalizador para la transformación de la fase precursora en una fase sulfurada más activa, al eliminar las capas de

óxidos adheridas a este. El mecanismo de sulfuración está dominado por reacciones de intercambio O-S. Se lleva a cabo con compuestos sulfurados como disulfuro de carbono (CS_2) o sulfuro de hidrógeno (H_2S) en presencia o no de hidrógeno.

A nivel industrial, cuando se va a comenzar a utilizar una carga determinada del catalizador, se le hace pasar una corriente de sulfuro de hidrógeno, a fin de poder sulfurar "*In situs*" al catalizador, para posteriormente hacerle pasar por este a los diversos cortes del crudo dentro de la refinería.

En los últimos años se han desarrollados múltiples investigaciones, con el fin de obtener catalizadores mucho más eficientes y estables, que logren soportar (o procesar) la carga de crudo de hoy en día; y en especial los crudos venezolanos de manera de cumplir con las demandas ambientales del presente y del futuro. Es por ello que uno de los avances en materia de investigación, es el de desarrollar nuevas fases metálicas como la de los carburos, nitruros, fosfuros y en general nuevos compuestos metálicos intersticiales.

Los nitruros de los metales de transición constituyen diversas clases de materiales en los cuales los átomos de nitrógeno es introducido en la red cristalina de estos metales, este tipo de compuestos poseen propiedades físicas y químicas que incluyen altos puntos de fusión, extrema dureza características de sólidos covalentes, poseen propiedades electrónicas y magnéticas similares a los metales de transición. Esta naturaleza refractaria y conductora los hace sólidos con un gran número de aplicaciones en la ciencia de los materiales.

Adicional a las propiedades mencionadas anteriormente, los nitruros poseen una alta resistencia al envenenamiento lo que los hace buenos candidatos para ser utilizados como sólidos catalíticos.

La estructura cristalina de los nitruros muestra considerables variaciones, hacia la izquierda de la Tabla periódica las estructuras tienden a ser simples, con frecuencia similares a los de sus respectivos metales de transición y hacia la derecha son más complejos. Estas tendencias fueron las primeras en sistematizarse en la regla de Hagg, en la cual la forma de la estructura depende de la relación de radios $r = r_X/r_M$, donde r_X y r_M son los radios de los átomos del nitrógeno y el metal, respectivamente. Cuando esta relación es menor a 0,59, los metales de transición forman estructuras simples, como por ejemplo: estructura cubica centrada en las caras (*fcc*), estructura hexagonal compacta (*hcp*) o la estructura simple hexagonal, con los átomos del nitrógeno colocados en los sitios intersticiales de geometría prismática, octaédrica o cubicas. Cuando r es mayor a 0,59 el arreglo metálico se distorsiona para acomodar el átomo de nitrógeno y para preservar las interacciones metálicas. Oyama, S.T, (1996).

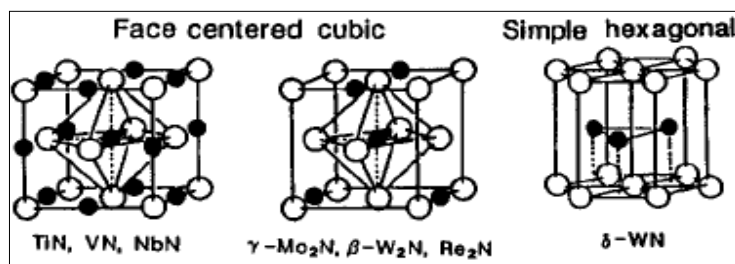


Fig. 3. Estructura cristalina de los nitruros de los metales de transición.

Si bien la regla de Hagg aporta una explicación simple para la formación de estructuras comunes, las estructuras cristalinas de los nitruros son más recientemente explicados por sus propiedades electrónicas. En el caso de los metales puros, los elementos que se encuentran a la izquierda de la Tabla periódica adoptan estructuras cubicas centradas en el cuerpo (*bcc*), pero los elementos hacia el centro de la Tabla prefieren la estructura *hcp* y en el extremo derecho optan por la *fcc*. Esta progresión en las estructuras cristalinas ha sido explicada por la teoría de Engel-Brewer, que depende del número de electrones de valencia *sp* por cada átomo (*e/a*). Cuando esta relación está entre 1 y 1,5 la forma de la estructura es *bcc*, entre 1,7 y 2,1 se forma la estructura *hcp* y

finalmente cuando e/a es de 2,5 a 3 la fcc es la estructura formada. Oyama, S.T, (1996).

En la Figura 4 se puede apreciar las elevadas temperaturas de fusión de algunos nitruros, en comparación con los metales de transición, lo que es un indicativo de las altas fuerzas cohesivas de estos materiales. Además si el cociente de la relación metal-nitrógeno aumenta para los elementos a la derecha de la Tabla periódica producirá un rechazo del nitrógeno por el metal, lo que ocasiona la disminución en la estabilidad del nitruro, que es claramente vista en los puntos de fusión.

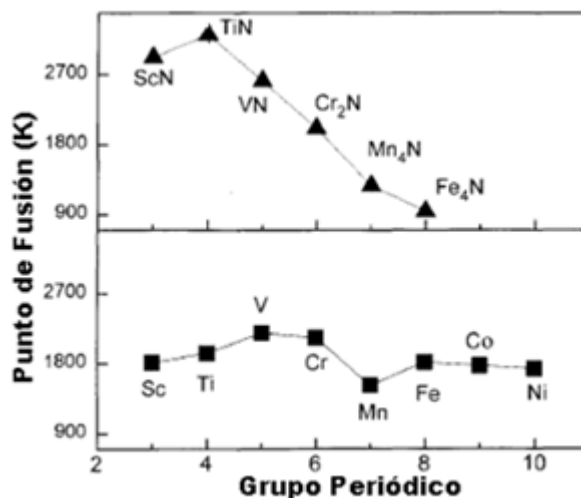


Fig. 4. Puntos de Fusión de los metales puros y de sus respectivos nitruros.

Se han desarrollado muchos métodos para la preparación de los nitruros, estos métodos se clasifican en tres categorías según la bibliografía Oyama, (1999), dependiendo de la composición y la forma física de los productos. La primera categoría describe métodos donde generalmente las temperaturas son altas y por lo tanto se tiende a formar compuestos de bajas áreas superficiales, este método es utilizado comercialmente para la producción de nitruros. Se tienen métodos que producen polvos y partículas soportadas, esta es utilizada a temperaturas moderadas y produce altas áreas superficiales. Finalmente se tiene métodos de preparación de películas y recubrimientos altamente costosos.

Para efectos de este trabajo de grado se explicara la categoría de polvos y partículas soportadas, específicamente el método de reacción a temperatura programada (RTP), desarrollado por Volpe y Bourdart en la década de los 80. Este consiste en el tratamiento de un compuesto precursor en una corriente de gas reactivo mientras se aumenta la temperatura de manera uniforme. El precursor puede ser óxido, sulfuro u otros compuestos, mientras el gas reactivo tiende a ser amoníaco, porque este se descompone más fácilmente en comparación al nitrógeno elemental. En el proceso, el precursor está usualmente en forma de polvo y la reacción se lleva a cabo en el lecho fijo de un reactor, la síntesis implica la transformación directa del compuesto al nitruro, además el uso de este método de RTP permite un óptimo balance entre la síntesis y la tasa de sinterización lo que da lugar a productos de alta área superficial Oyama, (1996).

Como se mencionó anteriormente, para la síntesis de los nitruros, se puede partir de fases oxídicas de los metales involucrados; no obstante, las nuevas tendencias apuntan hacia la obtención de dichos nitruros a partir de compuestos tanto ambiental como económicamente amigables, como lo son los precursores sólidos metal-orgánicos; los cuales son realizados por el mezclado de las sales precursoras y los complejos orgánicos, entre los cuales se utilizaron para la realización de este estudio, los siguientes:

Metavanadato de amonio: Es la sal metálica precursora de vanadio para la formación de los complejos, esta sal tiene como formula molecular NH_4VO_3 y es un polvo cristalino, de color blanco (ligeramente amarillento), poco soluble en agua y contiene al vanadio, el cual es un metal de transición blanco, brillante y dúctil, además presenta una alta resistencia a las bases y a algunos ácidos. El metavanadato de amonio es utilizado para la preparación de catalizadores orgánicos e inorgánicos.

Nitrato de Cobalto: Es una sal soluble en el agua y en el alcohol, y de color es rojo intenso. Su fórmula química es $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y entre las aplicaciones para esta sal se tiene, principalmente, como material para catalizadores en la industria química, además se utiliza como colorante en la industria de la cerámica. El cobalto, por su parte, es un metal de transición blanco azulado y se utiliza como elemento de aleación en aceros ya que son resistentes al desgaste y a la corrosión, además de su uso en la industria de los catalizadores.

Hexametilentetramina (HMTA): Se encuentra como un polvo blanco cristalino, altamente soluble en agua y en solventes orgánicos polares. Su síntesis es a partir de la unión de amoníaco y formaldehído en solución acuosa, su fórmula química es $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, y posee una estructura tipo jaula simétrica tetraédrica cuyos cuatro vértices son átomos de nitrógeno y las aristas son grupos metileno, a pesar de que la forma molecular se describe como jaula, no existe espacio libre en su interior para fijar otro átomo o molécula. La HMTA se descompone con el calor a temperaturas entre los 200°C y 300°C , en presencia de agua y es utilizada en la síntesis de otros compuestos químicos, tales como plásticos, productos farmacéuticos y aditivos de goma.

Urea: La urea también conocida como carbamida, carbonildiamida es un compuesto químico orgánico cristalino e incoloro, de fórmula molecular $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Es soluble en agua, alcohol, y ligeramente soluble en éter. Fue la primera sustancia orgánica obtenida artificialmente y debido a su alto contenido de nitrógeno, es utilizada en la fabricación de fertilizantes, como componente básico de las resinas y en la industria química y de plásticos.

1.2. Técnicas de caracterización de los catalizadores

La caracterización de un catalizador tiene como objetivo explorar o aportar información sobre sus propiedades, comportamiento y reactividad, examinando

algunas de sus propiedades fisicoquímicas. Entre los métodos más empleados para la caracterización se encuentran los siguientes:

Análisis químico elemental (AE): El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en una muestra. 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 como (CO₂, H₂O, N₂, etc). Una vez producidos, los gases se presurizan y son transportados por medio de un gas de arrastre inerte (He), luego se pasan por separado a través del detector de conductividad térmica. Finalmente se mide la cantidad de cada uno de ellos gracias a sus diferentes conductividades térmicas Skoog, D (1994).

Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR): Esta técnica trata sobre el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por lo tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud de onda), esta interacción será de diferente naturaleza. La molécula, al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Para el estudio del espectro de infrarrojo de muestras sólidas y líquidas, solo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional, lo que hace posible la caracterización de los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto.

Análisis termogravimétrico (ATG): Es una técnica utilizada para determinar la estabilidad térmica de la materia y su fracción de componentes volátiles. El análisis se lleva a cabo por medio de la medición del cambio en peso de un material en función de la temperatura cuando este es calentado linealmente hasta temperaturas de 1000°C. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de

productos industriales, tales como polímeros, catalizadores, productos farmacéuticos, entre otros.

Una curva de termogravimetría simple muestra un gráfico de temperatura contra pérdida de peso (designada como ATG) y la otra, es la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura (llamada DATG), esta es usada para analizar los puntos críticos de la curva.

Difracción de rayos X (DRX): Esta técnica se utiliza para analizar si hay formación o no de material cristalino y si esta formación corresponde al producto que se trataba de sintetizar. Para identificar la formación de una fase por el patrón de distracción, este tiene que presentar coincidencias en la posición de las líneas y su intensidad relativas por medio de la comparación con los patrones de las sustancias puras.

La difracción de rayos X consiste en hacer pasar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda a través del cristal que se desea estudiar, cuando un haz de rayos X atraviesa un cristal, la radiación se dispersa al interaccionar con los electrones de los átomos. En este caso, cada capa de átomos reflejará parte del haz de rayos X. Los haces reflejados en las capas sucesivas de átomos del cristal pueden presentar ondas que en una determinada dirección estén en oposición con las ondas reflejadas por las otras capas, cuando esto ocurre las ondas tienden a anularse mutuamente, en cambio si los haces reflejados están en concordancia de fase, se produce una interferencia consecutiva. Este fenómeno es explicado por la ley de Bragg, que tiene como ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ecuación (I)}$$

Donde:

λ =Longitud de onda de los difracción de rayos X

θ =Ángulo de difracción

n = Índice de refracción del medio

d = Distancia entre los planos

Área superficial específica por el método Brunauer- Emmett- Teller (BET): Esta técnica permite conocer la magnitud absoluta del área superficial de los sólidos, basada en la adsorción física a baja temperatura de gases relativamente inertes como el nitrógeno o gases nobles. Estos presentan grandes ventajas debido fundamentalmente a las débiles fuerzas de interacción entre el adsorbente y el adsorbato, así como a la presión de las moléculas adsorbidas, hasta saturar y formar una monocapa, para así determinar por medios sencillos las cantidades adsorbidas de un gas.

Las isothermas de adsorción vienen dadas por una relación entre el volumen adsorbido y la presión absoluta, manteniendo la temperatura constante, estas isothermas existen para cada tipo de superficie y porosidad del poro.

La ecuación que representa la teoría de BET es:

$$\frac{1}{V \left(\frac{P_o}{P} - 1 \right)} = \frac{C - 1}{V_m C} * \frac{P}{P_o} + \frac{1}{V_m C} \quad \text{Ecuación (II)}$$

Donde:

V_m = volumen del adsorbato adsorbido en la cobertura de una monocapa

V = volumen del adsorbato adsorbido a la presión relativa P/P_o

C = constante en función del calor de condensación del adsorbato y el calor de adsorción

P = presión parcial del adsorbato

P_o =presión de vapor saturada del adsorbato

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB): La técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado

punto de una pantalla. Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KV.

Las aplicaciones de la técnica son muy numerosas tanto en ciencia de materiales, como en ciencia biomédica. Dentro de la ciencia de materiales destacan las aplicaciones en metalurgia, petrología y mineralogía, materiales de construcción, materiales cerámicos tradicionales y avanzados, electrónica, y estudio de superficies y composición elemental de sólidos en general.

1.3. Antecedentes

A continuación se muestran los trabajos realizados por diferentes autores en el campo de nitruros de metales de transición que señalan aspectos importantes para la realización del presente trabajo de grado.

Yao y col, (2007) Realizaron la síntesis, caracterización y actividad de nitruros de cobalto soportados en alúmina, utilizando la reacción de descomposición del monóxido de nitrógeno (NO) con el fin de estudiar las propiedades catalíticas de cada sólido. Para esto se inició con un precursor de $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una carga de Co el 30% en peso, que fue preparado por el método de impregnación por humedad incipiente con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante la agitación en una solución de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), seguido del secado a 120°C durante 12 h y la calcinación a 500°C durante 3 h. Los nitruros de cobalto soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se generaron con el método de reacción a temperatura programada utilizando 2,0 g de precursor en un mini-reactor y un flujo de NH_3 de 150 ml/min. Inicialmente la muestra se calentó desde la temperatura ambiente a 300°C durante un periodo de 30 minutos, seguido de un aumento de temperatura hasta 450°C a una tasa de $0,67^\circ\text{C/min}$ y además un aumento de 450 a 700°C a una tasa de $1,67^\circ\text{C/min}$. Llegado a esta temperatura se mantuvo durante 2 h antes de enfriarse. Posteriormente el material se purgó

con N_2 durante 20 minutos, seguido por la pasivación en atmósfera de O_2 y en N_2 durante 12h.

Los catalizadores de cobalto, másico y soportado en alúmina, fueron preparados a partir de su óxido precursor correspondiente, usando H_2 a $700^\circ C$ por 2 h, a continuación fueron pasivados (1% de O_2 en N_2) durante 12 h.

Se realizó un análisis de los patrones de difracción de rayos X de Co_4N y $Co_4N/\gamma-Al_2O_3$ así como Co metal y $\gamma-Al_2O_3$, que no fue determinante debido a que se hizo imposible diferenciar el Co_4N del Co_3O_4 ya que su patrón de difracción de rayos X se solapan. Además se realizaron estudios al catalizador mediante el proceso de conversión del NO a N_2 , donde se obtuvieron los siguientes resultados; el catalizador $Co_4N/\gamma-Al_2O_3$ muestra una mayor actividad que el Co_4N dentro del rango de temperatura de 100 a $250^\circ C$. Además a temperatura superior a $450^\circ C$ el catalizador $Co_4N/\gamma-Al_2O_3$ se mantuvo activo mientras que el catalizador Co_4N empezó a descomponerse. En cuanto a la estabilidad, el catalizador Co_4N mostro inicialmente cerca del 100% de conversión en NO, pero se desactiva después de 10 h de reacción y el catalizador $Co_4N/\gamma-Al_2O_3$ se mantuvo cerca del 100% de conversión de NO durante las 30 h del periodo de prueba a $400^\circ C$. Los resultados de la actividad de los catalizadores pueden estar relacionados con su área de superficie y el tamaño de las partículas.

Además, se muestra la dependencia del tiempo para la conversión del NO a N_2 con los catalizadores $Co_4N/\gamma-Al_2O_3$ y $Co/\gamma-Al_2O_3$ a $600^\circ C$, donde observa que la conversión de NO fue aproximadamente del 100% durante todo el periodo de 30 h para el catalizador $Co_4N/\gamma-Al_2O_3$, lo que es una clara indicación de que el nitruro cobalto-alúmina es térmicamente estable y apto para la eliminación del NO. Para el catalizador metálico $Co/\gamma-Al_2O_3$, a pesar de obtener una conversión cerca del 100%, este se desactivó cerca de las 20 h de funcionamiento. Según lo informado por **Xiao, (1999)**, la fuerte acumulación de oxígeno en la superficie del catalizador provocó la desactivación en el proceso.

Yao y col, (2010) Realizaron estudios sobre la alta eficiencia de catalizadores de nitruros soportados en alúmina para la oxidación de CO a altas temperaturas

El precursor $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un porcentaje en peso de Co del 1 al 10% fue preparado por el método de humedad incipiente agitando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en una solución acuosa de nitrato de cobalto, seguido por un secado a una temperatura de 120°C por 12 h y una calcinación a 500°C . Los nitruros de $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron preparados mediante el método de temperatura programada de reacción, utilizando 1,5g del óxido precursor en un mini-reactor con un flujo de NH_3 de 150ml/min. La muestra fue calentada en tres rampas de calentamiento hasta llegar a los 700°C , donde se mantuvo por un periodo de 2h a flujo constante. El material se purgo con N_2 y se pasivo en 1% de N_2 y 99% en O_2 durante 12h antes de la exposición al aire, para evitar la oxidación violenta del catalizador.

Se realizó el análisis de los patrones de Difracción de Rayos X para la caracterización de los catalizadores nitrurados, la carga de Co al 10% en peso, reveló una serie de picos de difracción donde son observados el Co_4N y Co metálico. Para cargas de Co por debajo del 10% en peso solo son evidentes los picos de difracción asociados a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Se realizó el estudio del comportamiento catalítico de los nitruros para la reducción de la cantidad de CO en la corriente de H_2 a temperaturas de 200 y 220°C . En esta se comparó la conversión de CO, la selectividad de CO_2 y la conversión de O_2 para los distintos porcentajes de peso de los nitruros de $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Obteniéndose que tanto a 200 como a 220°C la conversión más alta del CO se consigue con el $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 3% en peso, muy diferente de los resultados alcanzados con los precursores de óxido de Co. Se descartaron los nitruros al 7 y 10% en peso por proporcionar mayor conversión de O_2 que de CO para ambas temperaturas. Con el análisis del catalizador a 1% en peso se observó que a

200°C hay menos conversión de CO y mayor selectividad al CO₂, por lo que este no funcionó para el objetivo deseado y a 220°C se tiene una alta conversión de CO pero también una alta selectividad al CO₂ y conversión de O₂.

Chouzier, S y col (2011) publicaron su investigación sobre la actividad de los nitruros binarios y terciarios de (Ni, Co) Mo en HDS y HDN. Inicialmente se prepararon los precursores catalíticos mediante la mezcla de soluciones acuosas como (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O y Co(NO₃)₂·6H₂O o Ni(NO₃)₂·6H₂O con HMTA por agitación. La síntesis de los nitruros fue realizada mediante descomposición térmica, colocando aproximadamente 1g de precursor en un reactor de cuarzo y calentado con una corriente de nitrógeno a 823, 923 o 1023K con una rampa de calentamiento de 10K/min por 2h. Estos nitruros son altamente pirofóricos por lo que se realizó una oxidación parcial en un flujo de 1% O₂ y Ar por 3h.

Se realizaron tres tipos de pre-tratamientos para realizar el estudio de HDS de tiofeno, el primero se realizó mediante la regeneración *in situ* y luego expuesto a una mezcla de tiofeno e hidrógeno. En el segundo caso el nitruro preparado es tratado con H₂S/H₂ a 673 K. Y por último, el nitruro es oxidado con oxígeno diluido a 473K y luego pre-sulfurado con H₂S/H₂. Se pudo notar que en los nitruros que no fueron oxidados ni sulfurados, no incrementaron su actividad de HDS al compararlo con el nitruro monometálico Mo₂N.

Los catalizadores resultantes fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), donde se encontró que el catalizador después de realizarle el pre-tratamiento de H₂S/H₂, su área superficial bajo considerablemente, además se reveló la presencia de una abundante capa extendida de MoS₂. Se puede concluir de este trabajo que la fase activa del nitruro monometálico Mo₂N es siempre MoS₂ para los procesos de HDS de tiofeno y HDN de quinolina. Los nitruros bimetalicos proporcionan una alta actividad en el proceso de HDN, además en la ausencia de azufre se encontró

sinergia entre el Co, Ni y Mo. La sulfuración suave con tiofeno proporcionó una alta actividad al proceso de HDS y una alta superficie específica.

Rico, E (2011). Realizó la síntesis y evaluación catalítica en reacciones de hidrotratamiento de nitruros de cobalto y vanadio, donde se sintetizaron y caracterizaron nitruros monometálicos y bimetálicos de vanadio y cobalto con la incorporación de complejos orgánicos para su uso en hidrodesulfuración (HDS), partiendo de precursores obtenidos por la mezcla de soluciones acuosas de las sales y los complejos; mientras que la nitruración de los mismos se llevó a cabo bajo el método de Reacción a Temperatura Programada en atmósfera de NH_3 o N_2 a una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ y por un espacio de tiempo de 2 horas. Todos estos sólidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis Elemental, mientras que a los precursores se les incorporaron las técnicas de Infrarrojo (FTIR) y Análisis Termogravimétrico (TGA). Algunos de estos sólidos fueron evaluados en la HDS de tiofeno a presión atmosférica y 350°C bajo distintas condiciones de pre-tratamiento empleando CS_2 y/o H_2 , siguiéndose el desarrollo de la reacción por medio de inyecciones periódicas en un cromatógrafo de Gases con un FID. Se concluyó que las condiciones de síntesis fueron influyentes en la actividad de los mismos; ya que, al emplear NH_3 durante la síntesis promueve a la formación de los nitruros con alta actividad catalítica, así como al emplear HMTA en el sólidos de partida; sin embargo, se observó que el uso de rampas de calentamiento altas desfavorece a la formación de estos. Al evaluar la etapa de pre-tratamiento en HDS, se observó que con la pre-sulfuración *in situ* se alcanzan mayores conversiones de tiofeno, siendo el óxido y el nitruro de vanadio los más activos, siendo el cobalto un promotor poco activo, ya que merma las propiedades catalíticas del vanadio. No obstante, se infiere que en el sólido mixto de sulfuros y nitruros de los metales el primero proporciona mayor actividad, mientras que el segundo proporciona una mayor estabilidad catalítica.

CAPITULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

2.1. Planteamiento del Problema

En la actualidad existen procesos químicos industriales de gran interés, pero muchos de ellos involucran reacciones químicas donde alcanzar el equilibrio o las condiciones finales de interés requieren de cierto tiempo del cual no se dispone, es por ello que surge la aplicación de los catalizadores, para disminuir el tiempo requerido, aumentando la velocidad en que se lleva a cabo la reacción sin afectar la termodinámica de la misma. Dichos catalizadores pueden ser de diversas formas y estructuras, siendo algunos de ellos, los nitruros de metales de transición como el vanadio (metal presente en el petróleo) y el cobalto (metal empleado actualmente en catalizadores comerciales), aplicados en diversos procesos tales como Síntesis de amoníaco, Hidrogenación de Olefinas, Metanación y procesos de Hidrotratamiento, este último con el fin de reducir el contenido de ciertos elementos que envenenan las corrientes de refinerías como lo son el flúor, el bromo y principalmente el azufre (S) y el nitrógeno (N). De igual forma se tiene que con el transcurrir de los años, el petróleo se va convirtiendo en una materia prima extrapesada debido a la gran cantidad de metales pesados y macromoléculas (porfirinas), difíciles de procesar, por lo que los catalizadores empleados actualmente se hacen cada vez menos eficientes, disminuyendo así su tiempo de vida útil; es por ello que se desea estudiar nuevas vías de síntesis, de nitruros de cobalto y vanadio por el método de Reacción a Temperatura Programada a partir de complejos metal-orgánicos. Estos sólidos se caracterizarán y se estudiará su potencial catalítico en la reacción de hidrodeshidrosulfuración de tiofeno.

2.2. Objetivos

Objetivo General:

Sintetizar, caracterizar y evaluar catalíticamente en hidrodeshulfuración, nitruros de cobalto y/o vanadio soportados en alúmina, a partir de complejos metal-orgánicos por el método de reacción a temperatura programada.

Objetivos Específicos

1.- Sintetizar complejos metal-orgánicos soportados a partir de sales de vanadio ($(\text{NH}_4)_3\text{VO}$) y cobalto (CoNO_3) con complejos orgánicos diversos hexametilentetramina, (HMTA) y urea.

2.- Caracterizar físico-químicamente los diversos complejos formados (análisis químico elemental, infrarrojo por transformada de Fourier y análisis termogravimétrico).

3.- Sintetizar nitruros de cobalto y/o vanadio soportados, a partir de complejos metal-orgánicos por el método de reacción a temperatura programada (RTP), empleando diversos gases de reacción (NH_3 y N_2/H_2).

4.- Caracterizar físico-químicamente los diversos nitruros obtenidos (análisis químico elemental, difracción de rayos X y área superficial BET).

5.- Evaluar el comportamiento catalítico en hidrodeshulfuración (HDS) de tiofeno de los nitruros obtenidos, optimizando las condiciones a evaluar (pre-tratamiento aplicado y temperatura).

6.- Caracterizar físico-químicamente los sólidos post-evaluación (Análisis químico elemental, difracción de rayos X).

CAPITULO III

MARCO METODOLOGICO

A continuación se muestra la metodología que se realizó para cada una de las experiencias del presente trabajo especial de grado, a fin de cumplir los objetivos propuestos.

3.1. Síntesis de los completos metal-orgánicos

La síntesis de los nueve precursores metal-orgánicos, se realizaron por mezclado de soluciones acuosas de las sales precursoras metálicas de metavanadato de amonio (NH_4VO_3) y nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) con los diversos compuestos orgánicos como la hexametilentetramina y la urea en la relación molar Co/V/Complejo de 1/1/10 y una relación másica del metal con la alúmina de 10/90. A estas soluciones se les dejó evaporar el solvente a 80°C bajo el esquema presentado en la siguiente Figura.

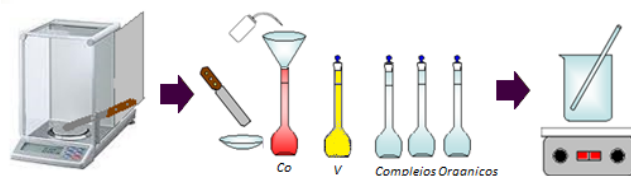


Fig. 5. Esquema de síntesis de los complejos metal-orgánicos.

-Se pesaron cada uno de los reactivos a emplear para preparar las soluciones matrices en las concentraciones adecuadas.

-Con un cilindro graduado se midió el volumen de cada una de las soluciones a emplear según la relación calculada, obteniendo que para las soluciones de los precursores monometálico, se requerían 20 ml de solución de cobalto ó 200 ml de solución de vanadio con 200 ml de la solución del complejo orgánico, en cambio para la realización de los precursores bimetálicos se necesito de 10 ml de solución de cobalto, 100 ml de solución de vanadio y 100 ml de la solución de complejo

orgánico, estas fueron mezcladas en un beaker, agregando primero las soluciones con los metales, seguido por la del complejo orgánico y por último la alúmina.

-Cada beaker se colocó sobre una plancha de calentamiento a 80°C con agitación constante hasta la evaporación del solvente.

Este procedimiento se realizó para cada uno de los nueve precursores.

Tabla 2. Código de los precursores.

Código	Metal	Complejo
Co	Co	----
V	V	----
CoV	CoV	----
Co/HMTA	Co	HMTA
V/HMTA	V	HMTA
CoV/MHTA	CoV	HMTA
Co/Urea	Co	Urea
V/Urea	V	Urea
CoV/Urea	CoV	Urea

3.2. Caracterización de los complejos metal-orgánicos

Los precursores obtenidos mediante el procedimiento anterior fueron analizados y caracterizados mediante las siguientes técnicas:

Análisis químico elemental (AQE): en este análisis se determinó la composición química elemental (carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre) de los sólidos.

Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR): con este análisis se estudió la química estructural de los sólidos, mediante el efecto vibracional de ciertos enlaces sometidos a la incidencia de los rayos infrarrojos. Para esta técnica se

empleó el método de pastillas de bromuro de potasio (KBr) las cuales fueron analizadas por el equipo NICOLET IS10 con un rango de 4000 a 1000 cm^{-1} .

Análisis termogravimétrico (TGA): Se aplicó este estudio para determinar el perfil de descomposición térmica de los precursores y poder determinar así las temperaturas óptimas de síntesis de los nitruros. Este análisis se realizó con 10mg del sólido en un Analizador Térmico Dupont 945 conectado a una consola de control modelo 990 bajo una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 100ml/min y una rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 900°C .

Difracción de rayos X (DRX): a través de este análisis se estudio la formación de las fases cristalinas de los sólidos (nitruros, óxidos, carburos), así como su grado de cristalinidad. Para esto se empleó la Difracción de Rayos X de polvo utilizando un equipo modelo SIEMENS 5005, empleando 30 mA y 40kV. Los difractogramas fueron realizados haciendo un barrido de 2-Theta con un paso de $0,02^{\circ}$ y un tiempo de retención de 0,3s.

3.3. Síntesis de los nitruros metálicos

La síntesis de los diversos nitruros metálicos, se realizó por el método de reacción a temperatura programada (RTP) descrito por Volpe, Boudart y colaboradores en la década de los 80, en el cual el precursor es calentado a temperaturas de reacción entre 500 y 700°C (según análisis del ATG) de forma lineal y controlada con la finalidad de desplazar la columna de aire dentro del reactor, esto se hizo a una rampa de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura final manteniéndola por un periodo de 120 minutos. Durante todo el tiempo se hará fluir sobre la superficie del sólido una corriente de 100ml/min de amoníaco o nitrógeno. Una vez finalizada la reacción de nitruración se dejara enfriar hasta temperatura ambiente.

El sistema principal de reacción está conformado como se muestra en la Figura 6 por un reactor de cuarzo en forma de U, donde se colocaron aproximadamente 1,5g del precursor sobre un soporte de lana de cuarzo en un sistema de lecho fijo. El reactor fue colocado en un horno Barnstead Thermolyne, TubeFurnace 2110 modelo F21135, donde la temperatura, el tiempo y la rampa de calentamiento, son controlados por medio de un controlador PID (Proporcional Integral Derivativo).

El amoníaco o nitrógeno proveniente de una bombona a alta presión, pasaron por una serie de válvulas para regular presión y caudal; para calibrar este último se empleó un burbujeador. Una vez fijado el caudal, se hace pasar el gas por el sistema horno-reactor. Los gases de salida son liberados al ambiente mediante una campana de extracción.

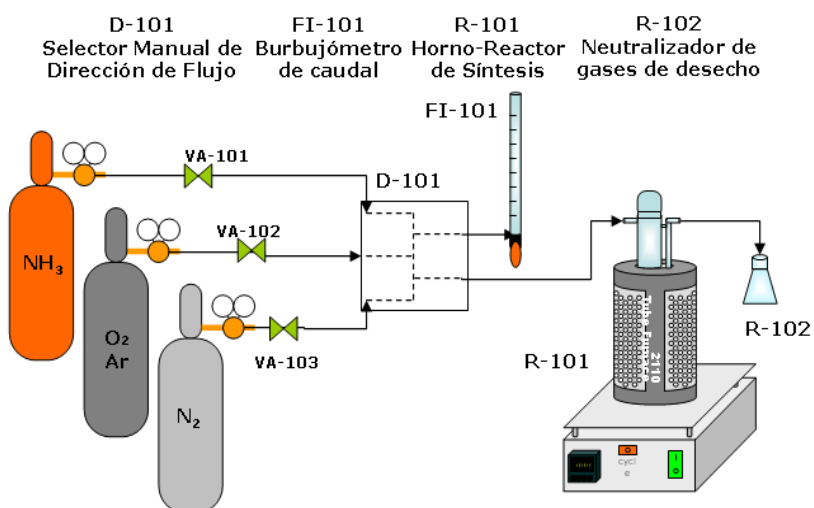


Fig. 6. Sistema utilizado para el método de Reacción a Temperatura Programada.

Caracterización de los nitruros metálicos

Los nitruros obtenidos en el procedimiento anterior serán caracterizados mediante las siguientes técnicas:

Análisis químico elemental (AQE): se determinó la composición química elemental (carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre).

Difracción de rayos X (DRX): se estudió la formación de las fases cristalinas de los sólidos (nitruros, carburos, sulfuros, óxidos), así como su grado de cristalinidad.

Área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET): se realizó para estudiar la superficie de los sólidos, estas medidas de área superficial están basadas en la absorción física de nitrógeno y a su vez están determinadas por el método BET, en un sorptómetro Quantasorb modelo OS-17.

Microscopia electrónica de barrido (MEB): en el cual se estudio al detalle la morfología presentada por diversos sólidos, así como de las distintas fases presentes.

3.4. Evaluación catalítica en hidrodesulfuración

En esta etapa se evaluó el potencial catalítico de los nitruros sintetizados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, estudiando el efecto de una etapa previa de pre-tratamiento. Como lo son las siguientes:

Pre-sulfuración:, en la cual se hizo pasar una corriente de hidrógeno de 100ml/min por un burbujeador con disulfuro de carbono a 0°C, con el fin de saturar la corriente y hacerla pasar sobre la superficie del solido por un periodo de 120min a 350°C.

Reducción: para este pre-tratamiento se hizo pasar una corriente de hidrógeno de 100ml/min sobre la superficie del solido a 350°C por 120min, con el fin de reducir la capa de óxido formado durante el proceso quedando así el nitruro del metal para la posterior evaluación.

Sin pre-tratamiento: en esta etapa el sólido se evaluó directamente en la reacción e hidrodeshidrosulfuración de tiofeno, con el fin de evaluar el desempeño de la fase oxidada de los nitruros.

Una vez realizada la etapa de pre-tratamiento se evaluó catalíticamente a 350°C, haciendo fluir 100ml/min de una corriente de hidrógeno saturado (a 0°C) de tiofeno (C_4H_4S), mientras que el avance de la reacción fue seguida mediante inyecciones periódicas del gas de salida del reactor, en un cromatógrafo de gases con detector FID.

Para la preparación y el montaje inicialmente se prepararon los saturadores de disulfuro de carbono CS_2 y tiofeno con sus respectivos termos conectados a la línea de hidrógeno, se pesaron 150 mg aproximadamente de muestra y se introdujo el reactor de vidrio sobre lana de vidrio, que posteriormente se introdujo en el horno. Se procedió a regular el flujo de CS_2 y conectarlo al sistema reactor-horno dejándolo reaccionar por un periodo de 120min, una vez terminado el pre-tratamiento se cambió el saturador al de tiofeno y se dejó reaccionar por otros 120 min. El avance de la reacción fue seguida mediante inyecciones periódicas del gas de salida del reactor, en un cromatógrafo de gases, este tiempo de análisis fue de 10 min, ya que por experiencias anteriores se sabe que el tiofeno presenta un tiempo de retención en el cromatógrafo entre 7 y 8 min.

3.5. Caracterización de los nitruros metálicos

Los nuevos compuestos obtenidos en el procedimiento anterior se les realizaron las siguientes técnicas de caracterización antes explicadas.

Cromatografía Gaseosa acoplado a detector FID: a medida que se realiza la reacción de hidrodeshidrosulfuración de tiofeno el avance es seguido mediante de inyecciones periódicas en el cromatógrafo de gases Hewlett Packard II, 5890. En donde la muestra pasa por la cámara de inyección calentada, donde se vaporiza y

arrastra hacia la columna, la muestra se reparte entre el gas portador y la fase estacionaria y se separa en cada uno de sus componentes. Luego a través de un detector se mide la concentración de la muestra y se genera una señal eléctrica para un registro gráfico el cual configura un cromatograma. A partir de este, se obtienen datos como tiempo de retención y áreas que representan concentraciones de los diferentes compuestos presentes en la muestra analizada.

CAPITULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos, así como el análisis del presente trabajo, los cuales están divididos en tres secciones que corresponden a la caracterización por diferentes técnicas de los precursores metálicos y metal-orgánicos, así como los nitruros obtenidos a partir de estos. Le sigue la evaluación catalítica en hidrodesulfuración de tiofeno de los sólidos sintetizados a partir de los gases de amoníaco o nitrógeno. Finalmente se muestra los resultados de la caracterización de los sólidos pos-hidrodesulfuración.

4.1. Caracterización de los precursores metálicos y metal orgánicos

Análisis químico elemental (AQE): En la siguiente Tabla se muestran los porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrógeno contenidos en los nueve precursores metálicos y metal-orgánicos realizados soportados en alúmina, en donde se obtiene que los tres precursores realizados con el complejo ligando de HMTA son los que arrojaron mayor porcentaje de nitrógeno.

Tabla 3. Composición elemental de los precursores.

Compuesto		%N	%C	%H
---	Co	1.464	6.855	4.453
	V	0.262	0.117	1.112
	CoV	1.426	0.129	1.903
HMTA	Co	19.103	24.079	4.553
	V	20.721	27.338	5.406
	CoV	7.176	10.539	1.604
Urea	Co	7.823	2.996	2.396
	V	10.859	4.752	2.351
	CoV	7.052	2.621	2.682

Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR): A continuación se presenta los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier, que es utilizada

para determinar la presencia de especies moleculares formadas en los precursores

Precursor metálicos y bimetálico sin complejo ligando.

Precursor metálico de cobalto (P-Co): Inicialmente se observa la Figura 7 que corresponde al precursor metálico de cobalto sin complejo ligando, el cual es formado a partir de la sal metálica de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

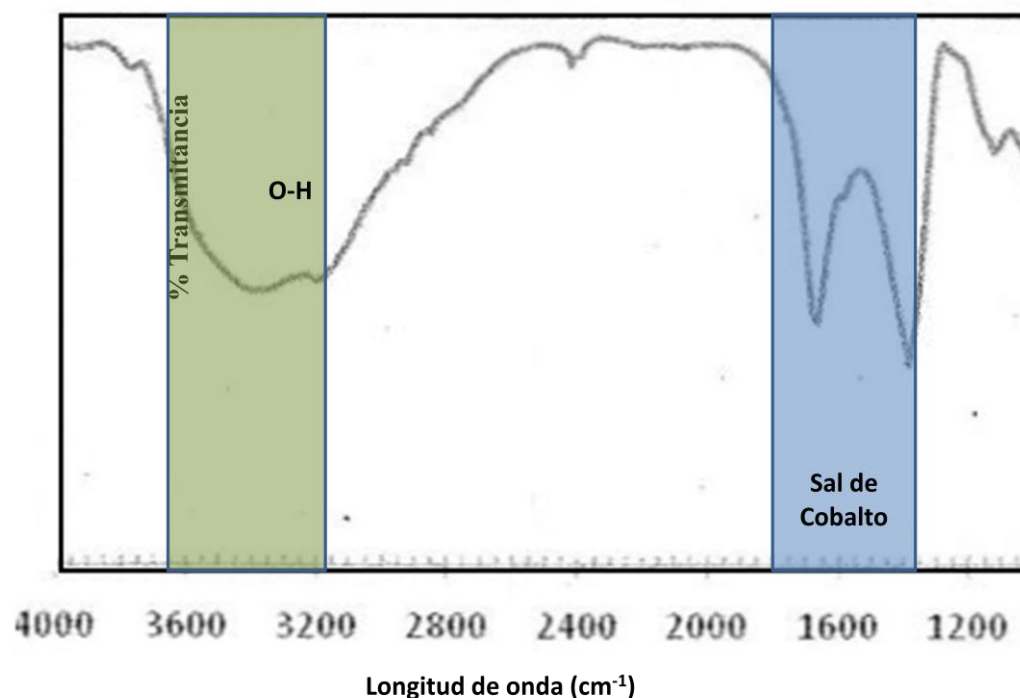


Fig. 7. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor metálico de cobalto sin complejo ligando (Co).

De la Figura anterior y comparando con el espectro de infrarrojo de la sal de cobalto (ver apéndice A) se puede observar que entre la banda de 1350 a 1800 cm^{-1} existen similitudes lo que hace confirmar la presencia de la sal en el precursor. También se presenta una banda ancha entre 3100 y 3600 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace O-H debido al agua de hidratación. En el espectro también se observa las señales referentes al KBr que se encuentran entre los 1500 y 2000 cm^{-1} , además de las bandas entre 3700 y 4000 cm^{-1} , esta señal se repite en los ocho precursores restantes.

Precursor metálico de vanadio (P-V): En la Figura 8 se presenta el espectro de infrarrojo del precursor metálico de vanadio sin complejo orgánico, en donde se observa una pequeña banda entre las bandas de 3200 y 3050 cm^{-1} , asociadas al amonio $(\text{NH}_4)^+$ de la sal de vanadio utilizada para la preparación del precursor, adicionalmente se visualiza la banda ancha entre 3200 y 3600 cm^{-1} debido a la vibración del enlace O-H del gua de hidratación que está presente en el sólido.

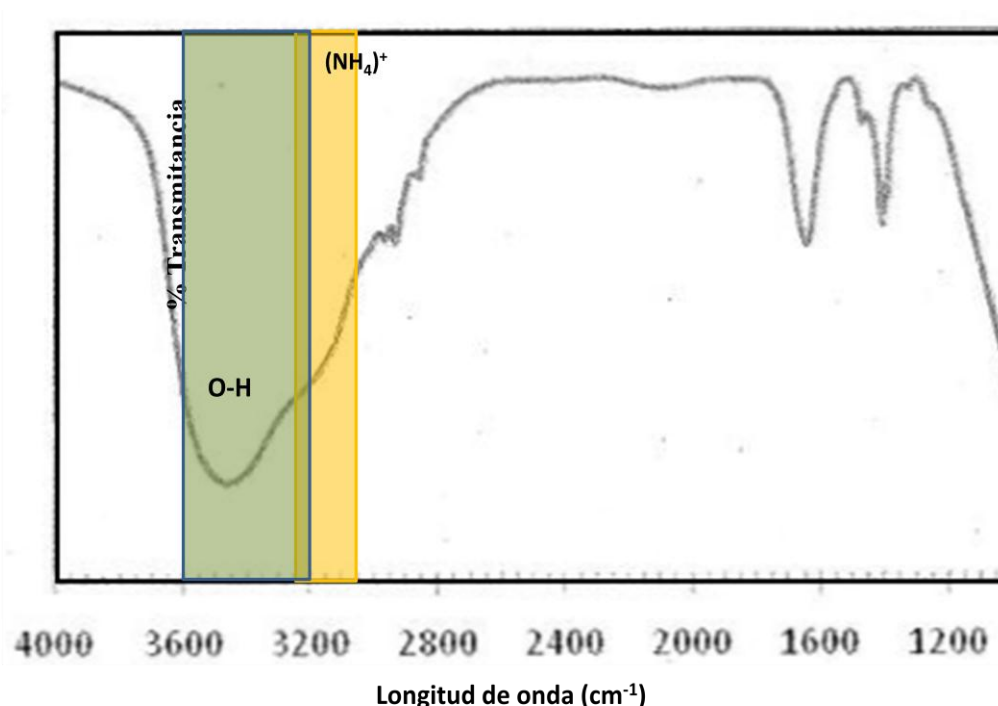


Fig. 8. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor metálico de vanadio sin complejo ligando (V).

Precursor metálico de cobalto-vanadio (P-CoV): Se puede observar del espectro a continuación, que la presencia de las moléculas de agua, causantes de la vibración del enlace O-H entre 3100 y 3600 cm^{-1} , además se comprueba la presencia del cobalto en la muestra ya que entre la banda 1000 y 1700 cm^{-1} los patrones son semejantes con los de la sal de cobalto (ver apéndice A). Además se localiza la frecuencia del ion amonio entre las bandas de 3000 a 3050 cm^{-1} lo que afirma que el metavanadato de amonio fue encontrado en el precursor.

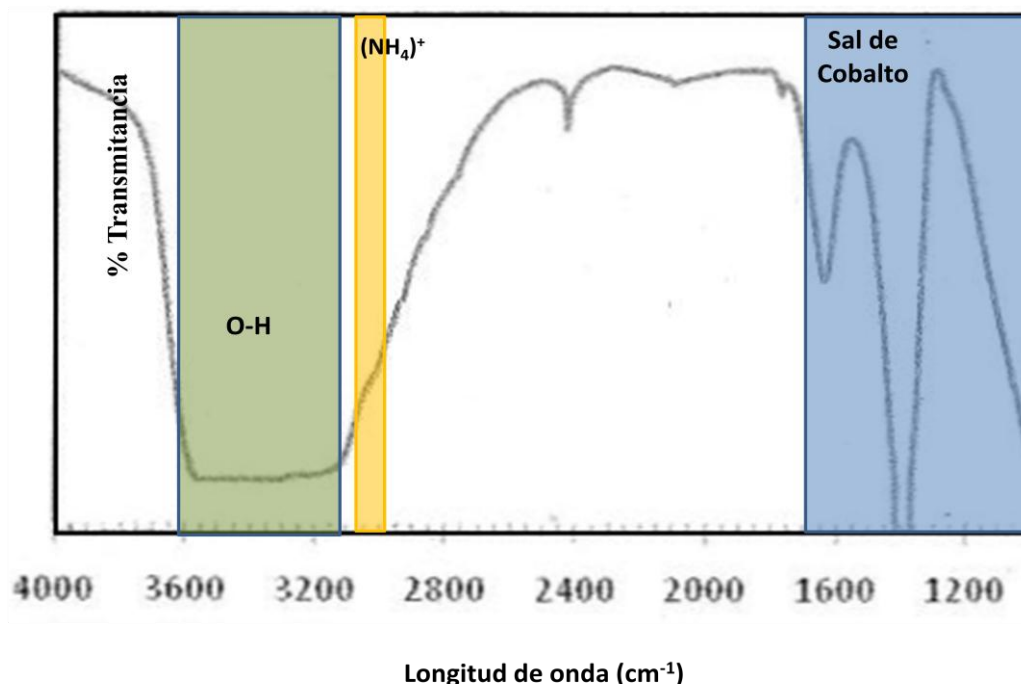


Fig. 9. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor bimetalico de cobalto-vanadio sin complejo ligando (CoV)

Precursores metálicos y bimetalico con hexametilentetramina

Precursor metálico de cobalto con HMTA (P-Co/HMTA): En la Figura 10 que se muestra a continuación se observa el espectro de infrarrojo del precursor de cobalto con la incorporación de la hexametilentetramina, en donde se aprecia las vibraciones del enlace simple C-N entre las bandas 1150 y 1250 cm^{-1} , correspondiente a la amina terciaria que se utiliza como complejo, esta no muestra picos agudos porque no hay enlace N-H en ella. Además en el estudio de este espectro se encuentra las bandas entre 3150 y 3500 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de los enlaces de O-H por la humedad de la muestra.

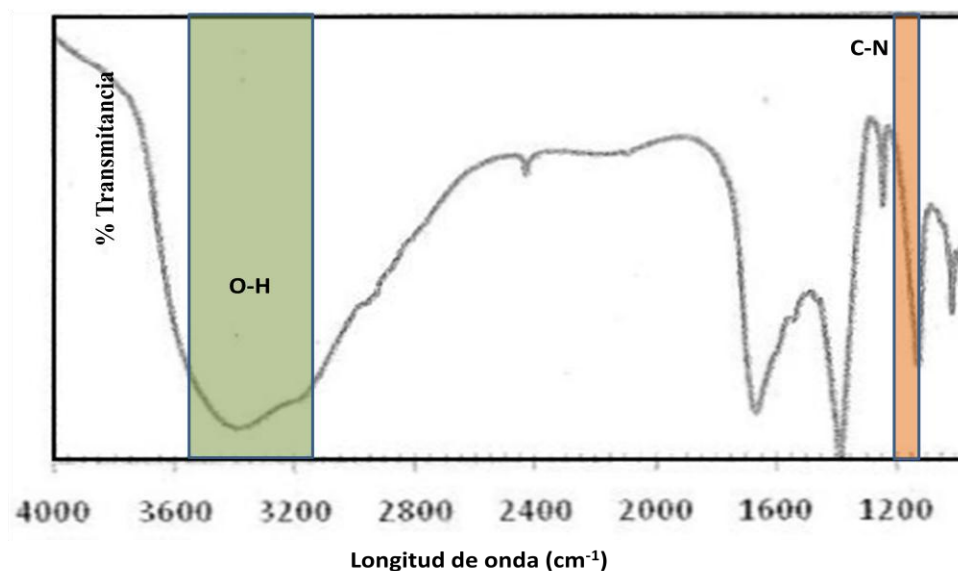


Fig. 10. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor metálico de cobalto con hexametilentetramina (Co/HMTA).

Precursor metálico de vanadio con HMTA (P-V/HMTA): El espectro de la Figura 11, muestra las bandas entre 3100 y 3500 cm^{-1} pertenecientes a las moléculas de agua con los enlaces de O-H y entre las bandas de 1150 y 1250 cm^{-1} se encuentra el enlace C-N perteneciente al compuesto ligando-orgánico. Finalmente se muestra una pequeña banda entre 2990 y 3100 cm^{-1} perteneciente del ion NH_4^+ , el cual corresponde a la sal de metavanadato de amonio.

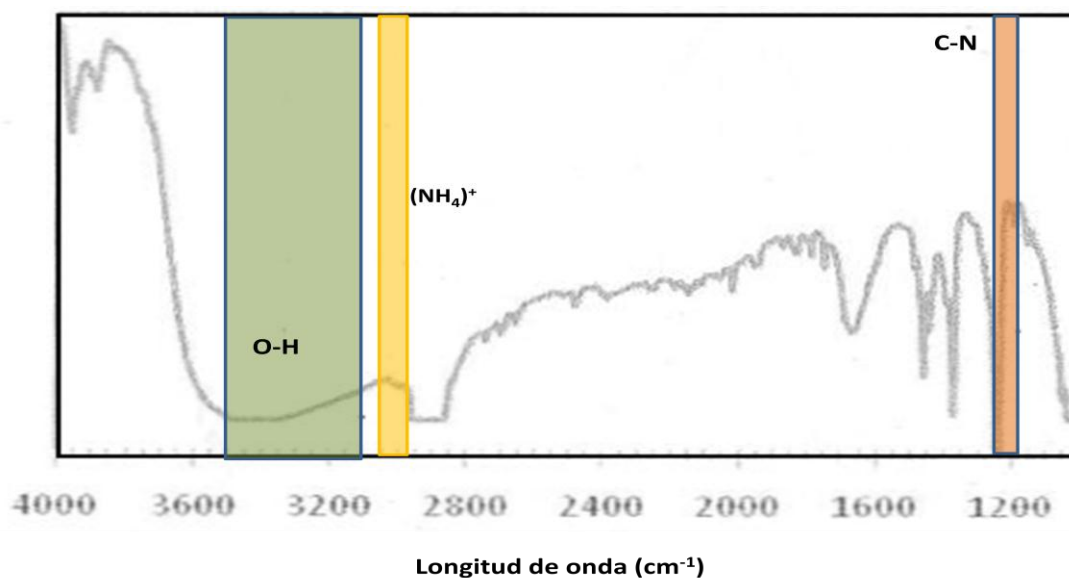


Fig. 11. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor metálico de vanadio con hexametilentetramina (V/HMTA)

Precursor bimetálico de cobalto-vanadio con HMTA (P-CoV/HMTA): A partir del espectro que se muestra a continuación se realiza el análisis de infrarrojo por la transformada de Fourier el cual arroja que, entre las bandas de 1100 y 1200 cm^{-1} se encuentra el enlace de C-N perteneciente al HMTA. Para confirmar que la sal precursora del vanadio está en la muestra, se tiene la banda entre 2850 y 3000 cm^{-1} , donde se observa la presencia del ion de NH_4^+ . Finalmente se encuentra la formación del enlace O-H entre las bandas de 3200 y 3550 cm^{-1} que perteneciente a la humedad de la muestra.

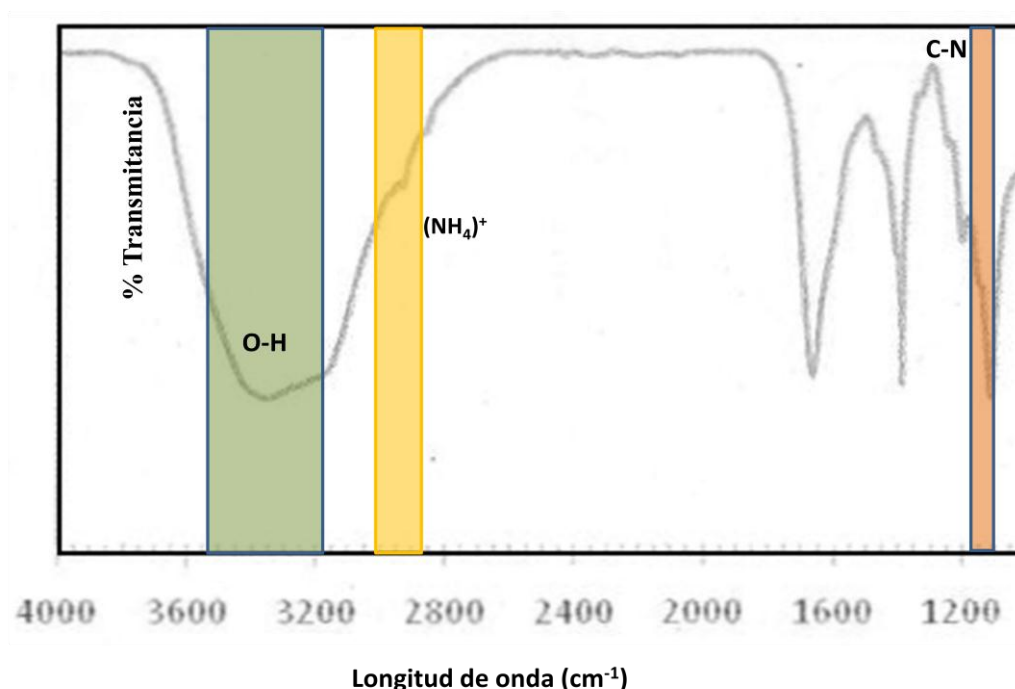


Fig. 12. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor bimetálico de cobalto-vanadio con hexametilentetramina (CoV/HMTA).

Precursores metálicos y bimetálico con urea

Precursor metálico de cobalto con urea (P-Co/Urea): En la Figura 13 se muestra el espectro de infrarrojo perteneciente al precursor metálico de cobalto con urea como complejo ligando-orgánico. En este se puede apreciar la formación de un pico entre la 1600 y 1800 cm^{-1} que representa al enlace C=O

que está contenido en la urea. Igualmente se presenta el enlace O-H del agua contendida en la muestra entre las bandas de 3100 y 3600 cm^{-1} .

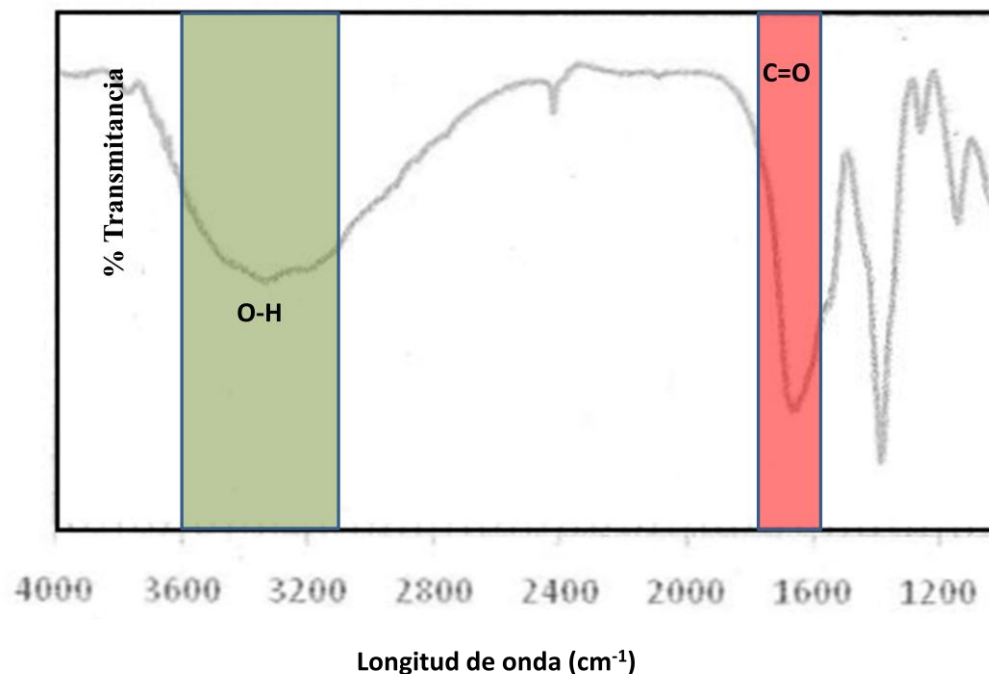


Fig. 13. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor metálico de cobalto con urea (Co/Urea).

Los espectros de infrarrojo de los precursores de vanadio y cobalto-vanadio con urea siguen el mismo patrón que la figura 13. (Ver Apéndice A)

Análisis Termogravimétrico (ATG): Esta prueba se lleva a cabo en pequeñas cantidades de muestra para determinar los cambios de peso en relación a los cambios de temperatura, y así determinar la temperatura óptima para sintetizar los nitruros. Aquí se presentan inicialmente los termogramas de los precursores metálicos y bimetálico sin complejo metal-orgánico y posteriormente se muestran los termogramas de los precursores con el respectivo complejo ligando, ya sea hexametilentetramina o urea.

Precursores metálicos sin complejo orgánico

Precursor metálico de cobalto (P-Co): El análisis termogravimétrico de la Figura 16 corresponde al precursor metálico sin ligando orgánico en atmosfera inerte. Las dos curvas A y B corresponden a la pérdida de masa total con respecto a la temperatura y su derivada, respectivamente.

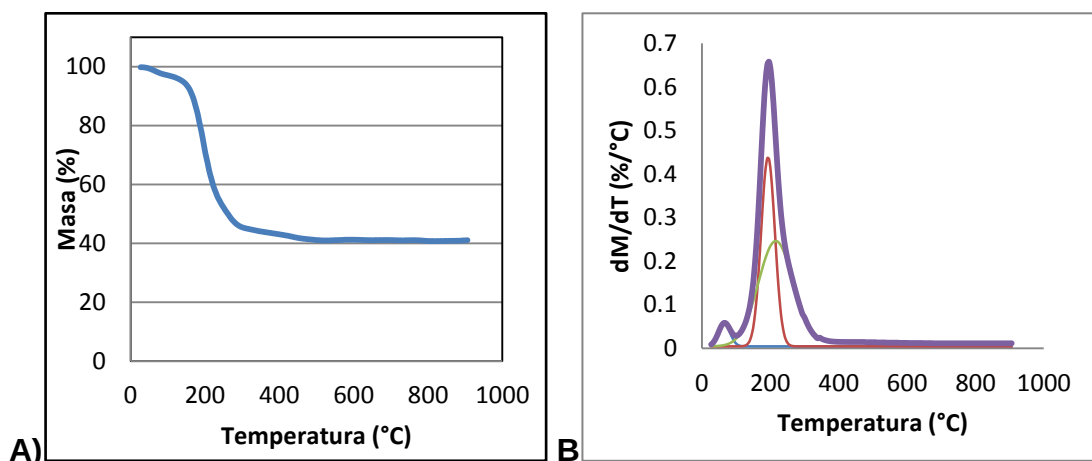


Fig. 14. Termograma de A) precursor metálico (Co) en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.

En la curva A se muestra tres descomposiciones térmicas que representa el 60,5% de masa total pérdida por la muestra, la curva B presenta información difícil de obtener con precisión de la curva A, como lo son los tres picos que corresponden a los tres puntos de inflexión de la Figura de la derecha. El primer pico se debe a la pérdida de humedad contenida en la muestra, la cual se denomina agua no estructural, este cambio ocurre entre los 20°C y 150°C. Le sigue el cambio que va desde los 150°C hasta los 300°C en donde ocurre el desprendimiento de las moléculas de agua estructural remanentes en la sal de cobalto. Por último ocurre una pérdida de 4,6% de masa correspondientes a la descomposición del nitrato de cobalto hasta la formación del óxido del metal.

Según el análisis anterior, la temperatura a la que se da la formación del óxido de cobalto es a 500°C, por lo que a este valor se puede realizar la síntesis para la formación del nitruro de cobalto sin complejo ligando.

Precursor metálico de vanadio (P-V): En la Figura 17 se observa el termograma del precursor metálico de vanadio, en el que se destaca que el compuesto presenta dos descomposiciones térmicas.

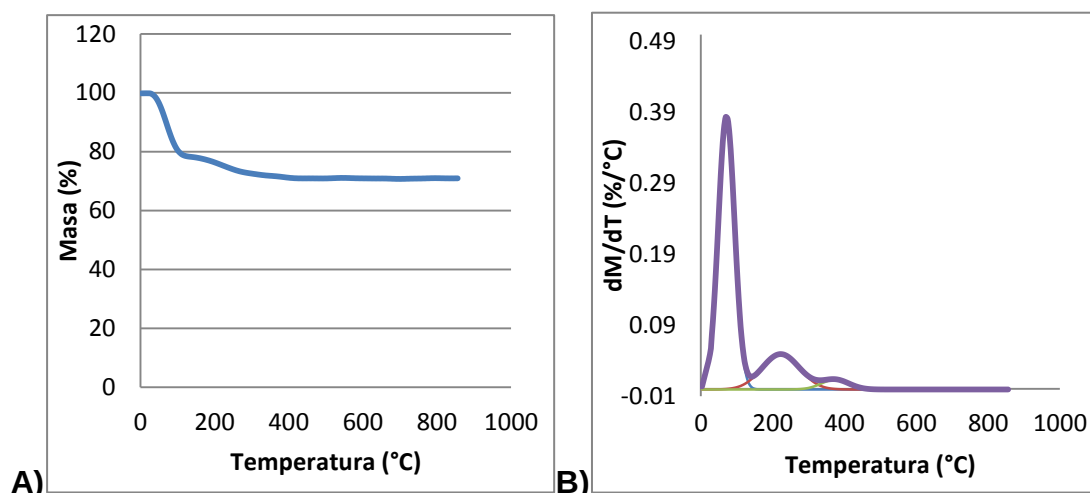


Fig. 15. Termograma de A) precursor bimetálico (V) en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.

El primer cambio ocurre a partir de los 20°C hasta los 150°C en donde la pérdida de humedad de la muestra (agua no estructural) que representa un 20% de masa perdida. Seguido a esto ocurre la pérdida de grupos funcionales como el amonio perteneciente al metavanadato de amonio convirtiéndose en óxido de vanadio (Emily, 2011) además del desprendimiento del agua estructural perteneciente a la sal del metal, ocurriendo en un rango de temperatura que va desde los 150°C hasta los 450°C. Por lo que se considera que la síntesis del nitruro de vanadio se debe realizar en un rango de temperatura de 400 a 500°C para garantizar así la formación del óxido de este metal.

Precursor bimetálico de cobalto-vanadio (P-CoV): El termograma de que se muestra en la Figura 18 corresponde al precursor bimetálico de cobalto-vanadio sin complejo ligando, en una atmosfera inerte de nitrógeno.

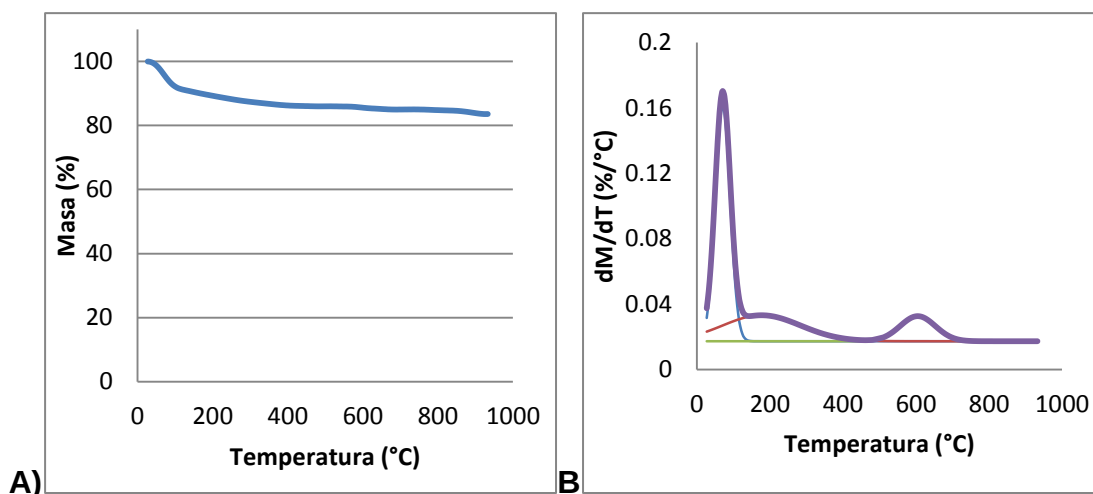


Fig. 16. Termograma de A) precursor bimetálico (CoV) en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.

En el termograma anterior se observan tres descomposiciones térmicas asociados a los tres picos de la Figura de la izquierda. El primer cambio ocurre a partir de los 20°C hasta los 130°C y se debe a la pérdida de humedad en la molécula. En el segundo cambio se observa una pérdida de masa del 7,4% debida a la pérdida de moléculas de agua de hidratación de las sales y de los grupos de amonio pertenecientes a la sal de metavanadato de amonio, en un rango de temperatura que va desde los 130°C hasta los 500°C. Finalmente entre los 500°C y 650°C ocurre la descomposición del nitrato de cobalto para completar así la formación de los óxidos de los metales. Por lo que al trabajar la síntesis del nitrato bimetálico a una temperatura de 700°C se garantizara la formación de los óxidos metálicos.

Precursores metal-orgánicos con HMTA

Precursor metal- orgánico de cobalto con hexametilentetramina (P-Co/HMTA): El termograma de la Figura 18 muestra el perfil de descomposición que se obtuvo del precursor metal-orgánico de cobalto con hexametilentetramina. En este se observa que la muestra sufre tres descomposiciones térmicas.

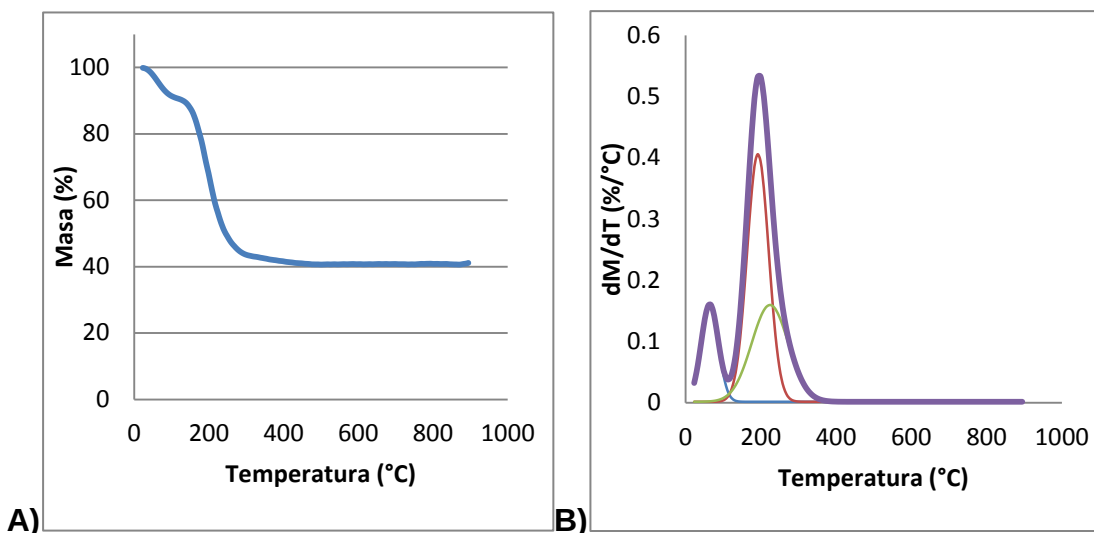


Fig. 17. Termograma de A) precursor metálico de cobalto con HMTA en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.

El primer cambio se percibe a los 30°C hasta los 130°C, este se debe a la descomposición de las moléculas del agua no estructural presentes en la muestra. Luego se observa una gran descomposición que representa una pérdida de masa de 51,9% de la muestra total, la cual es debida a la descomposición térmica del complejo orgánico ligando y a la perdida de agua estructural de la sal de cobalto, este cambio ocurre entre los 130°C y 300°C. Finalmente el desprendimiento de los grupos funcionales presente en el nitrato de cobalto que da lugar al óxido de cobalto ocurre en un rango de temperatura de los 300°C hasta los 500°C. Por lo visto en este caso, la temperatura considerada para la formación del óxido de cobalto sería de 500°C.

Precursor metal- orgánico de vanadio con hexametilentetramina (P-V/HMTA): En la Figura 20-A se perciben dos descomposiciones térmicas del precursor metálico de vanadio con HMTA. El primer cambio ocurre a partir de los 30°C hasta 150°C reflejando una pérdida de masa del 3,5%, que pertenece a la humedad contenida en la misma. En el segundo cambio que abarca desde los 150°C hasta los 400 °C, ocurre una descomposición drástica que correspondiente al 57,6% de la pérdida de masa total de la muestra, esta representa inicialmente el desprendimiento de los grupos funcionales

pertenecientes al complejo orgánico y a las sales metálicas para la formación del óxido de vanadio. Por lo que en este caso se realizara la síntesis del nitruro de vanadio con HMTA a una temperatura de 500°C para garantizar su formación.

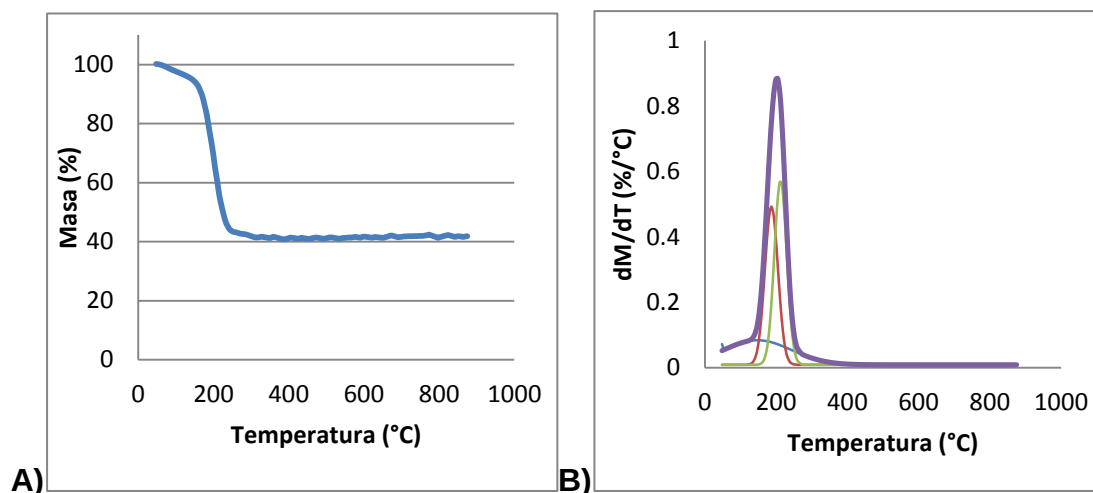


Fig. 18. Termograma de A) precursor metálico de vanadio con HMTA en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.

Precursor metal-orgánico de cobalto-vanadio-hexametilentetramina (P-CoV/HMTA): En el termograma de la Figura 21-A que corresponde al precursor bimetálico con HMTA, se aprecia tres descomposiciones térmicas. Una primera descomposición entre las temperaturas 20°C y 150°C que corresponde con la descomposición de las moléculas de agua (estructural y no estructural) presentes en la muestra, luego la descomposición entre 150°C y 400°C que representan el 14,86% de masa perdida, es debida al desprendimiento de grupos funcionales presentes en el complejo orgánico y a la descomposición de la sal de vanadio para la formación del óxido. Finalmente se observa la descomposición del nitrato de cobalto, para dar lugar al óxido del metal en un cambio de temperatura que ocurre entre los 400°C y 700°C. Por lo que, para este estudio se deduce que la temperatura optima de formación del nitruro bimetálico con HMTA está entre los 600°C y 700°C

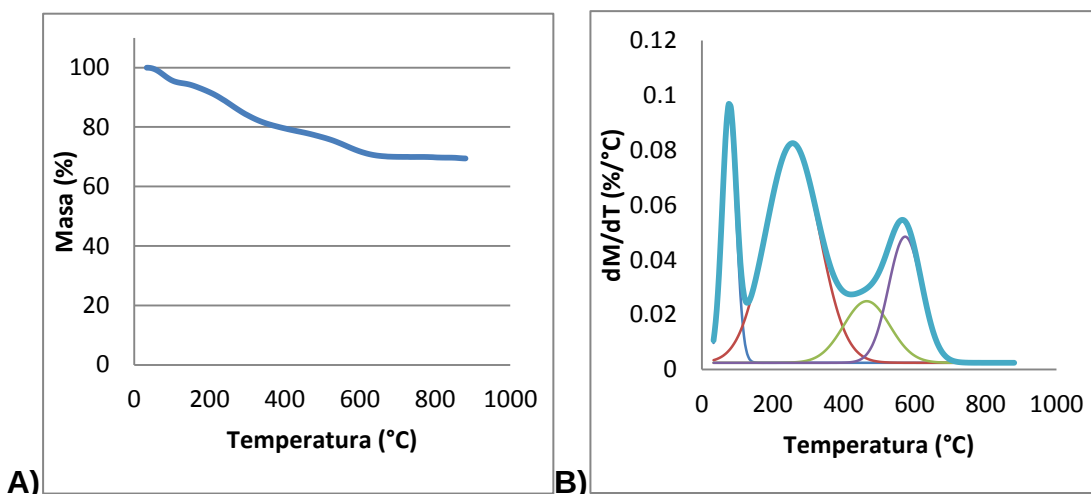


Fig. 19. Termograma de A) precursor metálico de cobalto-vanadio con HMTA en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.

Precursores metal-orgánicos con Urea

Precursor metal- orgánico de cobalto con urea (P-Co/Urea): En la Figura 22 se observa el termograma del precursor metal-orgánico monometálico de cobalto con el complejo de urea, en el que se percibe tres descomposiciones térmicas en el compuesto.

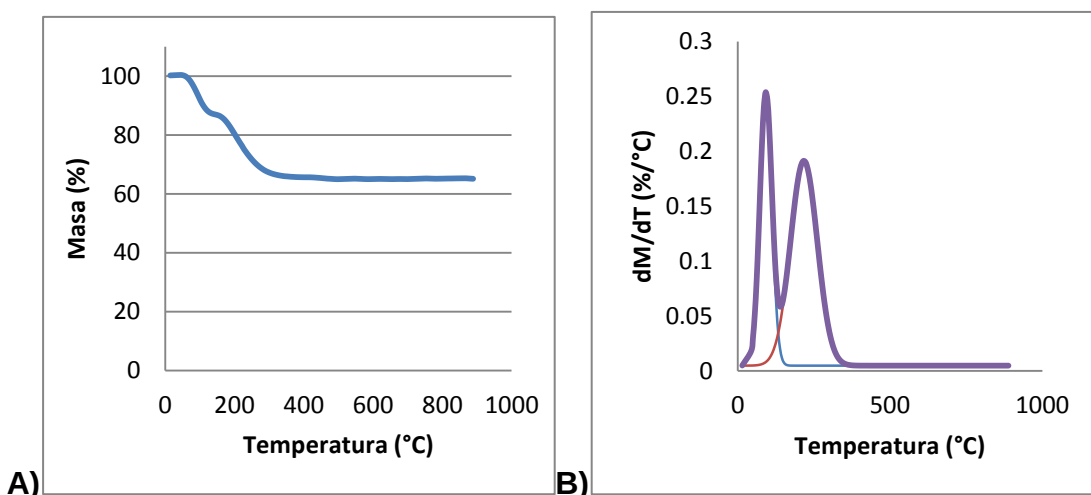


Fig. 20. Termograma de A) precursor metálico de cobalto con urea en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.

En este caso se observa que el primer cambio es a partir de 20°C hasta 120°C que se debe a la descomposición de las moléculas de agua presentes en la

muestra. A partir de los 120°C comienza el desprendimiento de los grupos funcionales pertenecientes al complejo metálico junto con el agua estructural que posee la muestra. El último cambio ocurre entre los 300°C y 500°C que corresponde a la formación del óxido del metal por la descomposición de los grupos funcionales pertenecientes a la sal metálica del cobalto.

A partir del análisis anterior, se tendría que la temperatura para la síntesis del nitruro de cobalto con urea como complejo ligando debería ser de 500°C, sin embargo se realizara a 700°C para así garantizar la formación del nitruro deseado.

Precursor metal- orgánico de vanadio con hexametilentetramina (P-V/Urea): El precursor metal-orgánico monometálico de vanadio con urea fue sometido al análisis termogravimétrico obteniendo como termograma el mostrado en la Figura 23, en el que se observa 3 descomposiciones térmicas.

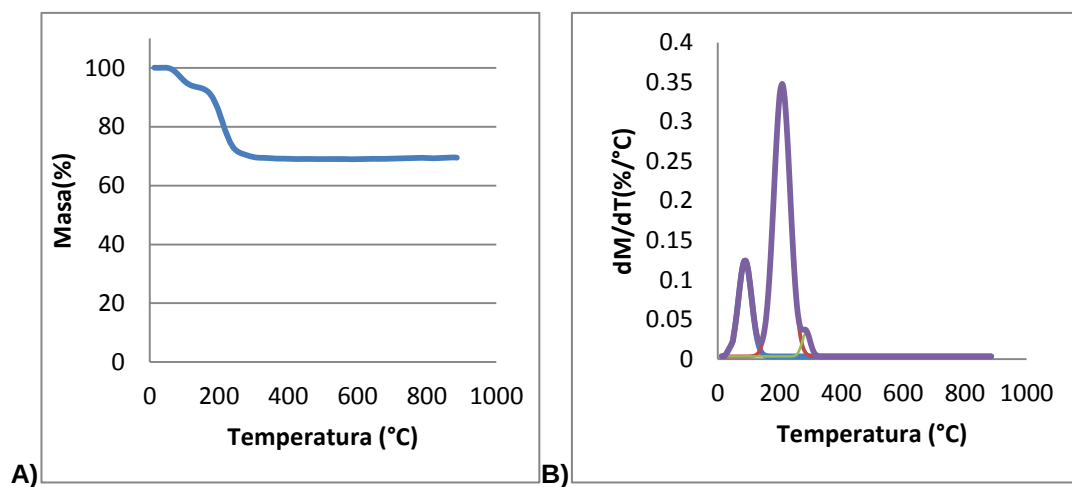


Fig. 21. Termograma de A) precursor metálico de vanadio con urea en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.

La primera descomposición térmica comienza a los 20°C y finaliza a 120°C debido a la descomposición de las moléculas de agua presentes, este desprendimiento corresponde al 6,7% de la muestra inicial. El segundo cambio es debido al desprendimiento de los grupos funcionales pertenecientes a la urea, que representa el mayor desprendimiento de masa de la muestra con un 24,8% en un rango de temperatura que va desde los 120°C hasta los 250°C. Luego ocurre un

pequeño cambio el cual comienza a los 250°C y termina a los 380°C a causa del desprendimiento de los grupos funcionales remanentes hasta la formación del óxido del vanadio que corresponde con el 2,7% de pérdida de masa.

Por el estudio de las Figuras anteriores se tiene que la temperatura optima para la síntesis del nitruro de vanadio es de alrededor de los 400°C

Precursor metal- orgánico de cobalto-vanadio con Urea (P-CoV/Urea):

El análisis termogravimétrico de la Figura 24 corresponde al precursor bimetalico con urea como complejo ligando, en atmosfera inerte con nitro.

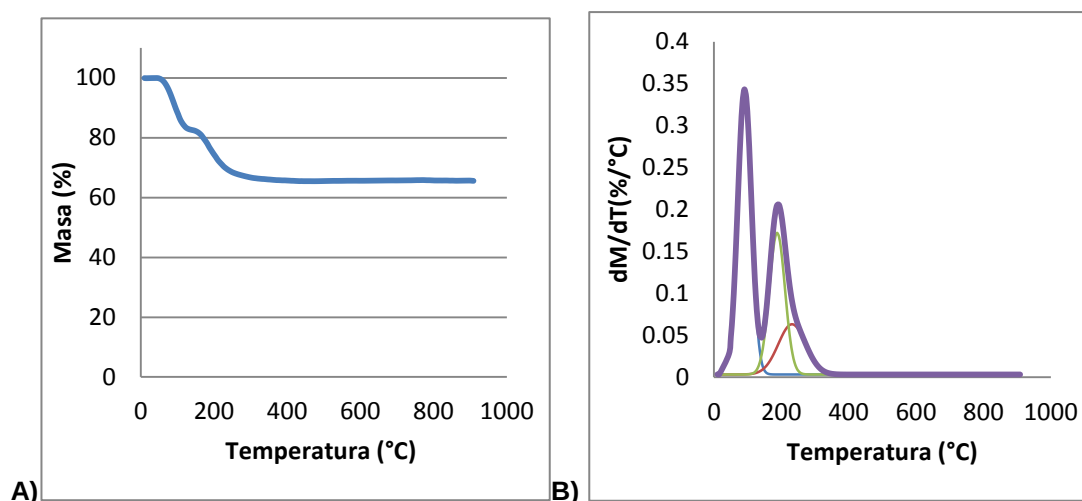


Fig. 22. Termograma de A) precursor bimetalico de cobalto-vanadio con urea en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.

En la Figura anterior de muestran tres descomposiciones térmicas que corresponden a una pérdida de masa total de 35%. Inicialmente se tiene el cambio que va desde los 20°C hasta los 120°C debido a la perdida de agua no estructural de la muestra, posteriormente se encuentra el cambio comprendido entre los 120°C y los 300°C por causa del desprendimiento de los grupos funcionales presentes en la urea junto a la descomposición de el metavanadato de amonio, finalmente entre los 300 y 450°C se obtuvo la descomposición del nitrato de cobalto para la formación del óxido de mismo.

Según el trabajo realizado por **Rico, E (2011)**, se obtiene que la temperatura de descomposición de las sales de vanadio y cobalto se dan a 500 y 700°C respectivamente, lo que al comparar con los resultados de la prueba de caracterización ATG obtenidos en el presente estudio, dan como resultado una disminución aproximada de 150°C para el cobalto, esto es a causa de la diferencia fundamental entre ambos trabajos, la cual es la utilización de alúmina como soporte catalítico. Lo que causa que las sales precursoras de cobalto o vanadio, según sea el caso se distribuyan sobre la superficie del soporte y al proceder a calentar, toda la materia orgánica que se encuentra rodeando al metal se hace más fácil desprenderse por ende baja la temperatura de formación.

Por lo que al utilizar al metal con el soporte de alúmina optimizamos la temperatura de formación del compuesto. Sin embargo se decidió realizar las síntesis de los nitruros de vanadio a 500°C y los nitruros de cobalto y cobalto-vanadio a 700°C, para garantizar la formación de los óxidos metálicos.

4.2. Caracterización de los nitruros sintetizados.

A partir de los precursores, ya caracterizados, se realiza la síntesis de los nitruros metálicos y bimetálicos por el método de reacción a temperatura programada (RTP) mediante la introducción de los gases de amoníaco o nitrógeno al sistema, con el fin de lograr la conversión de los óxidos producidos durante la descomposición de las sales metálicas con y sin complejos orgánicos.

En esta sección los nitruros son caracterizados mediante las técnicas de análisis químico elemental y difracción de rayos X con el fin de identificar los productos sintetizados y así seleccionar los más indicados para el proceso de evaluación catalítica. Por lo que esta etapa está destruida de la siguiente manera.

Nitruros metálico y bimetálicos sin complejo ligando

Nitruro de metálico de cobalto (N-Co): El sólido sintetizado con amoníaco presentó un porcentaje de nitrógeno mayor que el sólido realizado a partir del gas nitrógeno, lo que posiblemente es debido a una formación del nitruro metálico más eficiente adicionalmente se observa por el porcentaje de hidrógeno del sólido no es igual a cero, lo cual se podría deber a cierta cantidad de complejo que podría estar quedando sin reaccionar.

Tabla 4. Composición elemental del precursor de Co con diferentes gases de síntesis.

Compuesto	Gas de Síntesis	Muestra	%N	%C	%H
Co	-	P1	1.464	6.855	4.453
	NH ₃	N1-A	2,078	12,411	1,485
	N ₂	N1-B	1,472	12,823	1,058

En los difractogramas que se muestran en la Figura 25, se observan los patrones correspondientes al precursor de cobalto sin complejo orgánico ligando (P), con las respectivas síntesis realizadas del precursor bimetálico, utilizando como gases de síntesis el amoníaco (A) o nitrógeno (B). A partir de esto se obtuvo que en la muestra del sólido precursor, se encontró el posible patrón correspondiente con al nitrato de cobalto, (sal que es utilizada para la preparación del mismo), el cual fue identificado por comparación de la base de datos bajo el PDF N°190356.

Por otra parte se encuentra el difractograma de la muestra A en donde se localiza los patrones correspondientes al nitruro y al óxido de cobalto, identificados bajos los números PDF N°721368 y PDF N° 781970, en cambio para la muestra B solo se encuentra el patrón del mismo óxido de cobalto. Estos resultados corroboran lo reportado para el análisis elemental, en el cual los valores de nitrógeno para el sólido B (N₂) es inferior al del sólido A (NH₃) indicando una cantidad más pequeña de la fase nitrurada de cobalto.

Es importante resaltar la similitud entre los tres sólidos, en el cual está presente el predominio de la alúmina, utilizada como soporte (ver apéndice A)

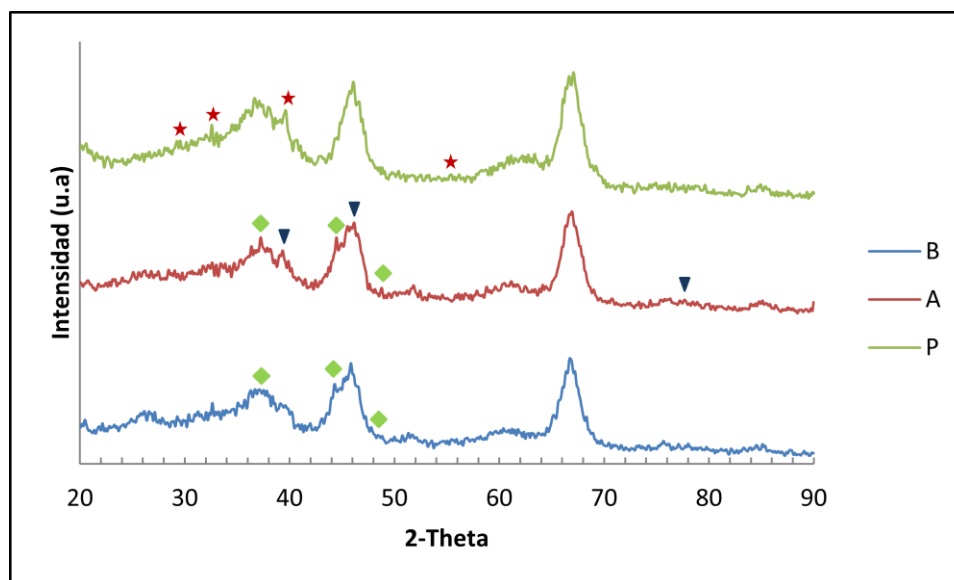


Fig. 23. Difractograma del precursor y los nitruros de cobalto sin complejo orgánico.

(★) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, (▼) Co_2N , (◆) Co_3O_4 .

Nitruro de metálico de vanadio (N-V)

Con el uso de nitrógeno como gas de síntesis se observa que los porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrógeno disminuyeron después de la síntesis al compararlo con los valores del precursor, lo que significa que el nitrógeno no es favorable para la formación de nitruros u otro compuesto. Sin embargo al usar amoníaco para síntesis se observa que el porcentaje de nitrógeno aumenta ligeramente con respecto al precursor mientras el porcentaje de carbono e hidrógeno disminuyen, lo que podría indicar la formación de un nitruro, sin embargo al igual que en el caso donde se utilizó N_2 con gas de síntesis los porcentajes indican que podría prevalecer la formación del óxido de vanadio

Tabla 5. Composición elemental del precursor de V con diferentes gases de síntesis.

Compuesto	Gas de Síntesis	Muestra	%N	%C	%H
V	-	P2	0.262	0.117	1.112
	NH ₃	N2-A	0,559	0,022	0,868
	N ₂	N2-B	0,012	0,115	0,810

En la Figura que se muestra a continuación se muestra que para el difractograma A, como en el B, no se observan patrones intensos que permitan corroborar lo reportado en el análisis químico, esto debido a que los valores de ángulo 2θ correspondiente al nitruro de vanadio estaría enmascarado por las señales correspondientes a la alúmina.

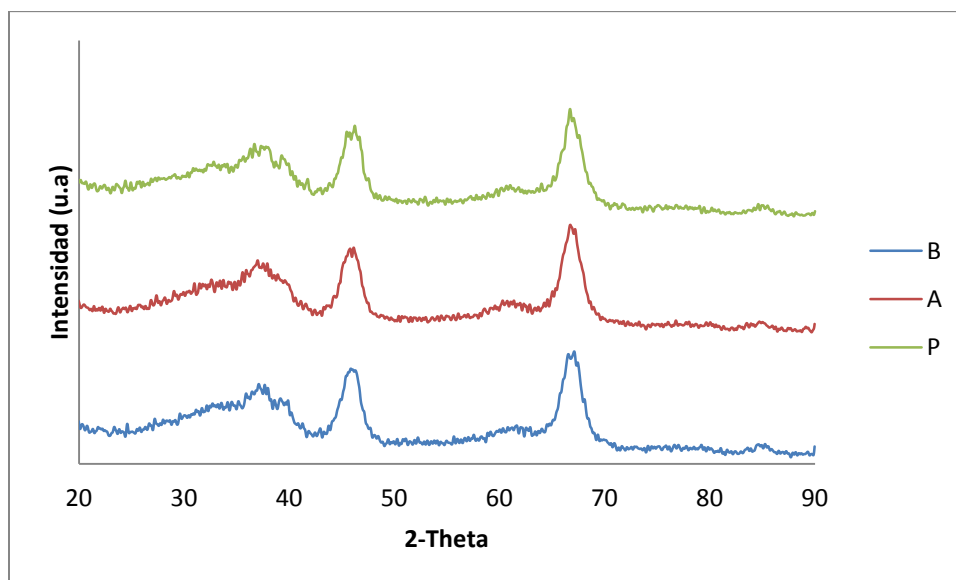


Fig. 24. Difractograma del precursor y los nitruros de vanadio sin complejo orgánico.

Nitruro de bimetálico de cobalto-vanadio (N-CoV): En la Tabla 6 se muestra la composición elemental del precursor de cobalto-vanadio sin ligando orgánico, en donde se obtiene que el sólido sintetizado con nitrógeno, proporcione un porcentaje de nitrógeno en la muestra, de cero el cual indica que este gas de síntesis no es indicado para la formación de nitruros. Por otro lado se tiene que el sólido sintetizado con amoníaco registro un pequeño porcentaje de nitrógeno y

carbono, sin agotarse por completo el hidrógeno, por lo que se puede decir que la muestra no reaccionó por completo en la síntesis.

Tabla 6. Composición elemental del precursor de CoV con diferentes gases de síntesis.

Compuesto	Gas de Síntesis	Muestra	%N	%C	%H
CoV	-	P3	1.426	0.129	1.903
	NH ₃	N3-A	0,016	0,027	0,636
	N ₂	N3-B	0,000	0,033	0,553

En el difractograma que se muestra a continuación observan los patrones correspondientes al precursor de cobalto vanadio sin ligando orgánico, con las respectivas síntesis realizadas del precursor bimetalico, utilizando como gases de síntesis el nitrógeno o amoniaco.

Analizando el difractograma se tiene que en todos los casos, los patrones obtenidos no se observan las señales características de las posibles fases formadas, por lo que basados en el análisis elemental estarían prevalenciando la formación de los óxidos metálicos y cuyo tamaño de partícula estaría por debajo del límite de detección de la técnica.

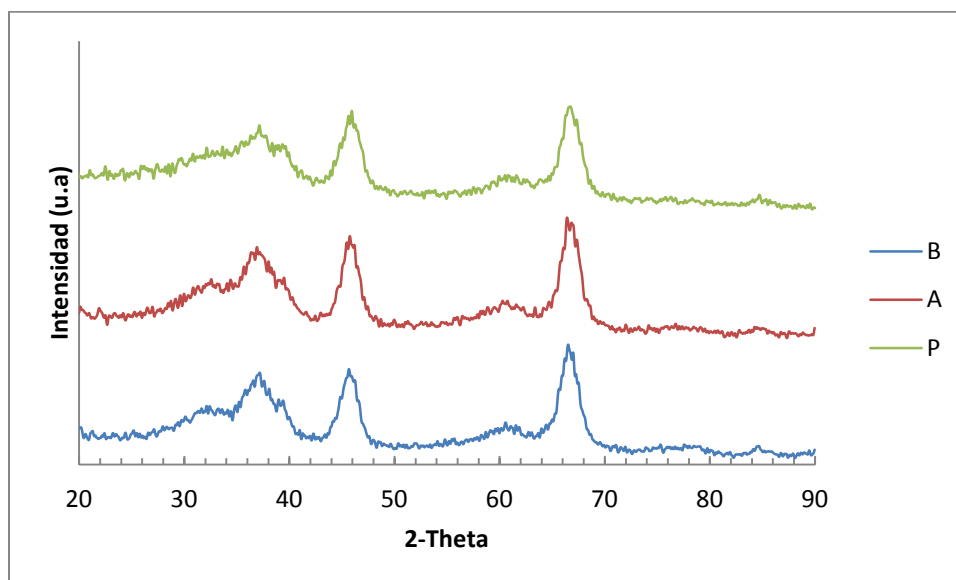


Fig. 25. Difractograma del precursor y los nitruros de cobalto-vanadio sin complejo orgánico

Nitruros metálico y bimetálicos con hexametilentetramina

Nitruro de metálico de cobalto con HMTA (N-Co/HMTA): Del estudio de la Tabla 7 se tiene que al comparar los resultados obtenidos con los diferentes gases de síntesis, el amoníaco es favorable para la posible formación de nitruros ya que con este se obtiene el mayor porcentaje de nitrógeno, mientras que con el uso de nitrógeno como gas de síntesis se favoreció el aumento del porcentaje de carbono, por lo que se puede inferir que la disminución del hidrógeno con este gas de síntesis fue para favorecer la posible formación de carburos, óxidos o sulfuros.

Tabla 7. Composición elemental del precursor de Co/HMTA con diferentes gases de síntesis.

Compuesto	Gas de Síntesis	Muestra	%N	%C	%H
Co/HMTA	-	P4	19.103	24.079	4.553
	NH ₃	N4-A	1,811	5,673	1,340
	N ₂	N4-B	1,307	11,084	0,867

En el difractograma del precursor se observan intensos picos cristalinos, pertenecientes al complejo orgánico HMTA (PDF N°391843). Para los sólidos obtenidos por la síntesis con el gas de amoníaco (A) y nitrógeno (B), los patrones de difracción indican poco grado de cristalinidad, adicionalmente no se observan las señales intensas de la alúmina, En lo referente a las señales de las fases tipo nitruros, carburos y óxidos, no aparecen con la intensidad adecuada para ser asignadas según la base de datos de referencia. Sin embargo tomando en cuenta los resultados de análisis químico, los porcentajes de carbono y nitrógeno podrían indicar la presencia de estas fases, se podría concluir que la ausencia de señales en el DRX se debe a fases amorfas o muy pequeñas (menores a 4nm) para ser detectadas por el equipo.

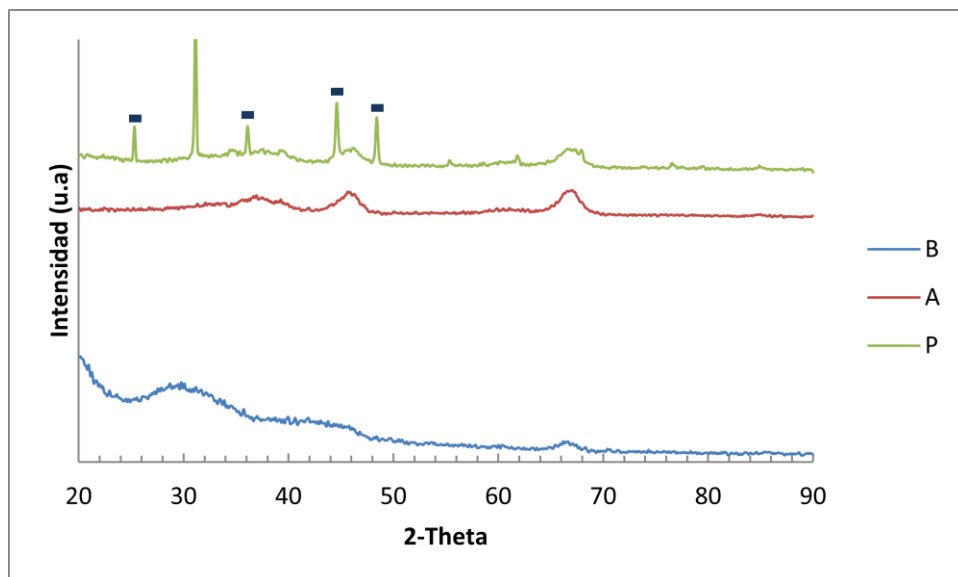


Fig. 26. Difractograma del precursor y los nitruros de cobalto con HMTA.
(■) HMTA.

Nitruro de metálico de vanadio con HMTA (N-V/HMTA): La composición química elemental del precursor de la sal de vanadio con HMTA se muestra en la Tabla 8. obteniendo que con ambos gases de síntesis el porcentaje de nitrógeno es alto, sin embargo con el amoniaco se tiene una proporción mayor, lo que podría referirse a la formación del nitruro deseado.

Tabla 8. Composición elemental del precursor de V/HMTA con diferentes gases de síntesis.

Compuesto	Gas de Síntesis	Muestra	%N	%C	%H
V/HMTA	-	P5	20.721	27.338	5.406
	NH ₃	N5-A	4,646	9,000	1,020
	N ₂	N5-B	3,681	7,545	0,745

En el difractograma del precursor se encontró el patrón del hexametilentetramina, el cual fue las cuales fueron utilizado para la preparación del precursor, es claramente visible que los sólidos sinterizados pierden la cristalinidad correspondiente del HMTA para finalmente obtener sólidos amorfos

que siguen el patrón físico general de la alúmina. Además, presentan patrones que podrían corresponder al nitruro de vanadio en ambos sólidos sintetizados.

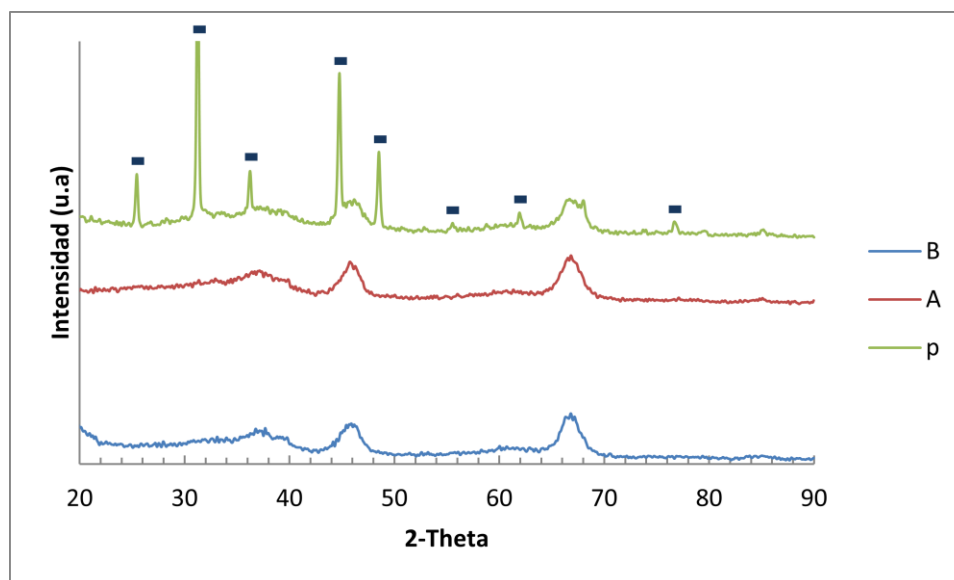


Fig. 27. Difractograma del precursor y los nitruros de vanadio con HMTA.
(■) HMTA

Nitruro de bimetalico de cobalto-vanadio con HMTA (N-CoV/HMTA): En la Tabla 9 se muestra la composición química elemental del precursor de cobalto-vanadio con hexametilentetramina, en donde la síntesis realizada con el amoniaco muestra el mayor y menor porcentaje de nitrógeno e hidrógeno respectivamente, comparado con el sólido obtenido con el gas de nitrógeno, lo que puede deberse a una posible formación de nitruros en el sólido N6-A. Es por esto que se puede concluir que el gas de síntesis recomendado para la formación de nitruros es el NH_3 .

Tabla 9. Composición elemental del precursor de CoV/HMTA con diferentes gases de síntesis.

Compuesto	Gas de Síntesis	Muestra	%N	%C	%H
CoV/HMTA	-	P6	7.176	10.539	1.604
	NH_3	N6-A	0,402	0,516	0,683
	N_2	N6-B	0,358	3,502	0,735

En los siguientes difractogramas se presenta inicialmente el correspondiente al precursor de cobalto-vanadio con HMTA, en donde no se observa la presenta los grandes picos cristalinos del HMTA que se mostraron en las dos imágenes

anteriores, lo que podría deberse a la pérdida de la cristalinidad del complejo CoV-HMTA en comparación con los precursores anteriores. Sin embargo los difractogramas de las muestra sintetizadas presentan el patrón general del soporte, como se ha presenciado en todas las muestras anteriores.

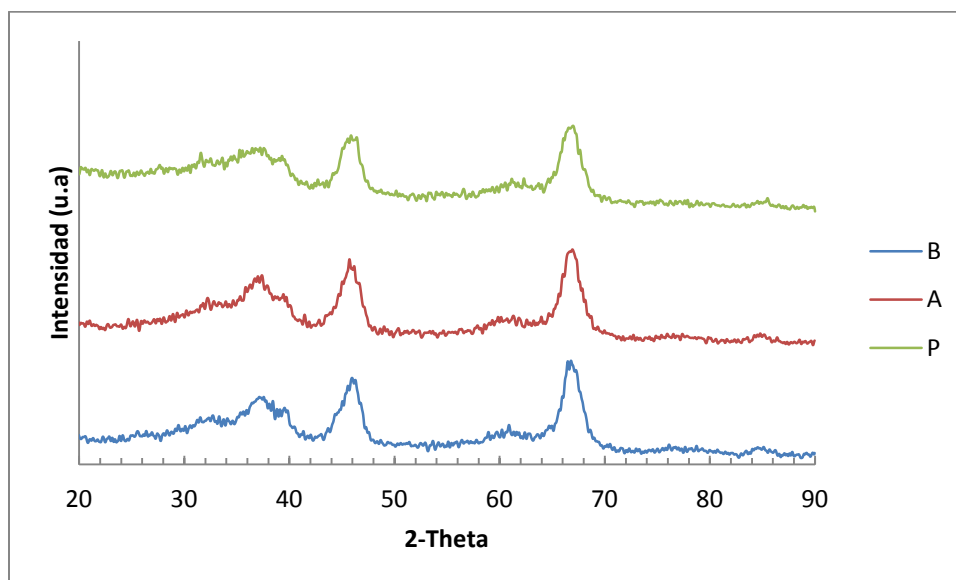


Fig. 28. Difractograma del precursor y los nitruros de cobalto-vanadio con HMTA.

Nitruros metálico y bimetálicos con Urea

Nitruro de metálico de cobalto con Urea (N-Co/Urea):

Comparando los sólidos trabajados con nitrógeno y amoníaco, se tiene que con N_2 hay un porcentaje mayor de carbono, lo que puede deberse a una posible formación de carburos u óxidos, además para ambos gases de síntesis el porcentaje de hidrógeno es diferente de cero por lo que la muestra no reacciona por completo. Igualmente se tiene que el mayor porcentaje de nitrógeno se obtiene mediante el uso de amoníaco.

Tabla 10. Composición elemental del precursor de Co/Urea con diferentes gases de síntesis.

Compuesto	Gas de Síntesis	Muestra	%N	%C	%H
Co/Urea	-	P7	7.823	2.996	2.396
	NH_3	N7-A	0,303	0,102	0,709
	N_2	N7-B	0,051	0,260	0,605

Los difractogramas a continuación muestran la similitud entre los tres sólidos en el cual se puede destacar el predominio de la alúmina, por lo que no se puede evidenciar la presencia de fases nitruradas y/o oxidadas formadas en el proceso de nitruración.

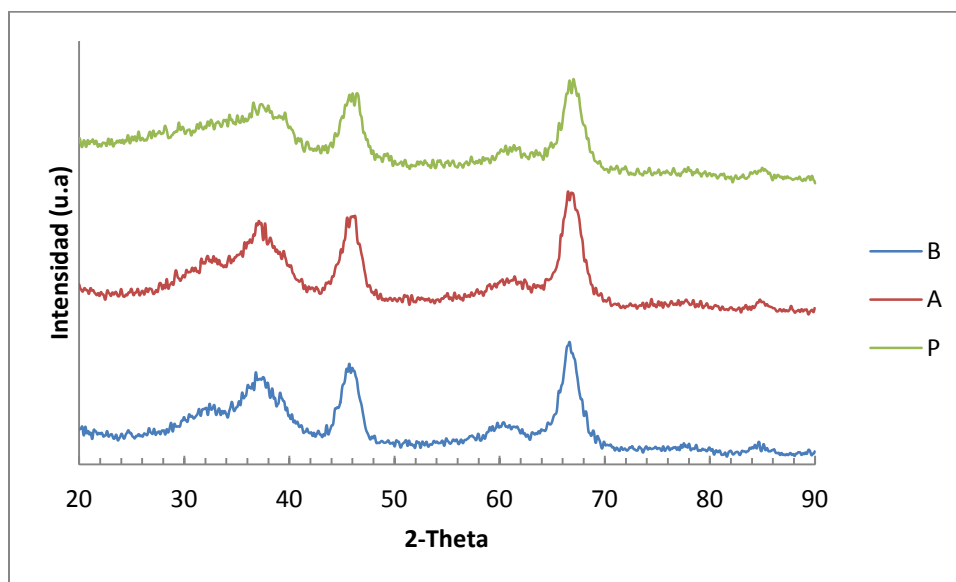


Fig. 29. Difractograma del precursor y los nitruros de cobalto con Urea

Nitruro de metálico de vanadio con Urea (N-V/Urea): El sólido sintetizado a partir del gas de síntesis de amoníaco presento mayor porcentaje de nitrógeno conjuntos con los menores porcentajes de carbono e hidrógeno al comparar con solido obtenido con el nitrógeno como gas de síntesis, sin embargo, estos valores son muy pequeños para indicar la formación de las fases carburadas o nitruradas de vanadio.

Tabla 11. Composición elemental del precursor de V/Urea con diferentes gases de síntesis.

Compuesto	Gas de Síntesis	Muestra	%N	%C	%H
V/Urea	-	P8	10.859	4.752	2.351
	NH ₃	N8-A	0,521	0,141	0,562
	N ₂	N8-B	0,140	0,153	0,653

Los patrones de difracción de ambos sólidos sintetizados no muestran la formación de nitruros y carburos del metal, al igual que en los casos anteriores,

las señales obtenidas no son concluyentes para identificar las posibles fases formadas.

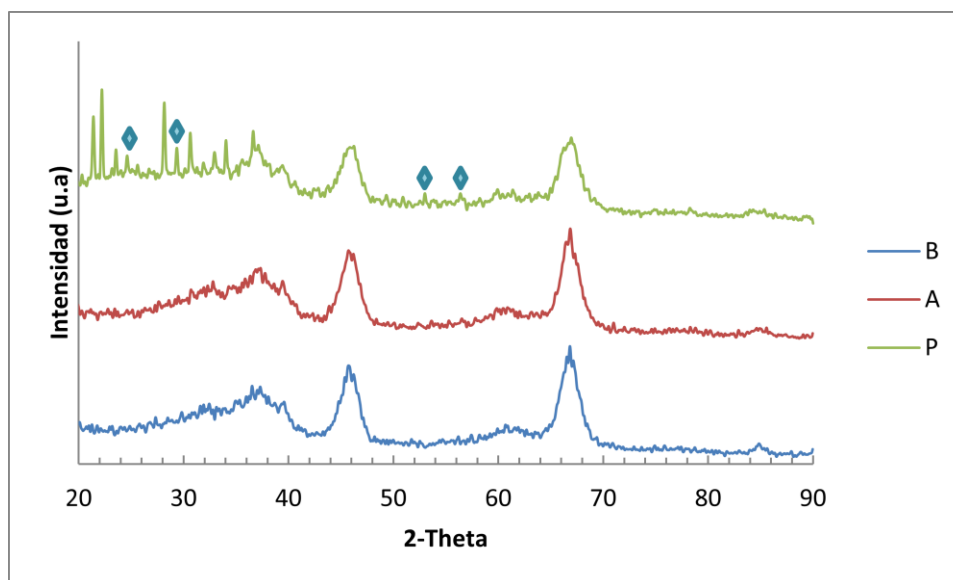


Fig. 30. Difractograma del precursor y los nitruros de vanadio con Urea

(♦) Urea

Nitruro de bimetalico de cobalto-vanadio con Urea (N-CoV/Urea): En la Tabla 12 se observa la composición química elemental del precursor bimetalico de cobalto-vanadio con urea, en donde al analizar las composiciones del sólido, los porcentajes de nitrógeno y carbono son muy pequeños para garantizar la formación de nitruros y/o carburos a partir de este complejo.

Tabla 12. Composición elemental del precursor de CoV/Urea con diferentes gases de síntesis.

Compuesto	Gas de Síntesis	Muestra	%N	%C	%H
CoV/Urea	-	P9	7.052	2.621	2.682
	NH ₃	N9-A	0,467	0,062	0,341
	N ₂	N9-B	0,000	0,114	0,545

En la siguiente imagen se comprueba una vez más que las señales obtenidas en los difractogramas no son concluyentes para identificar las posibles fases formadas.

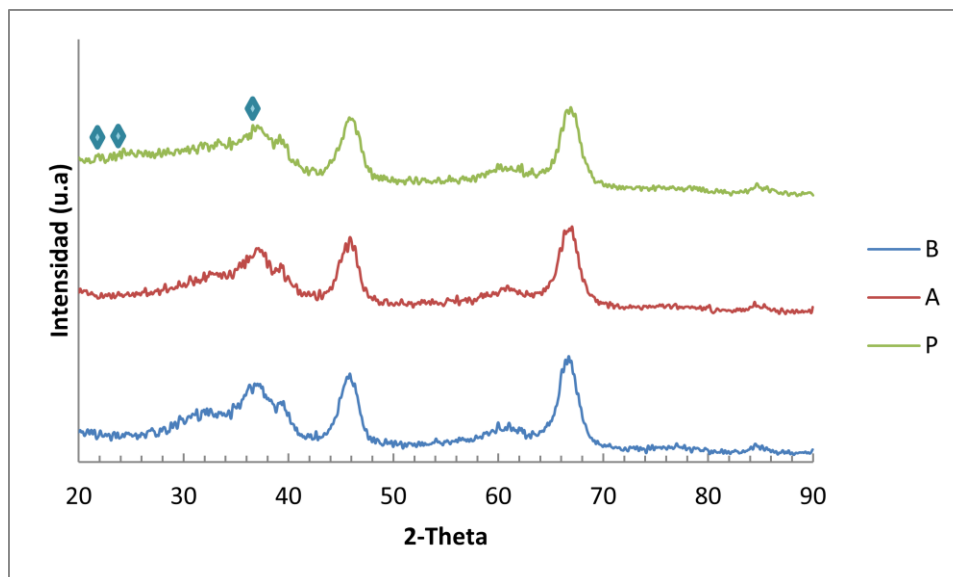


Fig. 31. Difractograma del precursor y los nitruros de vanadio con Urea
 (♦) Urea.

Como se observo en todos los difractogramas antes mostrados el patrón principal fue el relacionado con el soporte alúmina con presencia de muy pequeños picos que no representan una guía para la ubicación de patrones relacionados son sales precursoras, complejos orgánicos, nitruros, carburos u otros, pero esta no es una fuente de confirmación exacta, por lo que se puede afirmar que para sólidos soportados en alúmina este método no es totalmente eficiente.

4.3. Evaluación catalítica en hidrodesulfuración de tiofeno

En esta sección se muestra la evaluación catalítica de los nitruros antes estudiados, mediante la medición de conversión en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno durante 120 minutos, así como la comparación de los efectos sin y con pre-tratamientos, realizados a los nitruros antes de dicha reacción, entre los cuales se encuentra, la pre-sulfuración con disulfuro de carbono (CS_2), la reducción con una corriente de hidrógeno (H_2),

Nitruros sin complejo ligando:

Para estos sólidos se seleccionó los sintetizados con un flujo de amoniaco, ya que fueron los que presentaron mayor porcentaje de nitrógeno en su composición química indicando la posible formación de fases nitruradas.

En la Figura 34 se reporta las conversiones en la reacción de hidrodeshulfuración de tiofeno para estos catalizadores tratados con pre-sulfuración, en donde se obtuvo que el catalizar de cobalto, presenta una conversión inicial de 16% la cual va disminuyendo progresivamente con el tiempo. Adicionalmente se observa que el catalizador de vanadio que comienza con 7% de conversión, la cual es la menor entre los tres sólidos comparando, pero este se mantiene aproximadamente constante durante todo el periodo de prueba lo cual indica la estabilidad de la fase activa.

Por último, para el sólido bimetalico (CoV) se puede apreciar que la conversión inicia con 17% y luego aumenta progresivamente hasta llegar a la conversión máxima de 35% donde permanece constante durante los 120 min de análisis. Con lo antes expuesto se puede concluir que el nitruro de CoV presenta mejores propiedades catalíticas lo que lo hace un catalizador eficiente para esta reacción; lo cual pueden ser debido a la combinación de la presencia de fases de nitruros de cobalto y vanadio presentes en este nitruro.

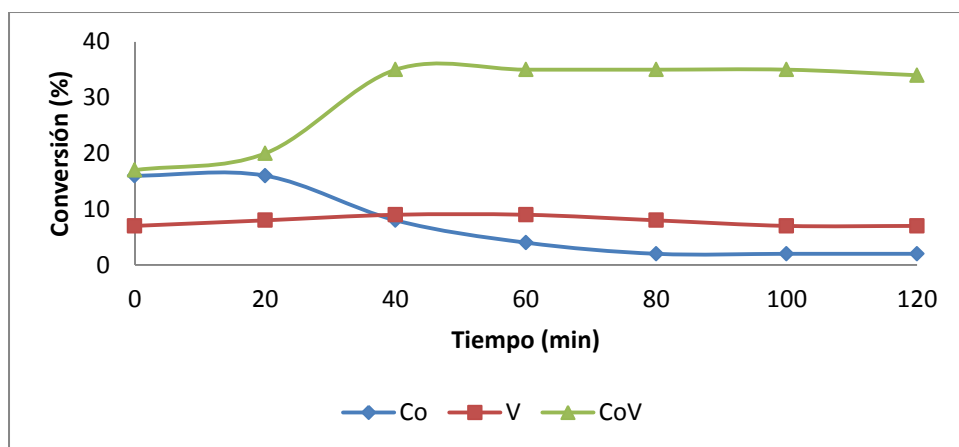


Fig. 32. Conversión de tiofeno en función del tiempo de los nitruros sin complejo orgánico ligando bajo el efecto de la pre-sulfuración.

Nitruros con HMTA

Nitruro metálico de cobalto con HMTA:

En el siguiente grafico se observa la diferencia en el porcentaje de conversión del tiofeno utilizando los diferentes pre-tratamientos, siendo el sólido con disulfuro de carbono el que presentó la mayor conversión, llegando hasta un 29%, la cual va disminuyendo progresivamente con el tiempo debido a que la pre-sulfuración forma sitios activos de cargas anónicas las cuales son responsables de la conversión del tiofeno Rico, E, (2011).

Para el sólido que se realiza la reducción ocurre que a pesar que este proporciona la mayor conversión inicial esta va disminuyendo en el tiempo hasta llegar a los 100 min de reacción donde se desactiva por completo. Luego el sólido sin pre-tratamiento no muestra actividad aparente sino después de un tiempo de reacción, esta actividad es momentánea y posiblemente es debido a que el tiofeno sulfura la superficie del sólido creando sitios activos que posteriormente se desactivan.

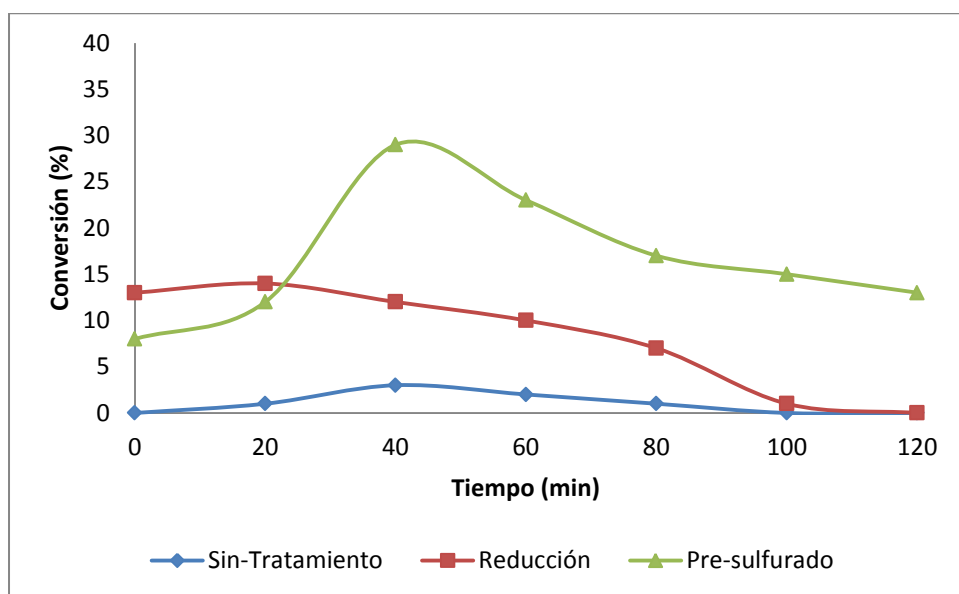


Fig. 33. Conversión de tiofeno en función del tiempo del nitruro de cobalto con HMTA bajo el efecto del pre-tratamiento.

Nitruro metálico de vanadio con HMTA:

La siguiente evaluación catalítica muestra que la mayor conversión alcanzada es del 5% que corresponde al pre-tratamiento con disulfuro de carbono, esta conversión se asemeja a la obtenida con el sólido de vanadio sin ligando orgánico. Además se observa pequeñas conversiones iniciales que disminuyen a partir de 80 min de reacción hasta desactivarse completamente, correspondientes a la reducción con hidrógeno y a la evaluación catalítica sin-tratamiento.

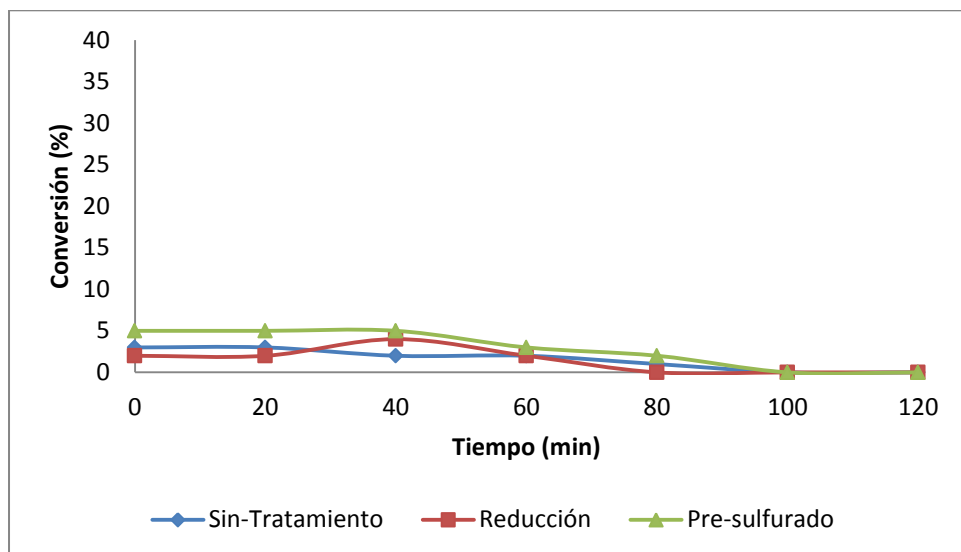


Fig. 34. Conversión de tiofeno en función del tiempo del nitruro de vanadio con HMTA bajo el efecto del pre-tratamiento.

Nitruro bimetálico de cobalto-vanadio con HMTA:

La evaluación catalítica de este nitruro posee gran semejanza con el sólido de cobalto sin ligando orgánico, esto puede deberse a que las fases podrían ser nitruros de este metal. La diferencia notable se aprecia en la estabilidad de los nitruros estudiados, donde el nitruro metálico se desactiva por completo a los 80 min de llevarse a cabo la reacción, por su parte el bimetálico aporta 20 min mas de reacción antes de desactivarse por completo, por lo que este sólido de cobalto-vanadio con hexametilentetramina es más estable en el tiempo.

Por su parte el pre-tratamiento con reducción y el realizado sin-tratamiento no arroja conversión en el tiempo en el que se llevo a cabo la reacción.

Nitruros con Urea

Nitruro metálico de cobalto con Urea:

La evaluación catalítica observada en la siguiente Figura corresponde al nitruro sintetizado con amoniaco ya que fue el que presentó mayor porcentaje de nitrógeno y en donde se encontraron fases de nitruros y óxido del metal presentes. En este se muestra que a pesar que la máxima conversión obtenida es de 9%, correspondiente a la pre-sulfuración se tiene que esta permanece constante durante todo el tiempo de estudio, por lo que se puede afirmar que el nitruro es estable en el tiempo.

En el sólido que se realiza la reducción se evalúa la actividad catalítica del nitruro reportando una conversión baja que va disminuyendo en el tiempo. El nitruro realizado sin-tratamiento no presenta conversión inicialmente sino después de 20 min de haber comenzado el paso de flujo de tiofeno, en donde comienza a mostrar una pequeña actividad de forma momentánea, lo cual puede deberse a que este nitruro de sulfuro con la corriente de tiofeno creando sitios activos en la superficie del sólido.

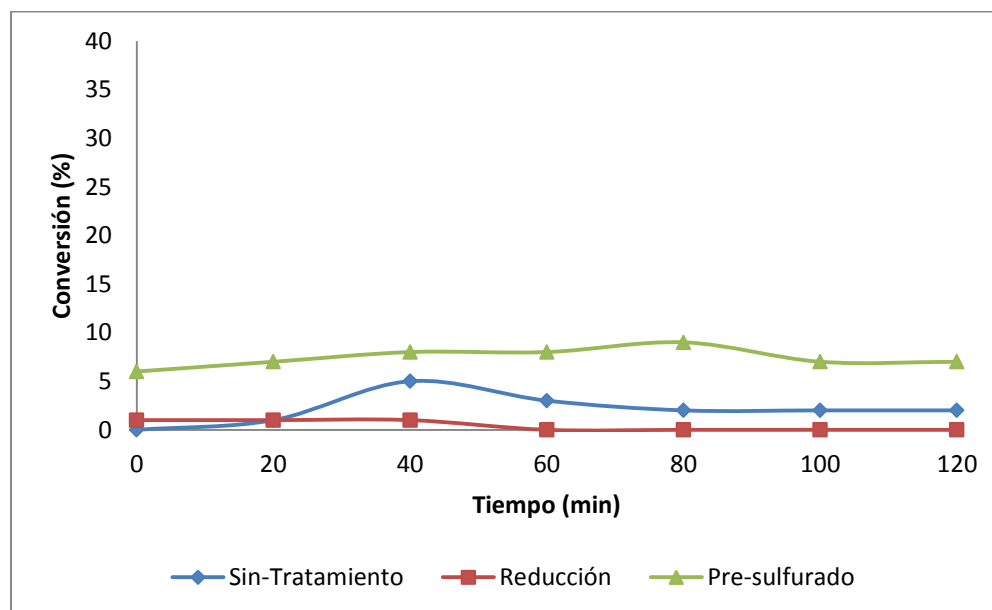


Fig. 35. Conversión de tiofeno en función del tiempo del nitruro de cobalto con urea bajo el efecto del pre-tratamiento.

Nitruro metálico de vanadio con Urea: el nitruro seleccionado para la evaluación catalítica es el sintetizado con amoniaco, ya que este es nuevamente el que presenta mayor cantidad de nitrógeno en su composición elemental, además de encontrarse la posible formación de fases de nitruros del metal. La evaluación catalítica arroja que el nitruro con el pre-tratamiento de disulfuro de carbono obtiene la mayor conversión. Al realizarse una comparación de las conversiones obtenidas entre los nitruros de vanadio con HMTA, sin complejo orgánico y con urea, se aprecia que esta última es mucho mayor, por lo que puede atribuirse a la presencia del carburo del metal en el sólido.

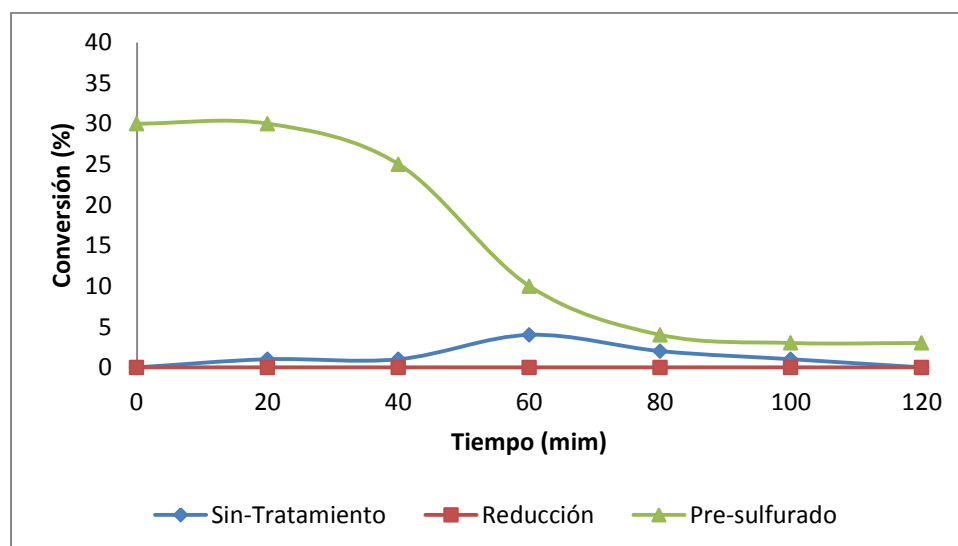


Fig. 36. Conversión de tiofeno en función del tiempo del nitruro de vanadio con urea bajo el efecto del pre-tratamiento.

Nitruro bimetalico de cobalto-vanadio con Urea:

Se obtiene la evaluación catalítica del nitruro bimetalico con urea que se muestra en la Figura 39, en donde el nitruro evaluado con la pre-sulfuración presenta una conversión relativamente constante durante todo el tiempo de reacción. Mientras que el sólido sin-tratamiento presenta en líneas generales el mismo comportamiento visto en algunos de los sólidos anteriores, con la diferencia fundamental de que para el nitruro bimetalico con urea posee la mayor conversión en un lapso de tiempo que vas desde los 20 a 40 min, después de esto comienza

una desactivación gradual hasta llegar finalmente a cero. Finalmente el pre-tratamiento con reducción no arrojó ningún tipo de conversión.

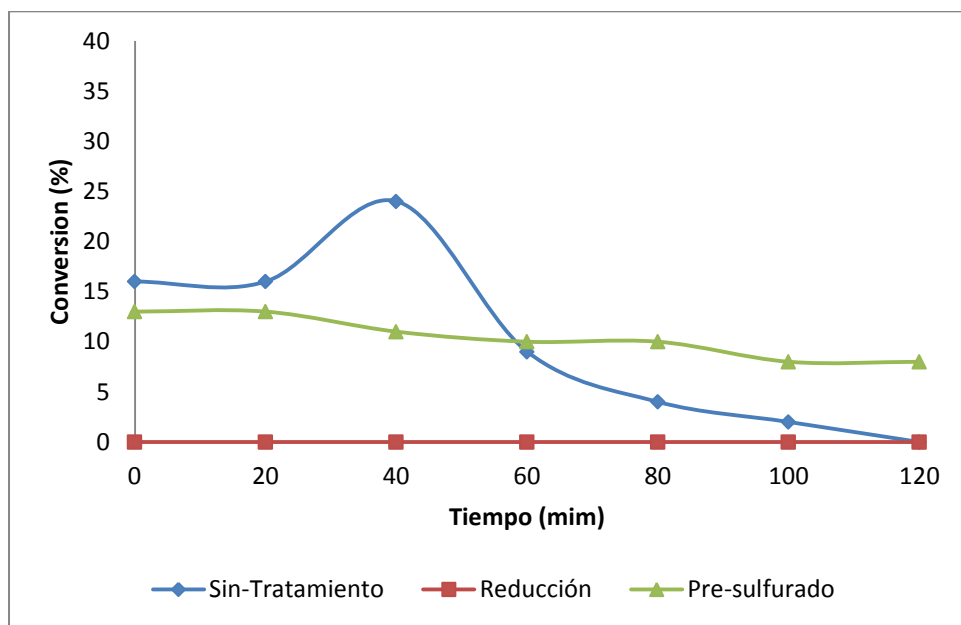


Fig. 37. Conversión de tiofeno en función del tiempo del nitrato de cobalto-vanadio con urea bajo el efecto del pre-tratamiento.

Caracterización de los sólidos post-evaluación

En esta sección se muestra la caracterización por el método de microscopia electrónica de barrido (MEB), el cual proporciona información sobre la composición y morfología de los sólidos obtenidos post-evaluación. Para esto se selecciono los tres catalizadores que proporcionaron mayor actividad.

Nitrato de cobalto con HMTA antes de la evaluación catalítica (N-Co/HMTA): según la micrografía A que se observa en la siguiente Figura existe las formaciones de granos de tamaños aproximadamente de 100µm y formas irregulares con presencia de deposiciones en algunos de los granos con tamaños aproximados de 2 µm. Por otra parte se observa la Figura B, la cual es una magnificación de 2000 X de la imagen de la izquierda, en donde fueron seleccionados dos puntos para el estudio detallado de composición en el sólido. El área superficial de este nitrato fue de 119 m²/gr.

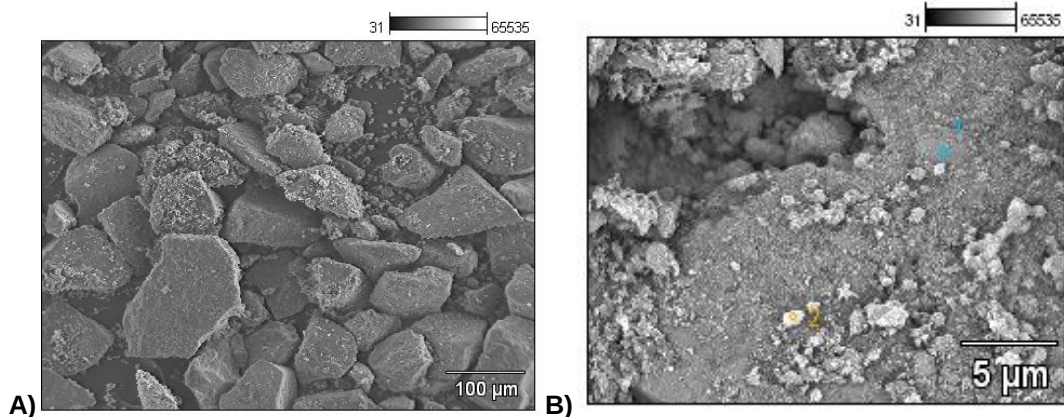


Fig. 38. Microscopia electrónica de barrido del nitruro de cobalto con HMTA antes de la evaluación catalítica A) a 100µm B) a 5µm

La Tabla 13 muestra el porcentaje de composición en peso del nitruro de cobalto con hexametilentetramina para los puntos seleccionados en la Figura 40-B, donde se tiene composiciones similares en ambos puntos. La muestra presenta un porcentaje mayoritario de alúmina que corresponde con lo deseado ya que este es el soporte del sólido por lo que tiene que estar en mayor proporción, además se confirma la presencia del metal deseado en la muestra (cobalto). Los puntos seleccionados no presentaron porcentajes de nitrógeno, en cambio se encontró carbono y oxígeno en la muestra.

Tabla 13. Composición en peso del nitruro de cobalto con HMTA antes de la evaluación catalítica.

Peso (%)				
Muestra	Al (%)	O (%)	Co (%)	C (%)
N-Co/HMTA-p1	64,87	9,35	6,62	19,16
N-Co/HMTA-p2	58,72	2,22	10,28	28,79

Nitruro de cobalto con HMTA después de la evaluación catalítica (S-Co/HMTA): en la Figura 41-A se observa partículas con un tamaño variado entre 40 y 100 µm con grandes cantidades de incrustaciones que podrían estar asociadas a formaciones de fases de nitruros, óxidos o sulfuros. La micrografía que se observa en la Figura B es una magnificación de 2000 X de la zona de

deposiciones de la que se muestra en la Figura de la izquierda, donde fueron seleccionados tres puntos que abarcan las mayores diferencias de la imagen.

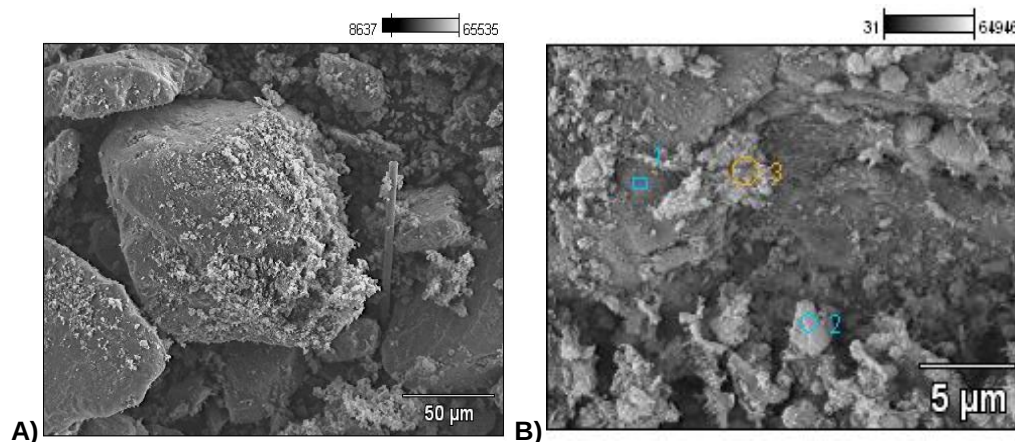


Fig. 39. Microscopia electrónica de barrido del sólido de cobalto con HMTA después de la evaluación catalítica A) a 50μm B) a 5μm

A partir de los puntos seleccionados en la Figura 41-B se tiene las composiciones que se muestran en la siguiente Tabla, donde al compararla con las composiciones que se obtuvieron antes de la evaluación catalítica, el cambio principal es la obtención de porcentajes de azufre en los tres puntos lo que garantiza que la sulfuración a partir del disulfuro de carbono o el tiofeno.

Tabla 14. Composición en peso del nitruro de cobalto con HMTA después de la evaluación catalítica.

Peso (%)					
Muestra	Al (%)	O (%)	Co (%)	S (%)	C (%)
S-Co/HMTA-p1	79,51	0,85	12,03	5,21	2,40
S-Co/HMTA-p2	33,79	7,07	23,76	5,39	29,99
S-Co/HMTA-p3	39,40	4,34	19,23	9,03	28,0

Nitruro de cobalto-vanadio sin complejo ligando antes de la evaluación catalítica (N-CoV): las siguientes imágenes representan las micrografías realizadas al nitruro bimetalico; en donde en la Figura A se observan diversas estructuras amorfas con un tamaño promedio de 50 μm, donde las secciones más oscuras representan las deposiciones del metal. En la Figura B se tiene una

magnificación de 2000 X del sólido, la cual muestra formaciones amorfas y aglomeradas, donde se seleccionaron dos puntos que representan las partes más lisas y arrugadas del sólido. Además el área superficial de este sólido fue de $148\text{m}^2/\text{gr}$.

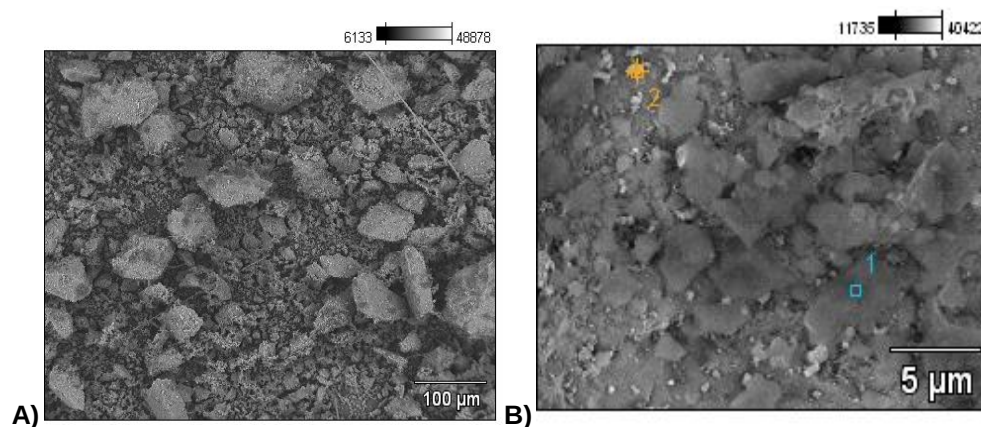


Fig. 40. Microscopia electrónica de barrido del nitruro de cobalto-vanadio sin complejo ligando antes de la evaluación catalítica A) a $100\mu\text{m}$ B) a $5\mu\text{m}$

La siguiente Tabla muestra las composiciones químicas de los dos puntos seleccionados en la Figura 42-B, en donde se observan porcentajes de masa 1/1 del cobalto y vanadio, lo que confirma los porcentajes seleccionados para la preparación de los precursores con los metales de interés, además este sólido presenta un gran porcentaje en peso de alúmina que fue el soporte utilizado. Nuevamente hay presencia de carbono y oxígeno en los puntos de análisis.

Tabla 15 Composición en peso del nitruro de cobalto-vanadio sin complejo ligando antes de la evaluación catalítica

Peso (%)					
Muestra	Al (%)	O (%)	Co (%)	V (%)	C (%)
N-CoV-p1	81,40	11,96	2,56	2,44	1,64
N-CoV-p2	86,35	3,33	4,72	4,12	1,47

Nitruro de cobalto-vanadio sin complejo ligando después de la evaluación catalítica (S-CoV): la siguiente micrografía representa al nitruro bimetalico después de la evaluación catalítica a una magnificación de 80 X donde se muestra diferentes tamaños de granos y texturas. Se han seleccionado tres puntos que abarcan las diferencias principales del sólido

para realizarle el análisis cuantitativo de sus composiciones químicas que se muestra en la Tabla 17.

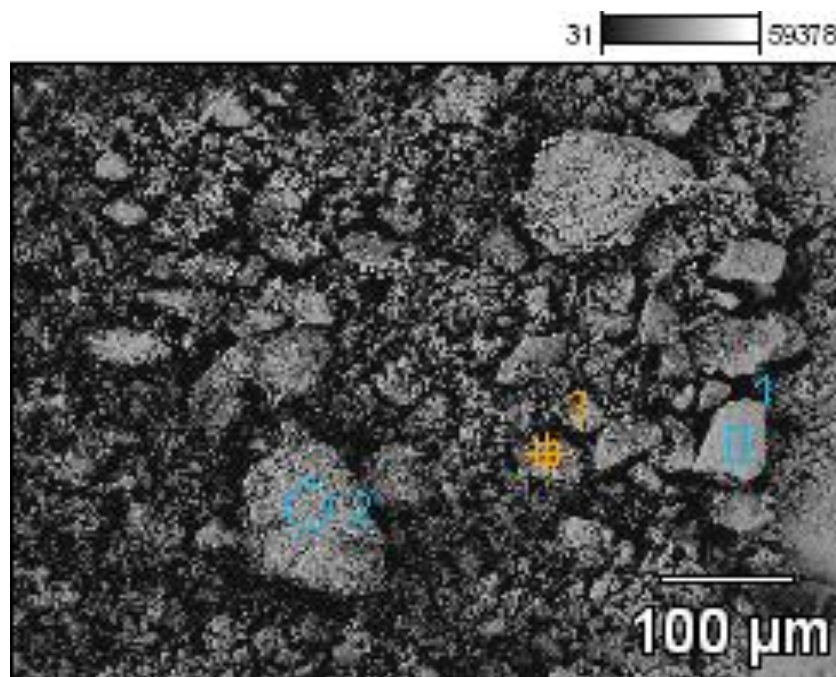


Fig.44. Microscopia electrónica de barrido del nitruro de cobalto-vanadio sin complejo ligando después de la evaluación catalítica con acercamiento de 100μm.

En la siguiente Tabla se observa la prevalencia aproximada de la relación másica 1/1 en los porcentajes de los metales de interés con la presencia de el soporte utilizado en mayor proporción. Además después de la evaluación catalítica se observa la presencia del azufre en el sólido, lo que garantiza la sulfuración de mismo con la realización del pre-tratamiento con disulfuro de carbono.

Tabla 16. Composición en peso del nitruro de cobalto-vanadio sin complejo ligando después de la evaluación catalítica

Peso (%)						
Muestra	Al (%)	O (%)	Co (%)	V (%)	S (%)	C (%)
S-CoV-p1	68,81	9,00	0,07	-	11,73	7,12
S- CoV-p2	81,52	6,37	2,25	2,91	4,14	2,82
S- CoV-p3	73,35	13,70	0,86	1,02	6,78	4,30

Nitruro de vanadio con urea antes de la evaluación catalítica (N-V/Urea): en las siguientes Figuras se observan las micrografías correspondiente al nitruro de vanadio con urea. La Figura A muestra la formación de partículas de diferentes tamaños y formas. Mientras la micrografía de la izquierda representa una magnificación de 2000 X del sólido amorfo, en el que se seleccionaron tres puntos diferentes para la evaluación de sus composiciones química. Es importante resaltar que el área específica de este sólido fue de 180 m²/gr.

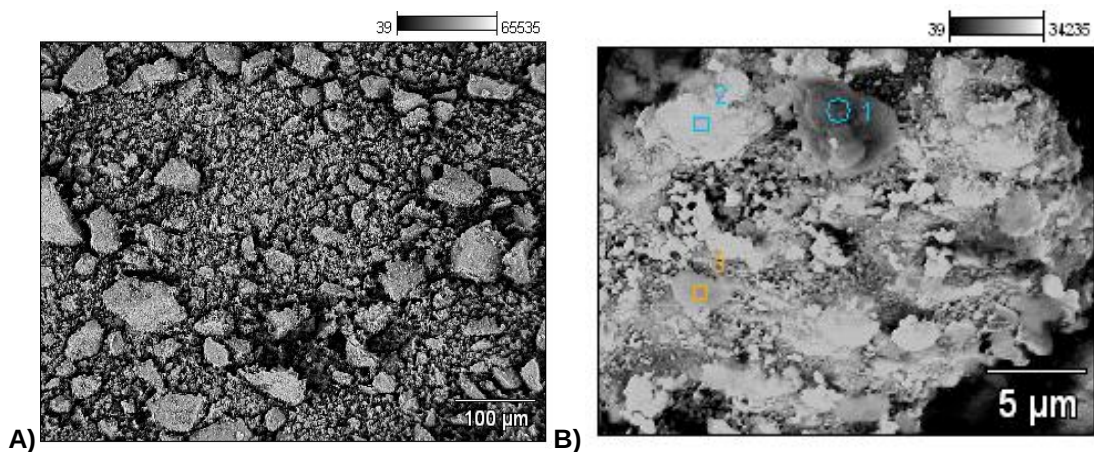


Fig. 41. Microscopia electrónica de barrido del nitruro de vanadio con urea antes de la evaluación catalítica A) acercamiento de 100µm B) acercamiento 5µm

En el punto dos de la Tabla 17 se encuentra un porcentaje de nitrógeno el cual puede ser correspondiente con la formación de nitruros del metal, además de los porcentajes esperados de vanadio y alúmina en una proporción aproximada de 10/90, la cual fue la seleccionada para la elaboración de el precursor.

Tabla 17. Composición en peso del nitruro de vanadio con urea antes de la evaluación catalítica

Peso (%)					
Muestra	Al (%)	O (%)	V (%)	N (%)	C (%)
N-V/Urea-p1	84,81	5,10	7,53	-	2,56
N- V/Urea -p2	85,40	2,84	8,63	0,99	2,14
N- V/Urea-p3	83,92	4,89	7,78	-	3,42

Se observa que al comparar los valores de área específica de los sólidos anteriores con la alúmina, se tiene que la alúmina es mucho mayor ($210 \text{ m}^2/\text{gr}$), esto se debe a que esta fue utilizada como soporte en donde se impregnaron las sales de los metales para luego proceder a la síntesis del nitruro, lo que causa que parte del área específica de la alúmina sea ocupada por las posibles distintas formaciones de nitruros, óxidos o carburos.

CONCLUSIONES

- ✓ La utilización del amoníaco como gas de síntesis proporciona mayor porcentaje de nitrógeno, por lo que favorece la formación de nitruros en los catalizadores.
- ✓ La técnica de difracción de rayos X no muestra resultados concluyentes para identificar las fases.
- ✓ Por la técnica de microscopia electrónica de barrido se observa que el tamaño entre las partículas está entre los 20 y 100 μm .
- ✓ Con la pre-sulfuración de los catalizadores antes de la reacción de hidrodesulfuración se alcanzaron mayores conversiones y estabilidad.
- ✓ El nitruro bimetalico sin ligando arrojó mejores resultados en la reacción de Hidrodesulfuración del tiofeno.
- ✓ Durante la reacción de hidrodesulfuración del tiofeno los nitruros evaluados con el pre-tratamiento de reducción y sin-tratamiento se desactivaron por completo antes de finalizar el tiempo de estudio.
- ✓ En la evaluación catalítica de los sólidos con HMTA la incorporación del vanadio disminuye la actividad de los sólidos monometálicos

REVISION BIBLIOGRAFICA

Alonso, F (1996). Catálisis heterogénea. Universidad de Murcia. Pag 16.

Carballo, S (2002). Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de ingeniería química. Pag 227

Chouzier, S y col, (2011). HDS and HDN activity of (Ni,Co)Mo binary and ternary nitrides prepared by decomposition of hexamethylenetetramine complexes. Applied Catalysis A: General (vol.400): 82-90.

Gomes, L (2011). Clasificación de las refinerías. Consultado el 22 de Enero de 2012: <http://www.petroleoamerica.com/2011/09/clasificacion-de-las-refinerias.html>

Izquierdo, J (2004). Cinética de las reacciones químicas. Ediciones de la universidad de Barcelona. Pag 151

Marroqui, G (2007). Formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados. Trabajo especial de grado. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. México D.F

Oyama, S.T (1996). The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides, 1ra ed. Virginia, USA. (1-25) p.

Rico, E. (2011). Optimización de los parámetros de síntesis y evaluación catalítica en reacciones de hidrotratamiento de nitruros de cobalto y canadio. Trabajo especial de grado. U.C.V.

Skoog, D. (1984). Principios de Análisis Instrumental, 5ta ed. México: Nueva Editorial Interamericana. 1984, 822-829.

Turbay, C (2009). Estudio de catalizadores bimetálicos de CoMo modificados con fósforo soportados en tamices moleculares mesoporosos mcm-41 puro de óxido de silicio y su aplicación en reacciones de hidrodesulfuración. Trabajo de grado. Universidad de oriente. Cumaná.

Xiao, y col. (1999). Catal. (vol.20): 495-498.

Yao, Z, y col. (2007). Synthesis, characterization and activity of alumina-supported cobalt nitride for NO decomposition. Journal of Solid State Chemistry (vol.180): 2635-2640.

Yao, Z, y col. (2010). Novel highly efficient alumina-supported cobalt nitride catalyst for preferential CO oxidation at high temperatures. Internacional Journal of Hydrogen Energy (vol.36): 1955-1959.

ÁPENDICE A

- Espectro Infrarrojo de las sales precursoras y los complejos ligando.
- Sales precursoras.

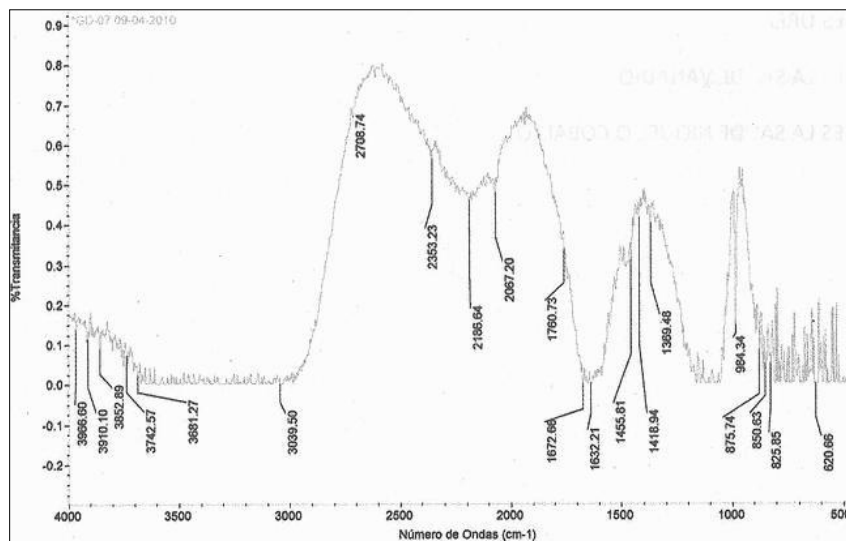


Fig. 44. Espectro de infrarrojo de la sal de cobalto

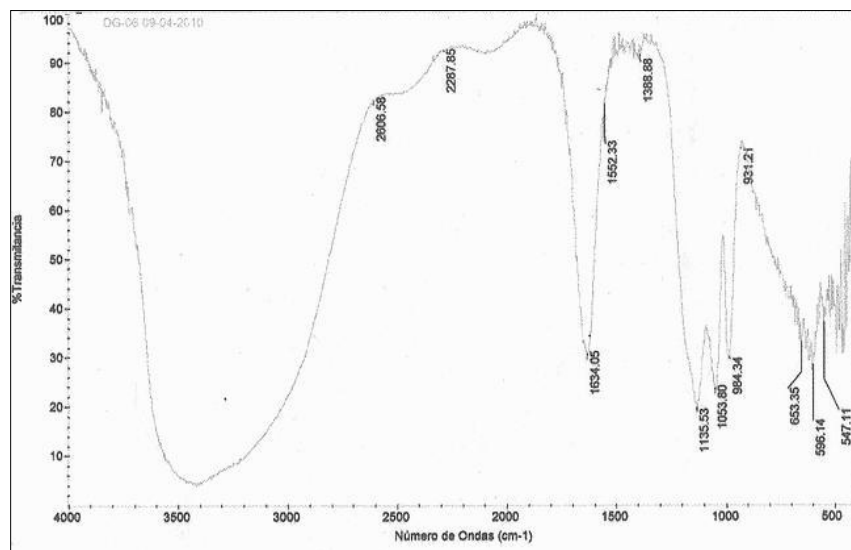


Fig. 45. Espectro de infrarrojo de la sal de vanadio.

- Complejos orgánicos ligando.

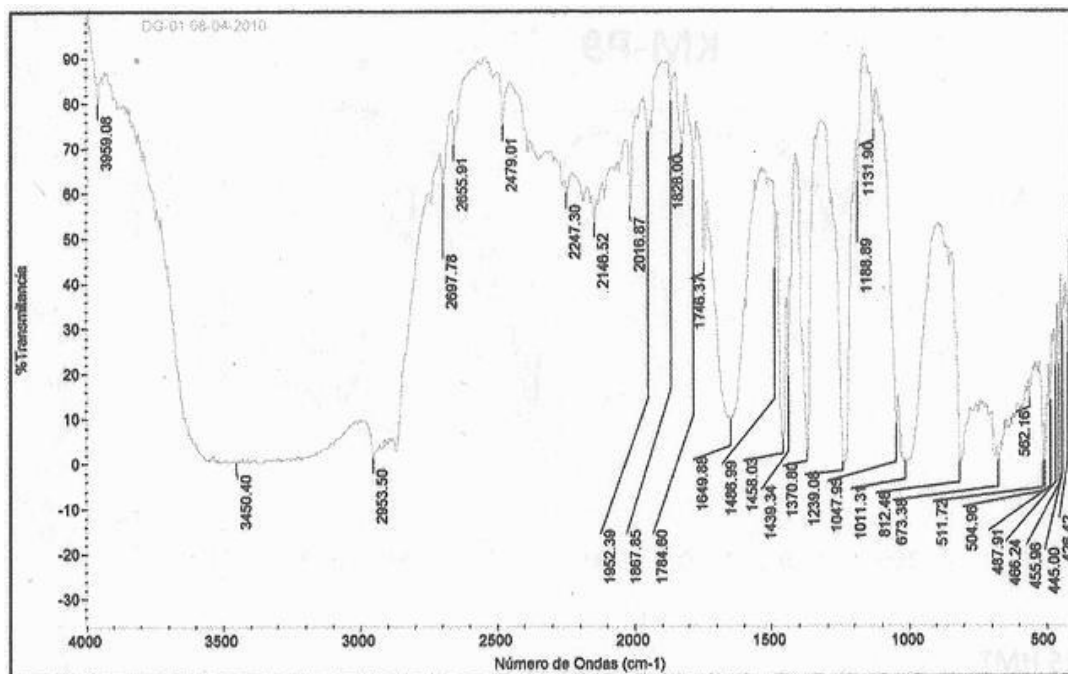


Fig. 46. Espectro de infrarrojo de la hexametilentetramina.

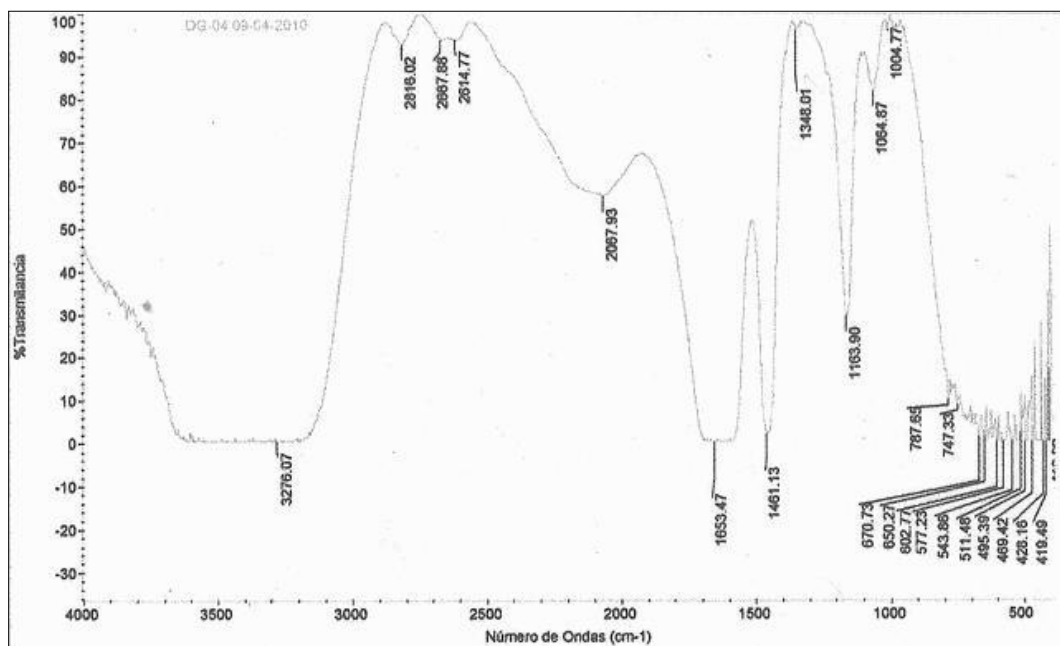


Fig. 47. Espectro de infrarrojo de la Urea.

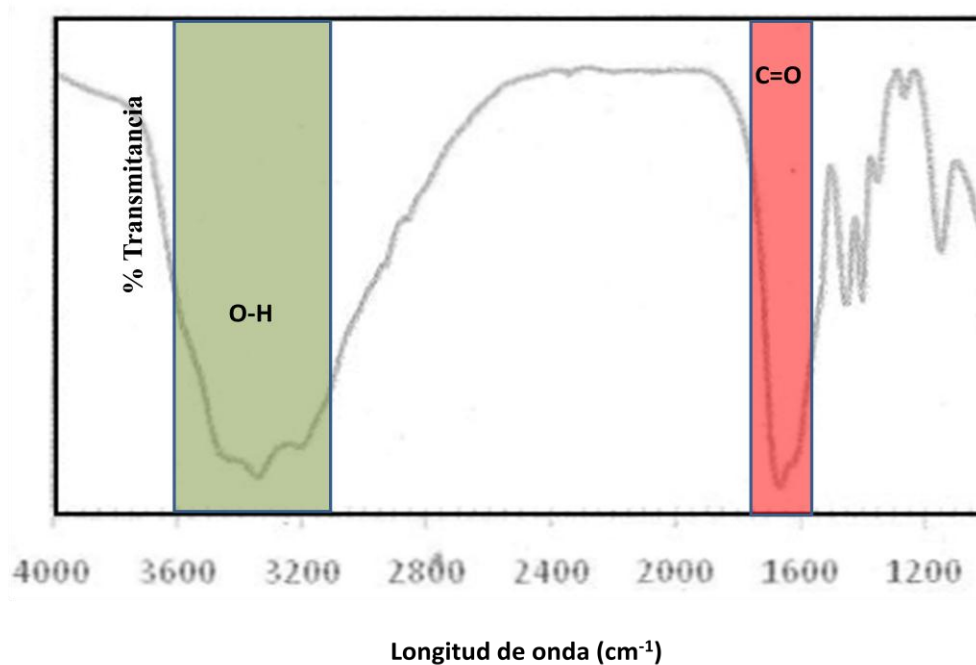


Fig. 42. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor metálico de vanadio con urea (V/Urea).

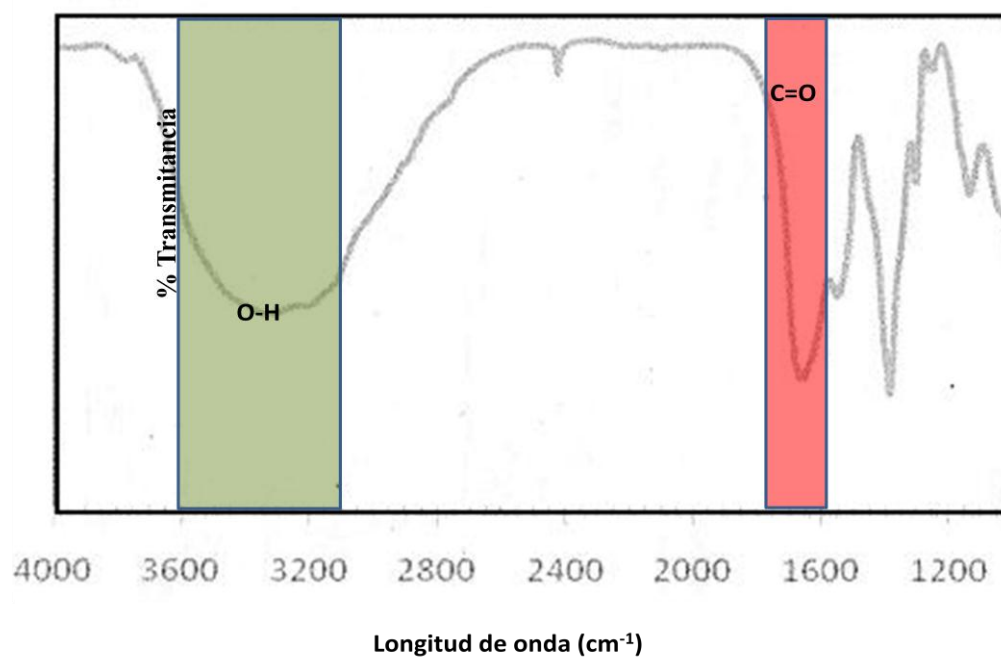
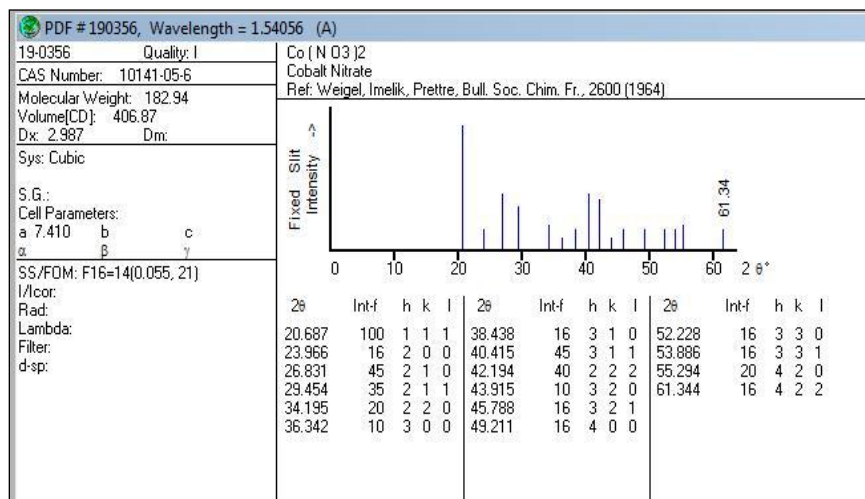


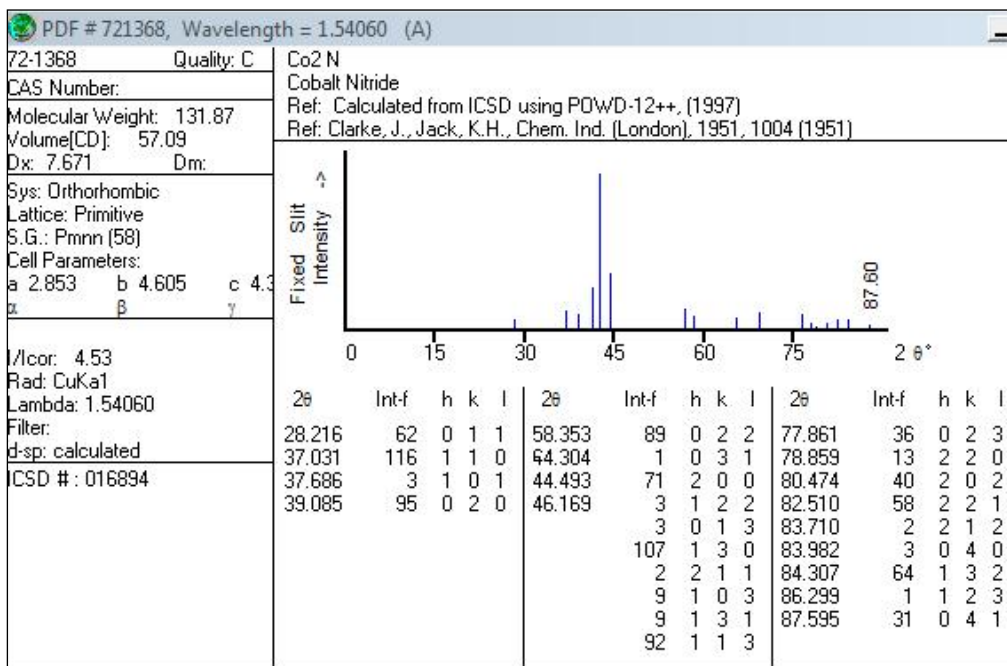
Fig. 43. Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del precursor bimetalico de cobalto-vanadio con urea (CoV/Urea).

○ **Tarjetas de la base de datos de Difracción de rayos X.**

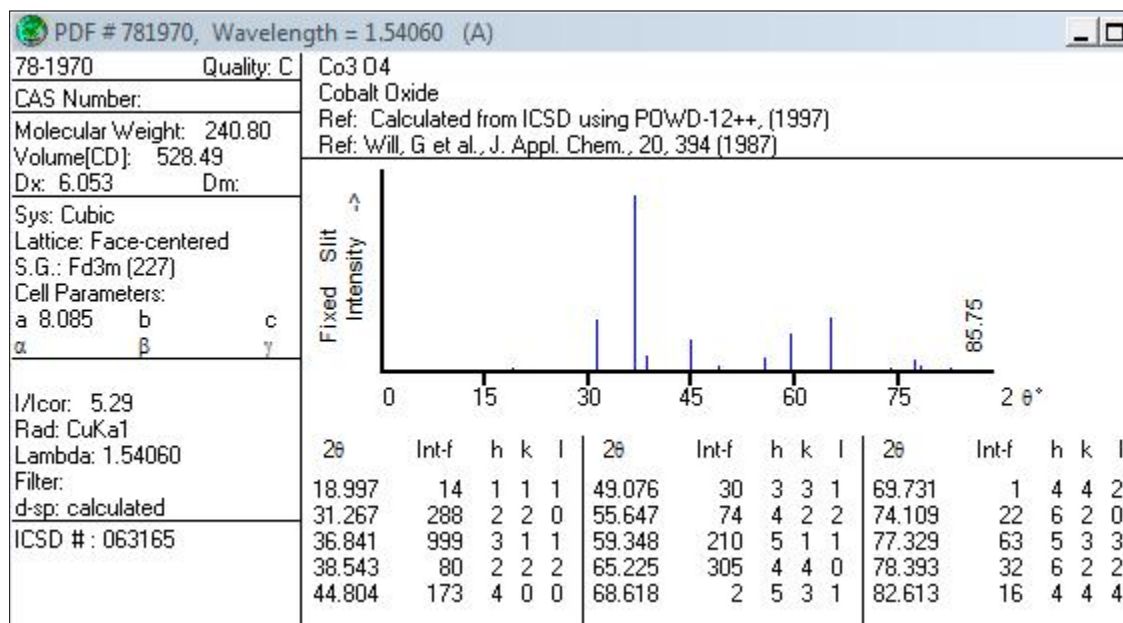
○ Nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) PDF N° 190356.



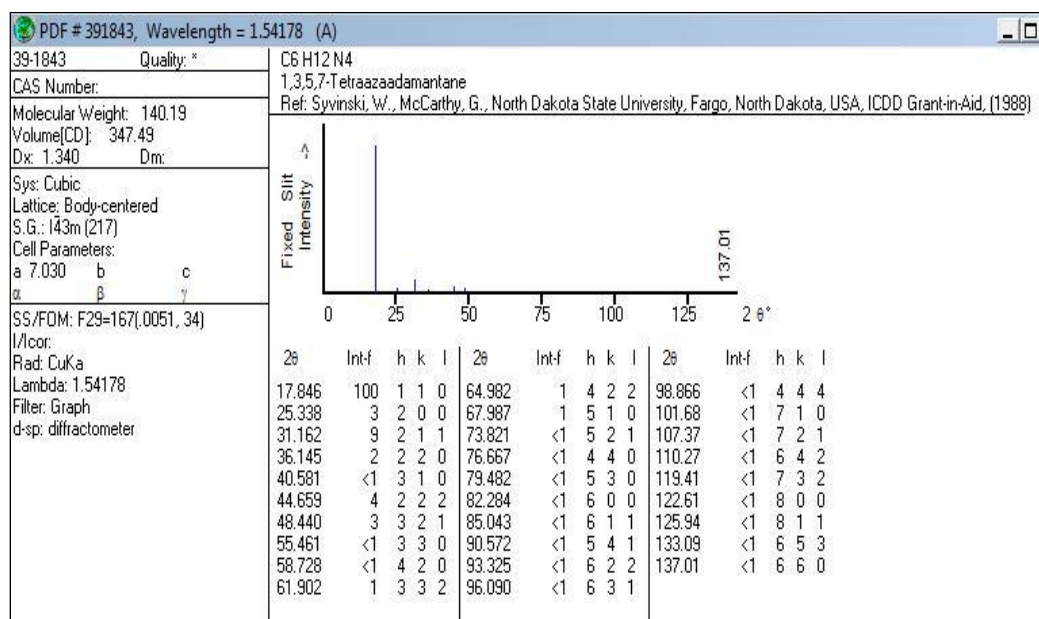
○ Nitrato de cobalto (Co_2N) PDF N° 721368



○ Oxido de Cobalto (Co₃O₄) PDF N° 781970



○ Hexametilentetramina (HMTA) (C₆H₁₂N₄) PDF N°391843



○ Urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) PDF N° 831438

