

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NITRUROS Y CARBUROS DE VANADIO

José Alberto LUMBRERAS^{1,2}, Gabriel ALONSO NÚÑEZ², Guillermo SANDOVAL¹, José Aarón MELO¹, Sergio ROBLES¹ y Ricardo GARCÍA ALAMILLA¹

¹ Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, J. Rosas y J. Urueta s/n, Col. Los Mangos, C.P. 89440. Ciudad Madero, Tam. México. Correo electrónico: rgalamilla@yahoo.com.mx

² Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Av. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua. C.P. 31109. Chihuahua, Chih. México

(Recibido febrero 2007, aceptado noviembre 2007)

Palabras clave: carburo de vanadio, nitruro de vanadio, deshidratación de 2-propanol, HDS de tiofeno, HDS de gasóleo pesado de vacío

RESUMEN

Se prepararon 2 carburos de vanadio (CV-a y CV-A) usando dos flujos de gas de carburización (660 mL/min y 8 mL/min, respectivamente) y un nitruro de vanadio (NV) se preparó usando 660 mL/min de NH₃. Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X, adsorción de nitrógeno, titulación potenciométrica con *n*-butilamina, deshidratación de 2-propanol y se midió su actividad en la hidrosulfuración de tiofeno y de un gasóleo pesado de vacío. La hidrosulfuración del gasóleo pesado de vacío se llevó a cabo con el carburo de vanadio preparado con 660 mL/min de la mezcla del gas carburante y con el nitruro de vanadio. La deshidratación de 2 propanol indica que ambos carburos de vanadio tienen propiedades ácidas predominando los sitios débiles, mientras que el nitruro de vanadio tiene propiedades anfóteras. En la hidrosulfuración de tiofeno, el carburo de vanadio preparado con 8 mL/min de CH₄/H₂ fue el catalizador más activo, mientras que en la hidrosulfuración de gasóleo, el carburo de vanadio preparado usando 660 mL/min de la mezcla de carburización fue más activo que el nitruro de vanadio, alcanzando un 40 % de eliminación de azufre y un 51 % de eliminación de nitrógeno.

Key words: vanadium carbides, vanadium nitrides, 2 propanol dehydration, thiophene HDS, heavy gas oil HDS

ABSTRACT

Two vanadium carbides catalysts (CV-a and CV-A) were prepared using two carburization gas mixture flows (660 and 8 mL/min, respectively) and a vanadium nitride (NV) catalyst was also prepared with a 660 mL/min of NH₃ flow. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption, *n*-butylamine potentiometric titration techniques and their acid and catalytic properties were tested in 2-propanol dehydration, hydrodesulphurization of thiophene and a heavy gas oil. Heavy gas oil hydrodesulphurization was carried out with the vanadium carbide prepared at 660 mL/min of carburization gas mixture and with the vanadium nitride catalysts. Results obtained in 2-propanol dehydration indicate that both vanadium carbides have acid properties with the prevalence of weak acid sites, while the vanadium nitrides have acid-base properties. In the thiophene

hydrodesulphurization, the vanadium carbide prepared with 8 mL/min of CH₄/H₂ gas mixture was the most active catalysts, this catalyst shows a crystalline phase mixture. In the gas oil hydrodesulphurization the vanadium carbide "CV-a" was more active than the vanadium nitride, with a 40 wt % of sulphur remotion and a 51 wt % of nitrogen remotion.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha generado una mayor conciencia ambientalista, de la cual ha emergido una nueva generación de científicos, tecnólogos e inclusive políticos, que enfatizan la necesidad de un cambio tecnológico en referencia a la decisión de los modelos de crecimiento de los países en vías de desarrollo, intentando con esto disminuir las emisiones de contaminantes por el uso indiscriminado de combustibles fósiles, las cuales afectan el ambiente y son las causantes de los cambios climáticos recientes. La relación entre la contaminación y el desarrollo económico sugiere que existe una tendencia para las emisiones per cápita y por unidad de producto interno bruto (PIB) que convergen con el tiempo, relación que se debe reducir en países en vías de desarrollo mediante aplicación de nuevas tecnologías y políticas (Stern 2005, Brock y Taylor 2004). La primera valoración del impacto ambiental en México enfocado al sector industrial después de ingresar al TLC, indicó que el crecimiento de la economía durante este periodo se llevó a efecto con un aumento de la degradación del ambiente; las emisiones de SO₂, NO_x y dióxido de carbono aumentaron significativamente. Sin embargo, la contaminación ambiental no es un problema exclusivo de países en vías de desarrollo sino que también afecta a los países altamente desarrollados, que finalmente son los que generan la mayor cantidad de contaminantes. Es, por tanto, que en los últimos años se han realizado esfuerzos para desarrollar tecnologías que reduzcan el contenido de este tipo de compuestos en los combustibles. El proceso de hidrotratamiento es de gran relevancia ya que mediante éste se reduce el contenido de O, N y S, familias de hidrocarburos insaturados y metales como Ni y V, principales contaminantes que contiene el crudo. En los últimos años se han realizado diversos estudios para desarrollar catalizadores que posean características particulares, que favorezcan la eliminación de los contaminantes antes mencionados, resistan las condiciones de operación requeridas para el procesamiento de cortes cada vez más pesados y que logren disminuir a los valores previstos la concentración de las fracciones más refractarias de los compuestos de azufre contenidos en el petróleo.

Los carburos y nitruros de metales de transición han demostrado tener buena actividad catalítica en reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrógenación (HDN) e hidrogenación (HID) en especial de moléculas modelo como dibenzotiofeno o mezclas de dibenzotiofeno, quinoleína y tetralina (Dhandapani *et al.* 1998, Markel *et al.* 1990). Los carburos de W y Mo soportados en Al₂O₃, se han evaluado en la hidrogenación de tetralina a presión elevada, en ausencia y presencia de H₂S, obteniendo resultados promisorios debido a estabilidad de la fase activa y resistencia al efecto de envenenamiento por azufre. Sin embargo, este tipo de catalizadores no se han evaluado con cargas reales de hidrocarburos como gasóleos o cargas similares, por lo cual en este trabajo se reporta la preparación de dos carburos y un nitruro de vanadio evaluando sus propiedades anfóteras y su capacidad de eliminación de azufre mediante la hidrodesulfuración de tiofeno y de un gasóleo pesado de vacío.

Parte experimental

Síntesis de catalizadores. Se prepararon dos carburos de vanadio CV-a y CV-A, empleando dos flujos de carburación, 660 y 8 mL/min respectivamente, para analizar su efecto sobre el área específica y las propiedades estructurales y ácidas de los materiales resultantes. La síntesis de los carburos y nitruro de vanadio se llevó a cabo por el método de temperatura programada de reducción, usando un reactor de cuarzo de 10 mm de diámetro interno similar a lo reportado en la literatura (Neylon *et al.* 1999).

Síntesis de carburo de vanadio (CV-a)

Los carburos de vanadio se prepararon a partir de pentóxido de vanadio (Aldrich), el cual se carburizó con un flujo volumétrico de 660 mL/min por gramo de precursor de una mezcla constituida por CH₄/H₂ (Praxair 66.9 % en volumen de metano); la preparación se inició con un calentamiento lento desde 25 °C hasta 900 °C con un incremento lineal de temperatura de 1 °C/min, permaneciendo a 900 °C por 60 minutos. Finalizada la etapa de carburización, el sólido se enfrió hasta temperatura ambiente y su pasivación se hizo con una mezcla de Ar/O₂ (Praxair 1 % en volumen de O₂) por 60 minutos, el sólido obtenido se denominó CV-a.

Síntesis de carburo de vanadio (CV-A)

El carburo de vanadio (CV-A) se preparó con un flujo de carburización de 8 mL/min por gramo de precursor, manteniendo los demás parámetros de síntesis similares a los usados para el catalizador CV-a.

Síntesis de nitruro de vanadio (NV)

El pentóxido de vanadio se nitruró con un flujo volumétrico de 660 mL/min de amoníaco (Praxair 99.9 %) por gramo de precursor, calentando lentamente a una velocidad lineal de 1 °C/min desde temperatura ambiente hasta 530 °C, permaneciendo a esta temperatura por 60 minutos; finalizada la etapa de nitruración, la pasivación del catalizador obtenido se hizo con una mezcla de Ar/O₂ por 60 minutos. El sólido obtenido se denominó NV.

Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron por medio de difracción de rayos X, utilizando un difractómetro de rayos X Bruker, modelo Advance D8 con radiación CuK α . La medida del área específica se realizó en un equipo RIG 100-19 por adsorción física de nitrógeno, a temperatura de nitrógeno líquido. Previo a la determinación del área específica, las muestras fueron desgasificadas a 200 °C por 4 horas con un flujo de helio 40 mL/min (Praxair 99.9 %). La titulación potenciométrica con n-butilamina permitió la evaluación del número total de sitios ácidos así como la fuerza ácida de estos sitios. El potencial (E) del electrodo indica la máxima fuerza de los sitios ácidos superficiales y el rango donde una meseta es observada (meq/g de sólido) indica el número total de sitios ácidos. La fuerza de los sitios ácidos se asigna de acuerdo con los siguientes rangos: E > 100 mV sitio muy fuerte, 0 < E < 100 mV sitio fuerte; -100 < E < 0 mV sitio débil y E < -100 mV sitio muy débil (Vázquez *et al.* 2002). La validez de este método se hizo comparando la acidez total obtenida por la titulación potenciométrica de tres sólidos contra la acidez determinada por el método de Benesi, mientras que la distribución de sitios ácidos fue similar a la obtenida mediante el método de Chessick y Zettlemoyer (Cid y Pecchi 1985).

Mediciones de actividad catalítica

La descomposición del alcohol isopropílico (J.T. Baker 99.9 %) se realizó a presión atmosférica, usando un reactor de vidrio de 5 mm de diámetro interno y una masa de 150 mg de cada catalizador. Previo a las mediciones de actividad, los catalizadores se secaron a 300 °C y un flujo de 40 mL/min de nitrógeno (Praxair 99.9 %) durante dos horas.

La composición de la alimentación fue de 1 % de alcohol isopropílico en nitrógeno. Los análisis de los productos de reacción se realizaron en línea con un cromatógrafo de gases Varian 3300-FID usando una columna empacada de carbowax 1540.

Hidrodesulfuración de tiofeno

La hidrodesulfuración de tiofeno (Aldrich) se llevó a cabo a 350 °C, presión atmosférica y 150 mg de catalizador en forma de polvo en un sistema continuo de reacción. Los catalizadores se redujeron en un flujo de hidrógeno (Praxair 99.9 %) a 400 °C por 4 horas previo a las medidas de actividad, para eliminar la capa superficial de oxígeno formada por el tratamiento de pasivación y a continuación se inicia la reacción de HDS de tiofeno. Los análisis se realizaron por cromatografía de gases en un instrumento Varian 3300 FID equipado con una columna Rt-alúmina de 30 metros de longitud.

Hidrotratamiento de gasóleo pesado de vacío

El hidrotratamiento del gasóleo pesado de vacío (GPV), procedente de la refinería de Pemex Francisco I. Madero (30,000 ppm de S y 1,400 ppm de N), se llevó a cabo en un sistema discontinuo con un reactor de acero inoxidable con agitación magnética (autoclave SUS – 316 Nitto Koatsu Co. LTD). La prueba se realizó con el NV y el CV-a. Se cargaron 150 mL del GPV y 1 g de catalizador. La reacción se llevó a cabo a 350 °C y 80 Kg/cm² en presencia de H₂, durante 3 h. La composición del gasóleo se determinó antes y después de la reacción en un analizador elemental Antek-7000 equipado con un detector de quimioluminiscencia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio de difracción de rayos X

La figura 1 muestra el diagrama de difracción de rayos X del polvo del CV-a, preparado con un flujo volumétrico de 660 mL/min de la mezcla de CH₄/H₂. El material presenta la estructura cúbica característica del carburo de vanadio, la cual se identificó por sus principales líneas de difracción a 37.5, 43.5, 63.2 y 75.8° de la escala 2 theta a través de la tarjeta 73-476 del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), esta fase cristalina es similar a la reportada en la literatura (Neylon *et al.* 1999) y es considerada la fase activa en este tipo de materiales. Por otra parte, el catalizador CV-A sintetizado con un flujo bajo del gas carburante (8 mL/min) presenta una mezcla de carburo y trióxido de vanadio, este último se identificó por las líneas de difracción que caracterizan al trióxido de

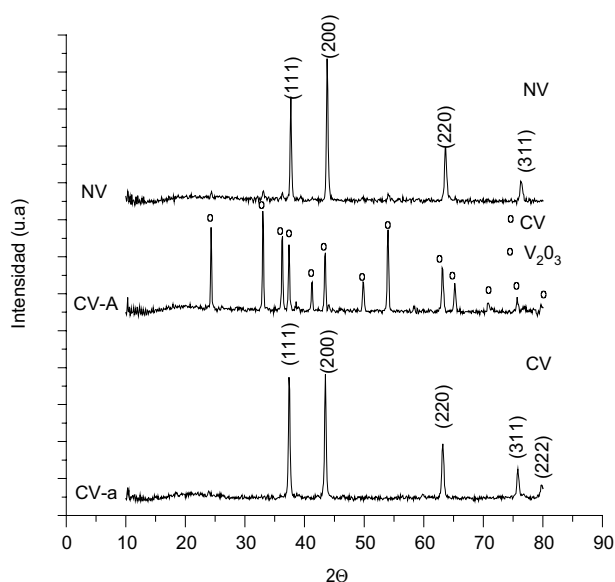


Fig. 1. Patrones de difracción de carburos y nitruro de vanadio

vanadio a través de la tarjeta 71-343 del JCPDS; la presencia de esta fase probablemente fue causada por el bajo contenido de H_2 de la mezcla de carburación, el cual no alcanzó a desplazar completamente el oxígeno de la estructura del pentóxido e impidió la completa carburación del vanadio. Un comportamiento similar se observó en la síntesis de un carburo de molibdeno obteniendo una mezcla de carburo y trióxido de molibdeno (Li *et al.* 1996).

El patrón de difracción del NV, preparado a partir de V_2O_5 se muestra en la parte superior de la **figura 1**, sus principales ángulos de difracción localizados en 37.7, 43.8, 63.6 y 74.8° de la escala 2 theta identifican completamente un nitruro de vanadio con estructura cúbica, la cual se corroboró por medio de la tarjeta 78-1315 del JCPDS, fase cristalina también reportada como la fase activa para este tipo de catalizador (Neylon *et al.* 1999).

Área específica

En la preparación del carburo de vanadio, el V_2O_5 se transforma lentamente en el correspondiente carburo o nitruro dependiendo de la atmósfera de síntesis

empleada en la preparación del material, durante este proceso se genera agua *in situ* continuamente. Las reacciones que prevalecen durante el proceso de carburación o nitruración en los catalizadores preparados se muestran a continuación:

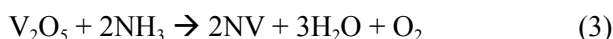
Para el carburo de vanadio CV-a



Para el carburo de vanadio CV-A



Para el nitruro de vanadio NV



El agua producida durante la reducción debe ser evacuada del medio de reacción para disminuir su contacto con el carburo en formación y evitar la posible sinterización del mismo, la cual puede ocasionar una reducción en el área específica. En el **cuadro I** se muestran los resultados de área específica obtenida con los tres catalizadores. El área obtenida en los tres materiales es baja, el nitruro de vanadio tiene únicamente 6 m²/g mientras que el catalizador CV-a preparado con un flujo volumétrico de 660 mL/min de la mezcla de CH_4/H_2 tiene un área de 9 m²/g mayor que la del catalizador CV-A; la mayor área obtenida con el material CV-a es debido probablemente a la mejor remoción del agua generada durante la reducción del vanadio.

Determinación de acidez

En el **cuadro I** también se muestran los resultados de acidez total y la máxima fuerza ácida de los catalizadores determinado de acuerdo a la técnica de titulación potenciométrica para lo cual 0.15 gramos de la muestra se diluyen en acetonitrilo puro (J.T. Baker), siguiendo la neutralización de los sitios ácidos mediante su titulación con una solución de *n*-butilamina (Aldrich) en acetonitrilo al 0.05N (Cid y Pecchi 1985). Los resultados de acidez obtenidos

CUADRO I. ÁREA ESPECÍFICA DE CARBUROS Y NITRURO DE VANADIO

Catalizador	Flujo volumétrico mL/min	Gas empleado para la carburación o nitruración	Área específica m ² /g	MFA E (mV)	NTSA meq <i>n</i> -Bta / g
CV-a	660	CH ₄ /H ₂	9	-112	0.65
CV-A	8	CH ₄ /H ₂	6	12	0.75
NV	660	NH ₃	6	45	0.50

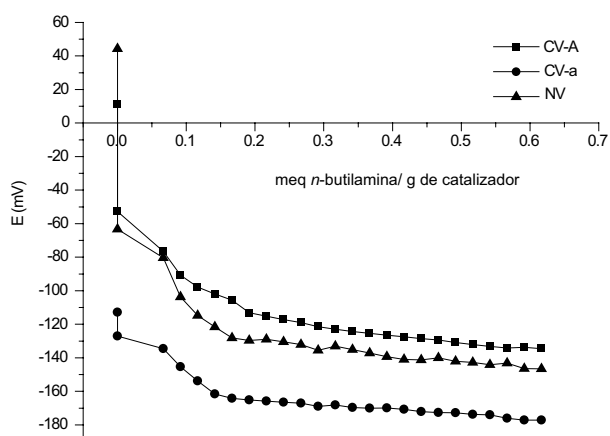


Fig. 2. Perfil de neutralización de sitios ácidos

por esta técnica en el catalizador CV-a indican la presencia de sitios ácidos muy débiles, ($mV < -100$), mientras que en los catalizadores CV-A y NV se observan la coexistencia de sitios ácidos fuertes y débiles ($0 < mV < 100$) (Vázquez *et al.* 2002). El flujo de carburización tiene un marcado efecto sobre la fuerza ácida de los sitios que se generan en los materiales y pueden ser analizados a partir de los resultados del **cuadro I**, en el cual se observa que el catalizador CV-a, preparado con un flujo elevado de carburización tiene sitios ácidos muy débiles, mientras que el carburo sintetizado con un flujo de 8 mL/min de la misma mezcla de carburización desarrolló sitios ácidos fuertes [$12 E(mV)$]; por otra parte, el nitruro de vanadio preparado con 660 mL/min de NH_3 también desarrolló sitios ácidos fuertes.

En la **figura 2** se muestran los perfiles de neutralización de los sitios ácidos obtenidos mediante la titulación potenciométrica de *n*-butilamina con los tres catalizadores preparados. El nitruro de vanadio tiene sitios ácidos fuertes ($+50 mV$), sin embargo la concentración de estos es baja predominando los sitios ácidos débiles a muy débiles (-50 a $-150 mV$). El mismo comportamiento se observa con el material CV-A, el cual al inicio de la neutralización presenta

sitios ácidos fuertes ($+15 mV$) pero estos se neutralizan rápidamente, observándose una concentración más homogénea de sitios ácidos débiles entre -50 y $-100 mV$; por otro lado, el perfil de neutralización del CV-a muestra la existencia de sitios ácidos de débiles a muy débiles (-100 a $-170 mV$).

Deshidratación de 2-propanol

La deshidratación del 2-propanol se estudió para determinar la existencia o ausencia de sitios anfóteros (ácido-base) en los carburos y nitruro de vanadio, con base en el análisis de las reacciones de eliminación que toman lugar en la transformación de este tipo de moléculas. Se ha reportado que si en la deshidratación de un alcohol se obtienen olefinas, se establece la existencia de sitios duales ácido-base, la presencia de una cetona indica la existencia de sitios básicos.

En el caso de la deshidratación del 2 propanol, la formación de propileno indica la existencia de sitios anfóteros y la presencia de la acetona indica la presencia de sitios básicos. Por otra parte, la relación entre la selectividad de las reacciones de deshidrogenación y deshidratación es un índice indirecto del carácter ácido o básico del catalizador, si el cociente es igual o mayor a 1 el sólido tiene un fuerte carácter básico (Domínguez *et al.* 2002).

En el **cuadro II** se reportan los resultados de la deshidratación de 2-propanol de los tres materiales evaluados. Con el catalizador CV-a la deshidratación del 2-propanol se lleva a cabo con ambas temperaturas de reacción evaluadas, 200 y 150 °C, observándose que la temperatura tiene un efecto importante sobre la distribución de productos; mientras que a 200 °C, el propileno es el único producto de reacción con ambos carburos, a 150 °C se obtiene propileno y éter diisopropílico con el material CV-a. El catalizador CV-A deshidrata el 2-propanol obteniéndose propileno como único producto de reacción a las condiciones de operación evaluadas, lo cual establece la presencia de sitios ácidos. Por otra parte, con el nitruro de vanadio a ambas temperaturas de reacción

CUADRO II. DESCOMPOSICIÓN DE 2-PROPANOL MEDIANTE CARBUROS Y NITRURO DE VANADIO

Catalizador	Temperatura de reacción	% Conversión de 2-propanol	Propileno	% Selectividad Acetona	Éter diisopropílico
CV-a	200 °C	69.2	100	0	0
	150 °C	27.88	18.31	0	81.69
CV-A	200 °C	48.3	100	0	0
	150 °C	3.88	100	0	0
NV	200 °C	99.8	93.85	0.287	5.86
	150 °C	7	53.55	46.45	0

se obtiene acetona y propileno, a 200 °C se obtiene éter diisopropílico. En este caso, la distribución de productos revela la coexistencia de sitios ácidos y básicos, mientras que la fuerza de los sitios ácidos es de intensidad variable y la existencia de sitios ácidos débiles puede ser la responsable de la formación del éter diisopropílico. La mayor actividad catalítica observada con carburos de vanadio CV-a, podría ser consecuencia de una mayor área específica, además este material posee la estructura cristalina del carburo en forma pura, mientras que CV-A muestra menor área específica y la mezcla de dos fases cristalinas. A pesar de obtener acetona como subproducto de reacción, la relación entre las propiedades de deshidrogenación-deshidratación le confieren al nitruro de vanadio un fuerte carácter ácido.

De acuerdo con los resultados mostrados en el **cuadro II** y a los mecanismos de reacción E_{1cb} y E_2 para la deshidratación de alcoholes, se deduce que la deshidratación del 2-propanol sobre los carburos y nitruro de vanadio proceden mediante ambos mecanismos de reacción. Por una parte, la transformación del 2-propanol sobre el material NV ocurre por un mecanismo E_{1cb} , en el cual la velocidad de formación de propileno es lenta y requiere una alta proporción de sitios básicos, lo que conduce a una elevada formación de acetona; mientras que sobre los materiales CV-a y CV-A, la deshidratación del 2-propanol ocurre mediante el mecanismo E_2 , en donde la velocidad de formación de propileno es rápida; este mecanismo difícilmente permite la formación de acetona por la falta de un intermediario propoxi, lo cual explica la baja proporción de acetona obtenida con estos materiales (Di Cosimo *et al.* 1998).

Hidrodesulfuración de tiofeno

La **figura 3** muestra los resultados obtenidos en la hidrodesulfuración de tiofeno con los 3 catalizadores preparados. La reacción se llevó a cabo a 350 °C y presión atmosférica. Los carburos y el nitruro de vanadio fueron pretratados a 400 °C en hidrógeno, para remover la capa de oxígeno superficial causada por el tratamiento de pasivación.

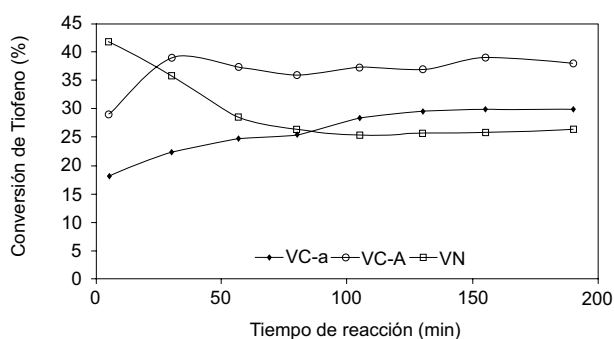


Fig. 3. Actividad catalítica de los carburos de vanadio y nitruro de vanadio

El NV fue el menos activo de la serie, al inicio de la reacción se obtiene hasta un 40 % de conversión de tiofeno, pero su actividad catalítica decrece hasta un 25 % hacia los 180 minutos de reacción. Ambos carburos de vanadio, al inicio de la reacción fueron menos activos que el nitruro de vanadio; sin embargo, con ambos materiales se presenta una ligera activación en función del tiempo de reacción. La progresiva activación de los catalizadores con el tiempo de reacción puede estar relacionada con la evacuación de oxígeno superficial remanente depositado durante la etapa de pasivación o bien, por la sulfuración de la superficie del carburo de vanadio durante la reacción debido al azufre contenido en la molécula de tiofeno. El catalizador CV-A alcanzó una conversión del 40 % hacia los 180 minutos de reacción y 30 % con el catalizador CV-a. Los productos de la HDS de tiofeno fueron principalmente C_4 predominando el butano.

Hidrotratamiento de gasóleo pesado de vacío

En el **cuadro III** se muestran los resultados de eliminación de azufre y nitrógeno, así como la densidad del gasóleo obtenidos antes y después del hidrotratamiento de un GPV. El VC-a fue el más activo en la reacción de hidrodesulfuración e hidrodesnitrógenación, eliminando 40 y 51 % de azufre y nitrógeno, respectivamente contra un 37 y

CUADRO III. PORCENTAJE DE S Y N ELIMINADO POR HDT (623 K Y 80 Kgcm⁻²) DE GPV EN PRESENCIA DE CARBURO Y NITRURO DE VANADIO

Gasóleo	Azufre		Nitrógeno		Densidad (° API)
	Contenido (ppm)	Eliminado (%)	Contenido (ppm)	Eliminado (%)	
Antes de reacción	30,000	-----	1,400	-----	22
Después de reacción con CV-a	18,000	40	686	51	28.6
Después de reacción con NV	18,900	37	784	44	27.5

44 % de eliminación de azufre y nitrógeno obtenido con el NV. La relación N/S superior a la unidad en cada caso pone de manifiesto la mayor capacidad desnitrogenante de estos materiales; por otra parte, la densidad API del gasóleo tratado con el carburo de vanadio se reduce de 22 hasta 28° API, y el tratado con el nitruro de vanadio a 27° API. La diferencia existente en la densidad entre el gasóleo sin tratar y el tratado es consecuencia de la transformación de las moléculas presentes en el gasóleo, las cuales sufren la ruptura de enlaces C-S y C-N, lo cual puede ser promovido por la acidez del catalizador.

CONCLUSIONES

Los carburos y nitruros de vanadio son activos en la hidrodesulfuración de tiofeno. Sin embargo, el nitruro se desactiva progresivamente con el tiempo de reacción, mientras los carburos por el contrario se activan superando la actividad del nitruro de vanadio. En la hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación del gasóleo pesado de vacío, la fase pura del carburo de vanadio fue más activa que la fase del nitruro de vanadio. La densidad API del gasóleo después de la reacción se incrementó indicando la modificación de las moléculas que componen el gasóleo, haciendo más ligero el combustible como consecuencia de la ruptura de enlaces C-S y C-N que llevan a moléculas de menor peso molecular; esta ruptura debe ser promovida por la acidez del catalizador, mientras el vanadio debe ser responsable de la saturación de las moléculas insaturadas.

Las propiedades ácidas de los carburos son fuertemente dependientes de las condiciones de síntesis; un flujo alto de la mezcla carburante lleva a la obtención de un carburo con más alta área específica y sitios ácidos débiles. El nitruro de vanadio es un sólido con propiedades ácido-base con sitios ácidos de intensidad variable.

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto Cosnet No. 465. 04 P por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- Brock W.A. y Taylor M.S. (2004). Economic growth and the environment: a review of theory and empirics. En *NBER Working Paper* 10854, National Bureau of Economic Research, Cambridge MA.
- Cid R. y Pecchi G. (1985). *Appl. Catal. A*, 14., 15-21
- Dhandapani B., Clair S.T. y Oyama S.T. (1998). Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation, and hydrogenation with molybdenum carbide. *J. Catal.* 168., 219-228.
- Di Cosimo J.I., Díez V.K., Xu M., Iglesia E. y Apesteguía C.R. (1998). Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *J. Catal.* 178. 499-510.
- Domínguez J.M., Hernández J.L. y Sandoval G. (2002). Surface and catalytic properties of Al₂O₃-ZrO₂ solid solutions prepared by sol-gel methods. *Appl. Catal. A.*, 197. 119-130.
- Li S. y Sung Lee J. (1996). Preparation and Characterization Molybdenum Nitride and Carbide Prepared from Heteropolyacids. *J. Catal.* 162, 76-78.
- Markel E.J. y Van Zee J.W. (1990). Catalytic hydrodesulfurization by molybdenum nitride. 1990. *J. Catal.* 126., 643-657.
- Neylon M.K., Choi S., Kwon H., Curry K.E. y Thompson, L.T. (1999). Catalytic properties of early transition metal nitrides and carbides: *n*-butane hydrogenolysis, dehydrogenation and isomerization. *Appl. Catal. A*, 183, 253-263.
- Stern D.I. (2005). Beyond the environmental Kuznets curve: Diffusion of emissions reducing technology. *Journal of Environment and Development* 14, 101-124.
- Vazquez P. (2002). 4th International Symposium on Group Five Compounds. En Book of Abstracts. 111-112.