

SÍNTESIS POR CARBONITRURACIÓN TÉRMICA DE NITRUROS REFRACTARIOS. PARTE 1: NITRURO DE VANADIO

Rosevelyn Serrano¹, Yraida Díaz², Gustavo Castro¹, Esteban Barrios¹, Alberto Albornoz²,
Joaquín L. Brito², Freddy Arenas^{1*}

1: Instituto Universitario de Tecnología "Dr. Federico Rivero Palacio" (IUT-RC), Departamento de Tecnología de Materiales, Km. 8 Carretera Panamericana, Caracas 1040A. Venezuela.

2: Centro de Química. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Apdo. Postal 20632. Caracas 1020A. Venezuela.

*E-mail: fredaren@telcel.net.ve

Recibido: 29-Feb-2008; Revisado: 31-Jul-2008; Aceptado: 12-Sep-2008

Publicado On-Line: 27-Ene-2009

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Se sintetizó nitruro de vanadio (VN) mediante la reducción carbotérmica de mezclas de óxido de vanadio (*ex* vanadato de amonio) y carbón activado en atmósfera de N₂. El método de disolución utilizado para la mezcla de los precursores NH₄VO₃ y C, permitió obtener VN de morfología uniforme con tamaño de cristallita submicrométrica, a temperaturas inferiores a aquellas utilizadas en procesos convencionales. El producto obtenido fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y área superficial-BET. Para posible aplicación en catálisis, el producto sintetizado fue evaluado en la hidrosulfuración (HDS) de tiofeno a presión atmosférica y T = 400°C, encontrándose que la actividad catalítica de los sólidos sintetizados durante 120 min. a 1100°C fue mayor a aquella de polvos de VN obtenidos con tratamientos térmicos más cortos.

Palabras clave: Nitruro de vanadio (VN), Síntesis química, Carbonitruración térmica, Catálisis, Hidrosulfuración

Abstract

It has been synthesized vanadium nitride (VN) by carbothermal reduction of vanadium oxide (*ex* ammonium vanadate) and activated carbon mixtures in a N₂ atmosphere. The solution-derived precursor method used to mix NH₄VO₃ and C promoted the formation of submicrometer and morphologically uniform crystallites of VN at a lower temperature in comparison with conventional methods. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and BET-surface area. In order to consider catalytic uses the synthesized product has been evaluated in the reaction of hydrodesulfuration of thiophene under atmospheric pressure and T = 400°C. It was found that the catalytic activity of the heat treated solids during 120 min. at 1100°C was larger than those of VN powders obtained at shorter heat treatment times.

Keywords: Vanadium nitride (VN), Chemical synthesis, Thermal carbonitriding, Catalysis, Hydrodesulfurization

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de los nitruros presenta un gran interés debido a que poseen propiedades físicas y químicas muy interesantes [1]. Entre sus aplicaciones se pueden citar su uso como materia prima para la fabricación de herramientas de corte y otros componentes que requieren una alta resistencia al desgaste, a la corrosión, así como estabilidad mecánica a altas temperaturas; i.e. en turbinas de gas, donde el nitruro de silicio (Si₃N₄) es muy utilizado [2]. Nitruros de metales de transición (MT) como el TiN y ZrN se utilizan como recubrimientos

o películas y como fases dispersas en materiales cerámicos con función gradiente de matriz de Al₂O₃ o Si₃N₄ [3]. De la misma manera que los carburos, los nitruros de MT han demostrado un comportamiento catalítico único y su estudio es, hoy en día, un campo importante en la catálisis. Ellos han presentado una alta actividad en reacciones que involucran transferencia de hidrógeno tales como hidrogenación, hidrogenólisis, hidrosulfuración (HDS) e hidrogenitrogenización (HDN) de hidrocarburos. El comportamiento catalítico de estos compuestos se parece a aquel de costosos metales

nobles [4].

Por su parte, el nitruro de vanadio (VN) ha sido considerado de gran interés para diferentes aplicaciones y su ruta de producción se ha adaptado de acuerdo a las características requeridas según su uso. En la industria siderúrgica, la cual consume entre 85-90% del V producido mundialmente, se encontró que la función del V como endurecedor por precipitación es optimizada, cuando se adiciona junto con el N₂ [5]. En este caso, la fabricación del VN se hace en dos etapas que involucran carboreducción en vacío de mineral y escorias del proceso de producción de V y posterior nitruración a temperaturas por encima de 1500°C, siendo un proceso costoso y de bajo rendimiento [6].

El gran interés en la nanotecnología, ahorro energético y preservación ambiental, ha promovido múltiples investigaciones orientadas a la fabricación de VN, bajo diferentes condiciones experimentales y precursores en los distintos estados físicos conocidos. Chen *et al.* [7] lograron sintetizar, a temperatura ambiente, VN nanocristalino, mediante reacción entre tetracloruro de vanadio (VCl₄) como fuente de V y una amida de sodio (NaNH₂) como precursor del N₂. Otros investigadores [8] también han logrado sintetizar VN nanocristalino en dos etapas, la primera de ellas una reacción de disolución de VCl₄ en cloroformo y CaCl₂ anhidro, a temperatura ambiente en presencia de NH₃ anhidro durante 8 horas, seguido de evaporación de solventes y, luego los polvos obtenidos fueron tratados térmicamente entre 400°C y 1000°C en atmósfera de NH₃ seco. Sus resultados concluyen que a pesar de la modesta área superficial obtenida de 38 m²/g., este material alcanza una alta capacitancia (850 F/g.) debido a la contribución en pseudocapacitancia del nitruro. Estas extraordinarias características hacen del VN un capacitor electroquímico o supercapacitor, apto para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de carga, útiles en diversos campos incluyendo sistemas eléctricos de vehículos híbridos para la nivelación de la carga de baterías durante el arranque, aceleración y frenado, en sistemas de almacenamiento de memoria, así como en la generación de potenciales requeridos en componentes electrónicos como celulares, video-grabadoras, sistemas de telecomunicación digital y UPS. Yang *et al.* [9] sintetizaron nitruros de vanadio y óxidos de vanadio a partir de NH₄VO₃ y Na metálico a 600°C x 12 h empleando un autoclave. El

producto obtenido es lavado con etanol y agua para eliminar los restos de Na y otros contaminantes, respectivamente. Aún cuando los productos nanométricos obtenidos, mediante estas metodologías fueron de alta pureza, las condiciones de procesamiento son muy exigentes en cuanto a la manipulación de los precursores y el tiempo involucrado en el proceso. Zhao *et al.* [10] utilizaron una metodología sencilla de mezclado de vanadato de amonio (NH₄VO₃) y Carbón negro nanométrico, en una solución de agua desionizada y, luego el polvo obtenido debidamente seco se logró transformar en VN a 1100°C. El nitruro de vanadio, solo o combinado con Ti, (V,Ti)N, ha sido utilizado como recubrimiento de componentes metalmecánicos, confiriéndoles excelente resistencia al desgaste y a la oxidación. Estos recubrimientos usualmente son aplicados por termodifusión o deposición química o física en fase vapor (CVD o PVD, siglas en Inglés) [11,12]. También existe interés en el VN como superconductor con temperatura de transición entre 2 – 9 K [13]. Para aplicaciones en catálisis, hay un gran interés industrial en el VN por su grado de selectividad y estabilidad [14-16].

Recientemente, Ortega *et al.* [17] encontraron que el mecanismo de control de la reacción de la síntesis carbotérmica del VN es un modelo cinético de difusión 3-D instantáneo, que implica una nucleación superficial de las partículas y avance de la intercara de reacción. En su caso, el análisis térmico fue realizado hasta 1500°C, tomando muestras templadas desde (a) 650°C, (b) 1000°C, (c) después de 10 min. a 1080°C y (d) 6 h. a 1180°C obteniendo como productos en las diferentes etapas intermedias: (a) VO₂, (b) V₂O₃, (c) V₂O₃ + VN y (d) V₂O₃ + VN, respectivamente. El producto final a 1500°C correspondió a VN y la reacción en general resultó pseudomórfica.

Como se ha mencionado, han sido diversos los métodos de preparación de VN estudiados. En este trabajo, el interés de producción de VN mediante una metodología sencilla, económica y productiva nos ha llevado a utilizar precursores micrométricos comercialmente económicos, procesados de tal forma que rentabilicen el mecanismo de reacción por difusión y su cinética. Se presta un especial interés en el análisis estructural de los productos debido a la factibilidad de obtener VN y/o V(C_xN_y).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Metodología de Síntesis

Las materias primas empleadas fueron vanadato de amonio $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ (MERCK, 99%) y carbón activado [CA] (MERCK, 98%). Inicialmente, la mezcla precursora de los reactivos fue realizada en seco, en un mortero de ágata, durante 15 min. La Figura 1 muestra el grado de interacción alcanzado entre los reactivos, así como su morfología y diferencia en tamaños. La prueba inicial de sintetización del material obtenido, se realizó, en un horno tubular de alúmina, a una isoterma de 1100°C durante 60 min. y bajo una velocidad de flujo de N_2 de 480 ml/min. La velocidad de calentamiento empleada hasta la temperatura de 1100°C fue $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

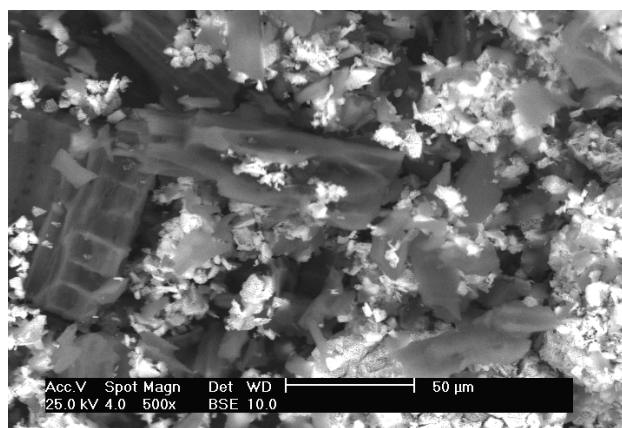
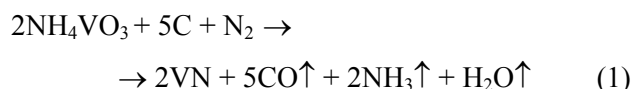


Figura 1. Imagen de MEB en modo de electrones retrodispersados (BSE) de la mezcla en seco de precursores utilizados. Fase clara: NH_4VO_3 , fase oscura: carbón activado.

Este método no permitió obtener la fase nitrada de vanadio (Figura 4). Debido a este resultado se modificó el procedimiento de mezclado al sugerido por Zhao *et al.* [10] con la idea de obtener la mayor interacción posible entre ambos precursores. Se realizó la mezcla en un vaso de precipitado con agua desionizada a 70°C , durante 15 min., bajo agitación constante. La relación, para una masa total de precursores igual a 5 g, se calculó a partir de la estequiometría dada por la ecuación (1):



El producto de la mezcla, luego de secada a 110°C en una estufa, resultó en aglomerados homogéneos, como se muestra en la Figura 2. El tamaño promedio, medido de acuerdo al diámetro equivalente (Deq.), es $280 \mu\text{m}$. Las grietas definen límites de diferentes partículas de CA que tienden a consolidarse por el mezclado.

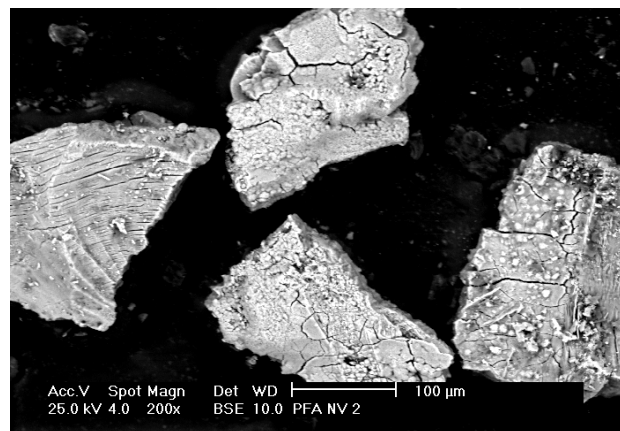


Figura 2. Imagen MEB-BSE de aglomerados de partículas de precursores utilizados en síntesis de NV.

Posteriormente, este material fue tratado térmicamente a 1000 y 1100°C durante 30, 60 y 120 min., en un horno tubular de alúmina LINDBERG BLUE *STF54434C*. La velocidad de calentamiento empleada fue $10^\circ\text{C}/\text{min}$, y la velocidad de flujo permanente, durante todo el ciclo térmico, de N_2 seco fue 480 ml/min. Las mezclas fueron colocadas en naves de grafito abiertas.

2.2 Evaluación Microestructural y Catalítica

Las fases cristalográficas fueron determinadas a partir de los diagramas de DRX, obtenidos en un equipo SIEMENS *D-5005*. Los parámetros de ensayo utilizados fueron radiación $\text{Cu-K}\alpha$, barrido de difracción con paso de $0,02^\circ$ y velocidad de barrido de $2\theta = 3,0^\circ/\text{min}$. Debido a que el VN (JCPDS 35-0768) y V_8C_7 (JCPDS 35-0786) difractan de manera muy similar, se hicieron dos barridos a cada muestra, hasta $2\theta = 90^\circ$ y luego hasta 150° .

La morfología y tamaño de los cristallitos obtenidos, se evaluó utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) PHILIPS *XL-30* con filamento de LaB_6 , en modo de imagen de electrones secundarios (MEB-SE). Las muestras analizadas fueron preparadas inmediatamente luego del proceso de síntesis, mediante dispersión ultrasónica en etanol durante 10 min y, colocada sobre cinta conductora

por micropipeta, secadas al aire y recubiertas con Ni.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se realizó en un equipo VG SCIENTIFIC *Escalab 220i-XL*. El ajuste de las señales obtenidas (“deconvolución”) se hizo con el programa XPSPEAK4.0. Las medidas de área superficial por fisisorción de N_2 a $-196^\circ C$ en los sólidos previamente desgasificados, se obtuvieron en un analizador de adsorción de gas QUANTACHROM, *Quantasorb*. Su superficie fue calculada por el método BET. Se realizaron pruebas de evaluación catalítica en hidro-desulfuración de tiofeno (HDS) a presión atmosférica en un reactor de flujo continuo, luego de la presulfuración in situ de las muestras a $300^\circ C$ con una mezcla CS_2/H_2 a 100 ml/min., durante 2 horas. Los productos generados en la reacción de HDS de tiofeno a $400^\circ C$ se identificaron por cromatografía de gases usando una columna empacada PORAPACK 80/100 de 3 pies de largo instalada en un cromatógrafo de gases VARIAN 3700 con detector FID. Se tomaron muestras cada 8 min. en un tiempo total de reacción de 120 min. y se analizaron conociendo los tiempos de retención y los factores de respuesta, previamente determinados con sustancias patrones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Evaluación de Fases Cristalográficas y Análisis Microestructural

En la Figura 3 se puede observar que el CA utilizado, tiene una estructura amorfa con señales anchas a 2θ de $24,3^\circ$ y $43,4^\circ$, características de un material obtenido mediante carbonización a $400^\circ C$ y posterior activación a $800^\circ C$, ambos procesos en atmósfera de CO_2 (activación física). Las señales de la fase ortorrómbica (Pmab) NH_4VO_3 corresponden a aquellas de la ficha JCPDS 25-0047. El isomorfismo y las pequeñas diferencias en los parámetros de red entre los compuestos cúbicos (estructura tipo B1) VC_y y VN_y hace difícil el análisis de los espectros de rayos X obtenidos. Se ha determinado la factibilidad que el sistema V-C-N presente soluciones sólidas cúbicas de carbonitruros VC_xN_y ($0,75 \leq x+y \leq 1,0$) [19]. También, se ha reportado que la fase $VO_{0,9}$, con espectro de difracción muy similar al del VN hace que la discriminación sea difícil [17]. En las Figuras 4 y 5, se muestran los patrones de difracción, hasta 2θ igual a 90° y 150° respectivamente, obtenidos de las muestras sintetizadas a $1100^\circ C$, con tiempos de tratamiento isotérmico entre 30-120 min, bajo atmósfera de N_2 . No se realizó el estudio de difracción de rayos X a las muestras sintetizadas a $1000^\circ C$ porque la evaluación por MEB-SE mostró que no hubo reacción entre los precursores a ninguno de los tiempos utilizados hasta 120 min.

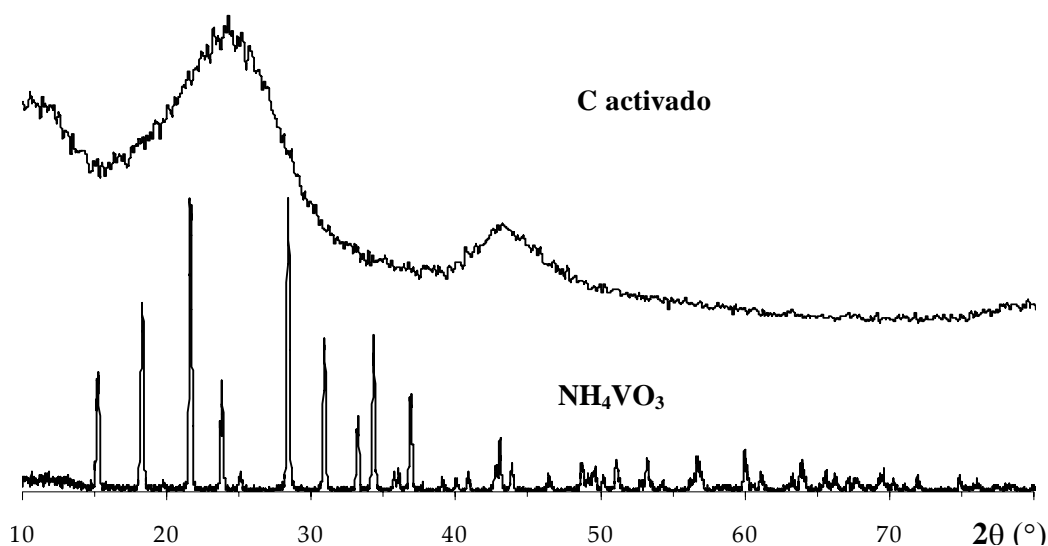


Figura 3. Espectros de difracción de rayos X de materias primas puras utilizadas en la nitruración carbotérmica de VN a $1100^\circ C$.

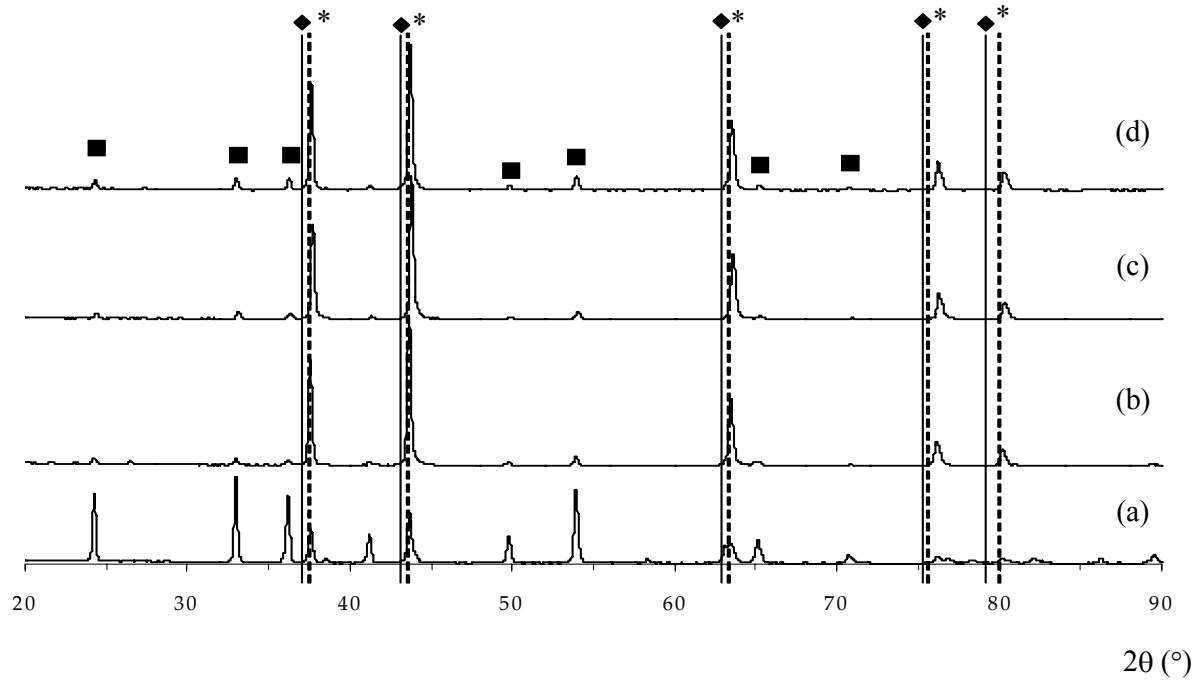


Figura 4. DRX de mezclas de $\text{NH}_4\text{VO}_3 - \text{C}$ preparadas en seco (a) y por disolución en agua desionizada (b-d) sintetizadas en atmósfera de N_2 a 1100°C , durante: (b) 30, (a y c) 60 y (d) 120 min. (*)VN; (■) V_2O_5 ; (♦) V_8C_7 .

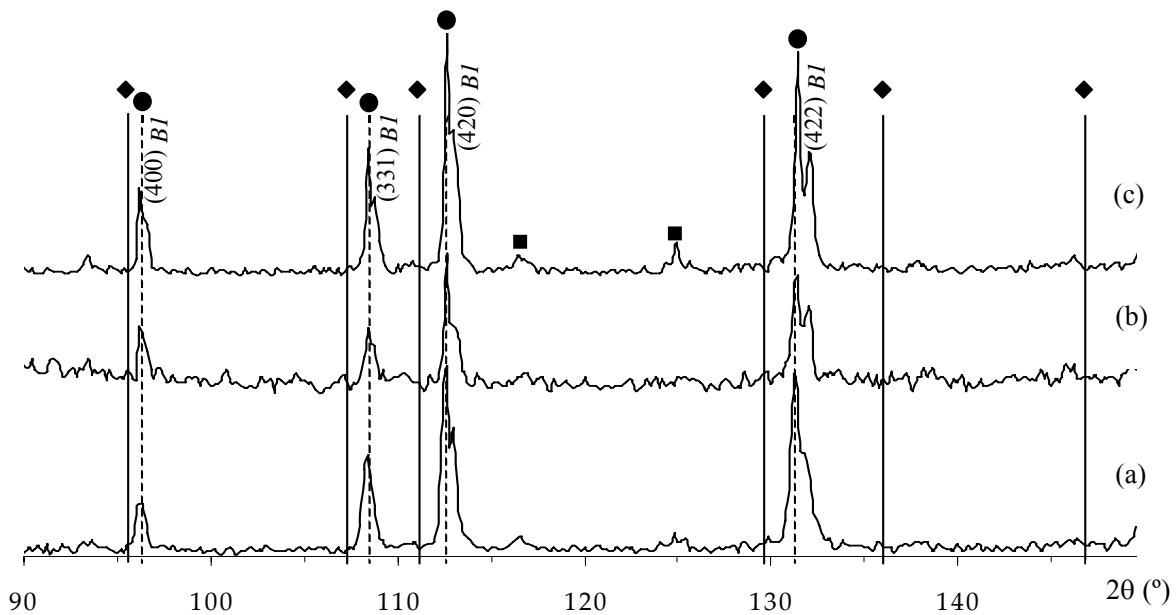


Figura 5. Patrones de DRX de mezclas de $\text{NH}_4\text{VO}_3 - \text{C}$ preparadas por disolución en agua desionizada a 70°C sintetizadas en atmósfera de N_2 a 1100°C , durante: (a) 30, (b) 60 y (c) 120 min. (•) VN; (■) V_2O_5 ; (♦) V_8C_7 .

La Figura 4 evidencia la ventaja del mezclado de los precursores en húmedo. En el espectro de DRX del producto sintetizado durante 30 min. a la temperatura de 1100°C se aprecia un alto grado de transformación en VN, en comparación con aquel proveniente del mezclado en seco, donde hay señales de V_2O_3 (■) (JCPDS 34-0187). Este resultado es similar al obtenido por Ortega *et al.* [17] bajo las condiciones de síntesis descritas en secciones anteriores.

La formación de V_8C_7 (JCPDS 35-0786) se descarta en el sistema de síntesis empleado en este trabajo, no solo porque la reacción de carburación sólido-sólido, es cinéticamente menos probable que aquella de nitruración del V por fase gaseosa. Además, estudios previos realizados por Zhao *et al.* [10] han demostrado que el C (negro de humo en su caso), en las proporciones estequiométricas empleadas, cumple un rol de reductor de los distintos V_xO_y obtenidos como productos intermedios, durante la transformación a VN. Experimentalmente, se corrobora esta hipótesis porque las señales del carburo no están presentes (Figura 5).

En el barrido de 2θ entre 90-150° se evidencia que la fase mayoritaria obtenida es VN. Los dobletes de difracción (*BI*), a partir de la señal (400), podrían corresponder a una cierta cantidad de solución sólida de carbonitruros cúbicos desordenados VC_xN_y , con estructura tipo *BI*, de acuerdo a lo reportado por Lipatnikov *et al.* [18]. Esto se asume porque no se observaron reflexiones anchas características de las fases cúbicas ordenadas $V_8(C,N)_7$ o $V_6(C,N)_5$, propias de la superestructura constituida por la subred de intersticiales no metálicos de C y N y la subred de vacancias.

La observación microscópica en MEB-SE evidenció un cambio en el grado de reactividad entre los precursores para las diferentes condiciones de síntesis empleada. La microestructura fina, constituida por cristalitas isomorfas poliédricas, obtenidos en las muestras sintetizadas durante 60 y 120 min. difiere de aquella producto de la isoterma durante 30 min. El menor diámetro equivalente promedio de partícula (Deq. \approx 300 nm), se observa en el material sintetizado a 1100°C, durante 60 min.

El engrosamiento de las partículas (Deq. \approx 425 nm), cuando el material es sintetizado durante 120 min., podría explicarse por una sinterización o fusión incipiente entre las partículas, que se puede observar en la Figura 6(f) y que también ha sido reportado en

otros trabajos [10]. Otra causa del aumento en el Deq. de los cristalitas es la reoxidación del producto, que aún cuando no se detalla en la textura superficial de la muestra, si se evidenció en el espectro de difracción de rayos X entre 90-150° de la Figura 5(c).

La morfología del material sintetizado durante 30 min. muestra que la reacción no ha sido completa. En la Figura 6(a) se observaron partículas alargadas, mayores a 10 μ m que corresponden a carbón activado sin reaccionar.

Tabla 1. Valores de superficies específicas (Área_{BET}) de los precursores empleados y los nitruros sintetizados a diferentes tiempos de reacción.

Muestra	$\text{Área}_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$
Carbón activado (MERCK)	804
VN (30 min)	112
VN (60 min)	76
VN (120 min)	152

3.2 Evaluación de Medidas de Área BET y de Composición a Nivel Superficial

Las muestras de VN sintetizado a 1100°C, presentaron valores de área superficial entre 75-160 m^2/g , lo cual indica sus buenas características superficiales y con sitios activos, para ser empleados como catalizadores en reacciones donde haya intercambio de hidrógeno, como por ejemplo la hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno. Adicionalmente se evaluó los valores de área BET de los precursores empleados (Tabla 1), excepto el NH_4VO_3 debido a que en el transcurso del análisis por esta técnica su composición se ve modificada.

Mediante el uso de XPS fueron analizadas las regiones del V2p, N1s, O1s y C1s para conocer la estructura electrónica y composición a nivel superficial de los polvos sintetizados. En la Figura 7 se muestran los resultados de la evaluación de la región del V2p luego de la deconvolución de estas señales. Estos espectros XPS muestran la forma del doblete característico de una señal tipo p (para el V2p) con una separación de aproximadamente 7,5 eV entre los componentes V2p_{3/2} y V2p_{1/2}. También se observa la presencia de la señal satélite del O1s que usualmente se encuentra en el rango de energías de enlace establecido en el análisis.

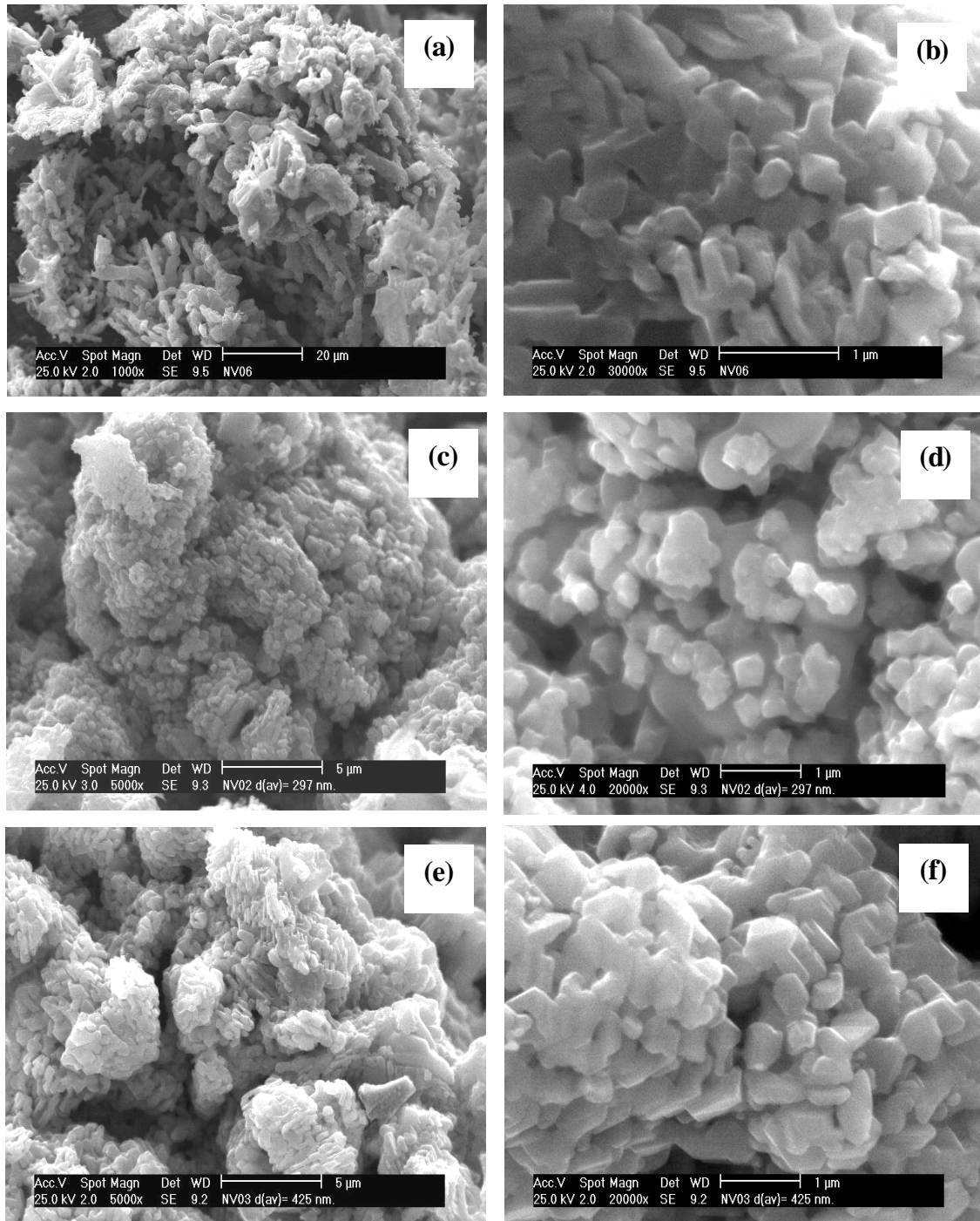


Figura 6. Imágenes de MEB-SE de VN sintetizado a 1100°C en atmósfera de N₂ a diferentes tiempos: (a,b) 30 min, (c,d) 60 min y (e,f) 120 min.

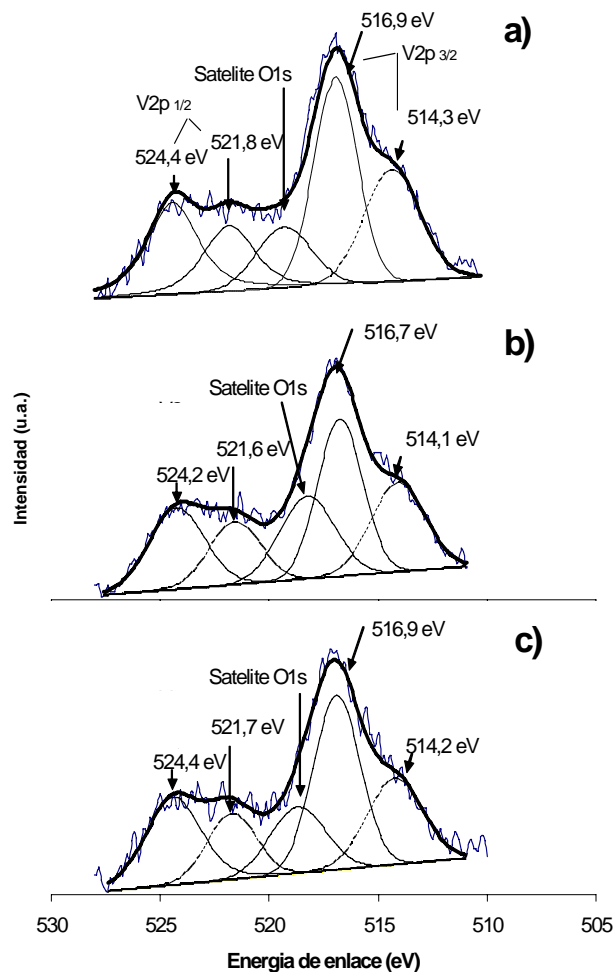


Figura 7. Espectros de XPS en la región del V2p de los sólidos sintetizados a tiempos de nitruración de (a) 30 min, (b) 60 min y (c) 120 min.

Las señales punteadas del V2p_{3/2} alrededor de 514,3; 514,1 y 514,2 ± 0,2 eV, para los catalizadores sintetizados a 30 min (a), 60 min (b) y 120 min (c), respectivamente, son atribuibles a la fase de VN, de acuerdo a lo reportado en la literatura [19,20]. Sin embargo, también se visualiza la contribución de otro doblete con señal V2p_{3/2} entre 516,7-516,9 eV relacionado a óxido de vanadio a nivel superficial [21].

La presencia de una fase V₂O₃ fue observada en los espectros de DRX mostrados en las Figuras 4 y 5, pero debido a que XPS es una técnica superficial, la mayor proporción de la fase oxidada observada en los espectros de la Figura 7 se atribuye a la exposición de las muestras a la atmósfera previo al análisis de XPS, ya que estos análisis no se realizaron inmediatamente después de la síntesis.

En la Figura 8 se presentan los espectros de la señal del N1s para las muestras sintetizadas a 30 min, 60 min y 120 min, en los cuales se confirma la presencia de una única señal alrededor de 397,0 eV, valor correspondiente al N en forma de nitruro [19,20], lo cual es determinante en la identificación de las fases nitradas, vistas por otras técnicas.

Debido a la alta conductividad de las muestras se encontró en todos los espectros un solo pico en la región del C1s a 284,7 eV. (Figura 9), no requiriéndose corrección de la data obtenida directamente del equipo. Se evidencia simultáneamente la ausencia de señales relacionadas con carburos a nivel superficial. La presencia de este pico puede estar relacionada con carbón remanente de la síntesis que se encontraría disperso en forma de carbón grafitico superficial y/o a la contaminación que generan en el interior del equipo los lubricantes empleados por las diversas bombas de vacío necesarias para mantener el sistema bajo vacío ultra-alto.

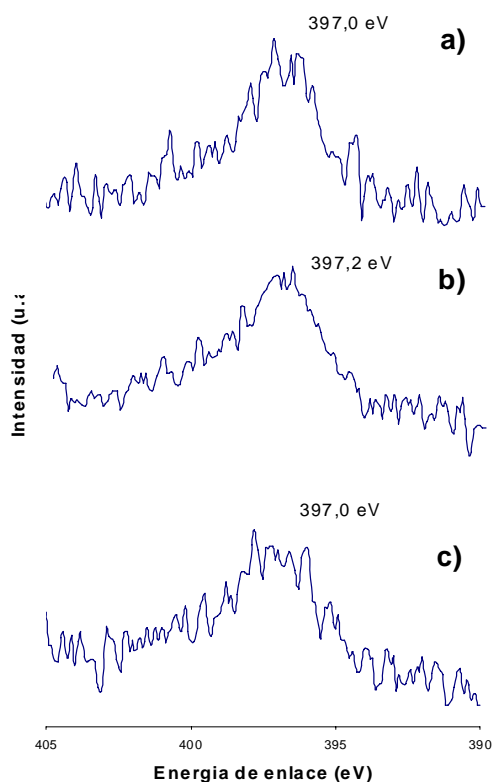


Figura 8. Espectros de XPS en la región del N1s de los sólidos sintetizados a tiempos de nitruración de (a) 30 min, (b) 60 min y (c) 120 min.

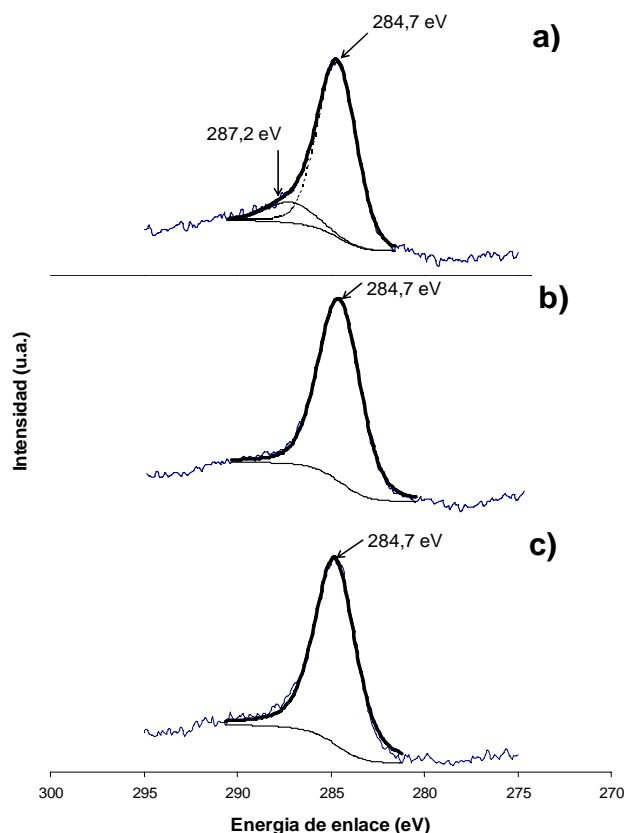


Figura 9. Espectros de XPS en la región del C1s de los sólidos sintetizados a tiempos de nitruración de (a) 30 min, (b) 60 min y (c) 120 min.

3.3 Evaluación de la Actividad Catalítica

La Figura 10 muestra la actividad catalítica, expresada como la constante de velocidad de pseudoprimer orden calculada para un tiempo de 100 min. Esta constante fue calculada, conociendo el flujo de alimentación (F), la masa del catalizador (W) y la conversión de tiofeno (X) mediante la ecuación:

$$k_{HDS} = F/W [\ln(1/(1-X))] \quad (2)$$

El orden de actividad a tiempo de estabilización de todos los catalizadores (Figura 11) fue constante a lo largo de la reacción como VN (120 min) > VN (30 min) > VN (60 min), siendo similares las tendencias para los nitruros preparados a 30 y 60 min al inicio de la reacción. Con respecto a la distribución de productos se encontró que los productos mayoritarios eran los isómeros cis y trans 2-butenos, seguido del butano, tendencia esta que se mantuvo durante toda la evaluación catalítica. La relación entre A_{BET} y la mayor actividad catalítica reportada por los nitruros obtenidos a 120 y 30 min, puede ser atribuido a la mayor distribución de los

sitios activos a lo largo de la superficie del sólido, que están estrechamente relacionados con las propiedades de la textura y estructura cristalina de los catalizadores empleados en reacciones donde haya intercambio de hidrógeno (HDS).

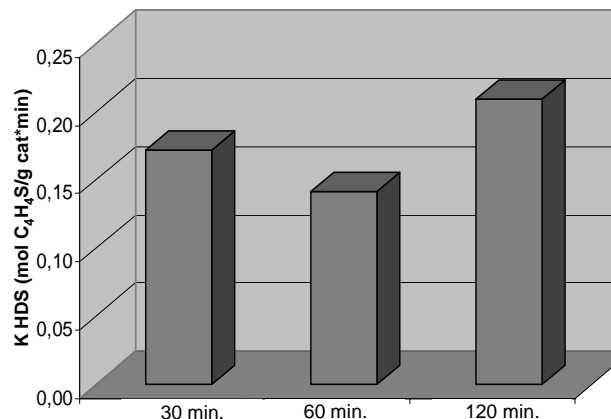


Figura 10. Constante de velocidad de pseudoprimer orden del VN sintetizado a diferentes tiempos de nitruración a 1100°C (30, 60 y 120 min en N₂) en la reacción de HDS de tiofeno a presión atmosférica y T = 400°C.

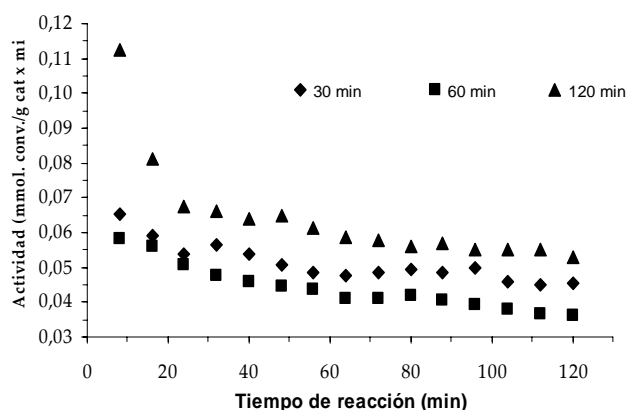


Figura 11. Actividad catalítica en función del tiempo de reacción del VN sintetizado a diferentes tiempos de nitruración a 1100°C (30, 60 y 120 min en N₂) en la reacción de HDS de tiofeno a presión atmosférica y T = 400°C.

4. CONCLUSIONES

La síntesis sólido-gas de VN se realizó a 1100°C y tiempos inferiores a 120 min, partiendo de precursores económicos como son el vanadato de amonio y carbón activado comercial micrométrico. El proceso inicial de mezclado de los precursores es determinante en la cinética de reacción imperante en este sistema. El grado de homogeneidad microestructural de los sólidos de VN alcanzado, promueve una alta reactividad catalítica con buena

estabilidad a lo largo de la reacción, en sistemas donde exista transferencia de H₂, como la hidrodesulfuración de tiofeno. No es posible establecer una relación directa entre la actividad catalítica y el tamaño de cristalito de la microestructura, debido a la influencia de otros factores como C activado remanente o la formación incipiente y su influencia de compuestos que modifican la superestructura cristalina propia del VN.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por FONACIT a través del proyecto de apoyo a grupos G-2000001537 y al apoyo técnico de Carlos Bastidas (DRX), a través del Laboratorio Nacional de Análisis Químico (LAB-199800).

6. REFERENCIAS

- [1] Toth LE, *Transition Metal Carbides and Nitrides*. Nueva York (EE.UU.): Academic Press, 1971.
- [2] Riley FL, *J. Am. Ceram. Soc.* 2000; **83** (2): 245-265.
- [3] Hirai T. En: Brook RJ, Cahn RW, Haasen P, Kramer EJ (eds.), *Functional Gradient Materials. Processing of Ceramics*, pt. 2, vol. 17B. New York (EE.UU.): 1996, p. 293-341.
- [4] Schwartz V, Oyama ST, *Chem. Mater.* 1997; **9** (12): 3052-3059.
- [5] Babaskin YZ, Kraits BL, Laptev VK, Aliev IP, Trineev GA, *Metallurgist.* 1983; **27** (3): 94-96.
- [6] Sansan Y, Nianxin F, Xinhong D, Zhitong S, "Carbothermal Reduction and Nitride preparing for Vanadium Nitride". En: Ghokale A, Li J, Okabe T (eds.), *Characterization of Minerals, Metals and Materials*. Ohio (EE.UU.): TMS, 2007, p. 137.
- [7] Chen L, Gu Y, Shi L, Yang Z, Ma J, Qian Y, *Solid State Comm.* 2004; **132** (5): 343-346.
- [8] Choi D, Kumta PS, *Solid State Lett.* 2005; **8** (8): A418-A422.
- [9] Yang ZH, Cai PJ, Chen LY, Gu YL, Shi L, Zhao A, Qian Y, *J. Alloys Compd.* 2006; **420**: (1-2): 229-232
- [10] Zhao Z, Liu Y, Cao H, Ye J, Gao S, Tu M. *J. Alloys Compd.* 2008; 464 (1-2): 75-80.
- [11] Sen U, *Key Eng. Mater.* 2004; **264-268**: 577-580.
- [12] Parkin IP, Elwin GS, *J. Mater. Chem.* 2001; **11**: 3120-3124.
- [13] Palanivel B, Rajagopalan M, *J. Phys.-Condens. Mat.* 1992; **4** (50): 10377-10384.
- [14] Oyama ST, *Catal. Today* 1992; **15** (2): 179-200.
- [15] Kwon H, Choi S, Thompson LT, *J. Catal.* 1999; **184** (1): 236-244.
- [16] Nagai M, *App. Catal. A-Gen.* 2007; **322**: 178-190.
- [17] Ortega A, Roldan MA, Real C, *Int. J. Chem. Kinet.* 2006; **38** (6): 369-375.
- [18] Lipatnikov VN, Gusev AI, *Inorg. Mater.* 2007; **43** (8): 827-833.
- [19] Glaser A, Surnev S, Netzer FP, Fateh N, Fontalvo GA, Mitterer C, *Surf. Sci.* 2007; **601** (4): 1153-1159.
- [20] Soto G, de la Cruz W, Far MH, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phen.* 2004; **135** (1): 27-39.
- [21] Shi C, Zhu AM, Yang XF, Au CT, *App. Catal. A-Gen.* 2004; **276** (1-2): 223-230.