

## PREPARACIÓN DE COMPLEJOS METÁL-ORGÁNICOS RICOS EN CARBONO Y NITRÓGENO CON APLICACIONES CATALÍTICAS

Carolina Pfaff<sup>1</sup>, Douglas González<sup>1,2\*</sup>, Joaquín Brito<sup>2</sup>, Yraida Díaz<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas, Venezuela.

<sup>2</sup> Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Altos de Pipe, Venezuela.

[Douglasg5986@gmail.com](mailto:Douglasg5986@gmail.com)

### RESUMEN

Se sintetizaron complejos metal-orgánicos de hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) y vanadio (V) con sales orgánicas portadoras de nitrógeno y carbono: hexametilentetramina (HMTA), carbonato de guanidina (CG), carbonato de guanidina amoniacal (CGA), úrea y tartrato de amonio (TA); con el fin de ser empleados para sintetizar carburos y nitruros metálicos, ampliamente utilizados como catalizadores en proceso de refinación. Los sólidos fueron formados por el mezclado de soluciones que contenían a cada una de las especies, buscando la co-precipitación del complejo, variando temperatura (0 - 60°C) y pH (ácido oxálico o hidróxido de amonio); dejando secar a 80 °C por 1 día. La caracterización de los complejos, se basó en Análisis Químico Elemental, Termogravimetría y Espectroscopía Infrarroja, obteniéndose que los sólidos de Fe son altamente higroscópico por lo que se descartan como precursores. Por otra parte, la HMTA, la urea y el carbonato de guanidina son considerados los más idóneos para formar carburos y nitruros, debido al alto contenido del no metal correspondiente. Finalmente, al comparar los iones sulfatos y nitratos como material de partida, se tiene que los primeros dan lugar a sólidos con menos carga hídrica y evidentemente con mayor cantidad de azufre que pudiese emplearse para la formación de sulfuros metálicos.

*Palabras Claves:* complejos metal-orgánico, HMTA, carbonato de guanidina, úrea, catálisis.

### ABSTRACT

Metal-organic complexes of iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni) and vanadium (V) were synthesized with organic nitrogen and carbon-bearing salts: hexamethylenetetramine (HMTA), guanidine carbonate (CG), guanidine carbonate ammonia (CGA), urea and ammonium tartrate (TA); in order to be used to synthesize metal carbides and nitrides, widely used as catalysts in the refining process. The solids were formed by mixing solutions containing each of the species, seeking the co-precipitation of the complex, varying temperature (0 - 60 °C) and pH (oxalic acid or ammonium hydroxide); allowing to dry at 80 °C for 1 day. The characterization of the complexes was based on Elemental Chemical Analysis, Thermogravimetry and Infrared Spectroscopy, obtaining that the Fe solids are highly hygroscopic, so they are discarded as precursors. On the other hand, HMTA, urea and guanidine carbonate are considered the most suitable to form carbides and nitrides, due to the high content of the corresponding non-metal. Finally, when comparing the sulphate and nitrate ions as starting material, the first ones give rise to solids with less water load and evidently with greater amount of sulfur that could be used for the formation of metal sulphides.

*Keywords:* metal-organic complexes, HMTA, guanidine carbonate, urea, catalysis.

## INTRODUCCIÓN

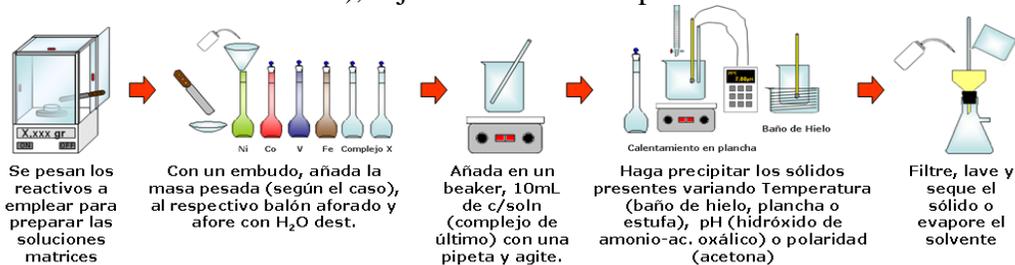
En las últimas décadas son considerables los avances en el descubrimiento de las propiedades que presentan algunos solventes (etanol, acetona, peróxidos, etc.) en la preparación de sólidos catalíticos y precursores cerámicos. Muchos de estos trabajos presentan el potencial avance que ofrecen estos procesos, incluyendo buen control en la composición química, excelente homogeneidad de los sólidos, control en la morfología, pero sobre todo las grandes reducciones en las temperaturas de síntesis en comparación con los métodos metalúrgicos tradicionales, lo que lo hace un método novedoso.

Por otra parte, el incorporar elementos como carbono y nitrógeno en la estructura de los metales producen compuestos con propiedades fisicoquímicas únicas, similares a los refractarios, siendo empleados en una gran variedad de reacciones catalíticas, como: síntesis de amoníaco, metanación, isomerización, hidrotreamiento entre otras [1-8]. Para la síntesis de estos compuestos, se han empleado óxidos del metal a temperaturas entre 900 y 1500 °C [4-5]; mientras que al emplear los óxidos amoniacales (como el metavanadato de amonio), se logra reducir a 600 °C [5-12] debido a la reacción entre el metal y el nitrógeno de la sal para formar más fácilmente el nitruro, ocurriendo lo análogo para los carburos. Otro método de síntesis de estos sólidos es partir una sal del metal a la cual se le hace fluir una corriente de amoníaco (nitruro), metano/hidrógeno (carburos) o sulfuro de hidrógeno (sulfuros), bajo la Reacción a Temperatura Programada (RTP) descrita por Volpe y col. El avance y el reto de la síntesis, estaría en lograr sintetizar estos compuestos a condiciones más favorables como el uso un gas menos costoso como el N<sub>2</sub>; pero lo más importante, lograr reducir la temperatura de síntesis a valores inferiores a los 600 °C, lo cual es posible si la sal de partida contiene al átomo de N o C por lo que se estudia la síntesis de complejos metal-orgánicos ricos en estos elementos [13-15].

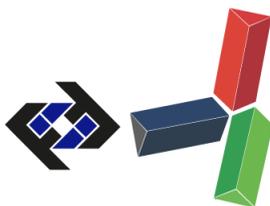
## METODOLOGÍA

**Materiales y Reactivos empleados:** Se emplearon las siguientes sales metálicas: sulfato de cobalto II (CoSO<sub>4</sub>), níquel II (NiSO<sub>4</sub>), hierro II (FeSO<sub>4</sub>) y vanadilo (VOSO<sub>4</sub>), nitrato de cobalto II (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y níquel II (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), todas marca Riedel de Haën; y las siguientes sales orgánicas: carbonato de guanidina [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; carbonato de guanidina amino, [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](NH<sub>4</sub>)CO<sub>3</sub>; hexametilentetramina, N<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>; úrea, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO y tartrato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[COO(COH)<sub>2</sub>COO] marca Mallinckrodt.

**Síntesis de los Complejos Híbridos Metal-Orgánicos:** Se realizó por el mezclado de soluciones acuosas que contenían a cada una de las especies (usando una relación molar de 1/1/10 entre los metales y la sal orgánica), buscando la co-precipitación del complejo, variando temperatura (0 - 60°C) y pH (ácido oxálico o hidróxido de amonio); dejando secar a 80 °C por 1 día.



**Figura 1.** Esquema de síntesis por co-precipitación de los metal-orgánicos.



**Caracterización de los sólidos:** Se realizó a través de: Análisis Químico Elemental (equipo FISON 1108 con automuestreador EAGER 200SC), Análisis Termo Gravimétrico (equipo DUPONT945) y Espectroscopía Infrarroja (equipo Nicolet IS10 marca THERMO).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez sintetizadas las diversas sales metal-orgánicas, tomando en cuenta la fuente de origen orgánica (cinco complejos) y la metálica (nitratos vs sulfatos), se obtuvo que el pH de formación inicial de las soluciones matrices de cada compuesto depende principalmente del compuesto orgánico de partida (tal como se muestra en la Tabla 1), no obstante, la coprecipitación de los sólidos se alcanzó en valores de pH cercanos al neutro. Las soluciones de mayor basicidad corresponden para aquellos formados por el carbonato de guanidina; mientras que los más ácidos fueron los de tartrato de amonio (excepto para el cobalto mono y bimetalico con vanadio y CGA). Por su parte al comparar los nitratos con los sulfatos, se tienen mayor grado de acidez para los segundos, debido a este ión.

**Tabla 1.** Condiciones de pH inicial al mezclar las diversas soluciones empleadas.

Complejo		Sulfatos del metal							Nitratos del metal			
Simbolo	pH	V	Ni	Co	Fe	NiV	CoV	FeV	Ni	Co	NiV	CoV
		3,00	3,35	4,52	4,74	2,57	2,95	3,05	3,01	2,86	2,55	2,05
HMTA	7,52	3,69	6,36	6,49	6,49	5,13	5,46	5,94	7,50	7,21	6,81	6,24
CG	10,91	5,02	8,62	8,31	9,20	8,48	6,75	7,20	10,20	9,86	9,81	10,15
CGA	7,19	3,03	4,95	5,55	5,40	3,79	4,64	3,19	9,81	5,48	5,71	5,80
Urea	7,22	3,93	6,49	5,21	7,35	8,95	6,45	6,39	6,92	9,75	8,12	8,00
TA	5,69	2,94	4,42	4,91	5,30	3,64	4,45	4,30	5,77	6,31	4,78	7,37

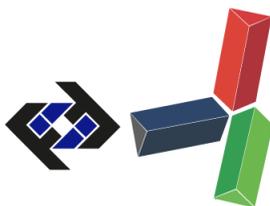
*Valores medidos al minuto de ser añadida la última solución precursora bajo agitación.*

Al analizar el grado de humedad de cada sólido (Figura 2), se obtuvo que los sólidos de hierro, son altamente higroscópicos, haciendo difícil su manipulación para llevarlo a la fase sólida, por lo que se descarta inicialmente para ser empleado como sal precursora másica; no obstante pudiese emplearse como medio impregnante de algún soporte adecuado como alúmina, sílice, entre otros.

**Figura 2.** Fotografías de los sólidos formados a partir de las sales metálicas y los complejos.



**1: Complejos Orgánicos. 2: Sales metálicas. 3: Complejos Co-V (Sulfato). 4: Complejos Ni-V (Sulfato). 5: Complejos Co-V (Nitrato). 6: Complejos Ni-V (Nitrato). 7: Complejos de Fe-V (Sulfato).**



Adicionalmente, en la Tabla 2, se presenta el contenido de carbono y nitrógeno de los diversos precursores realizados (según la fuente orgánica y metálica), a fin de estudiar el potencial de los mismos para ser empleados como precursores catalíticos de nitruros y carburos de los respectivos metales de transición.

**Tabla 2.** Contenido másico de nitrógeno y carbono de los diversos precursores sintetizados.

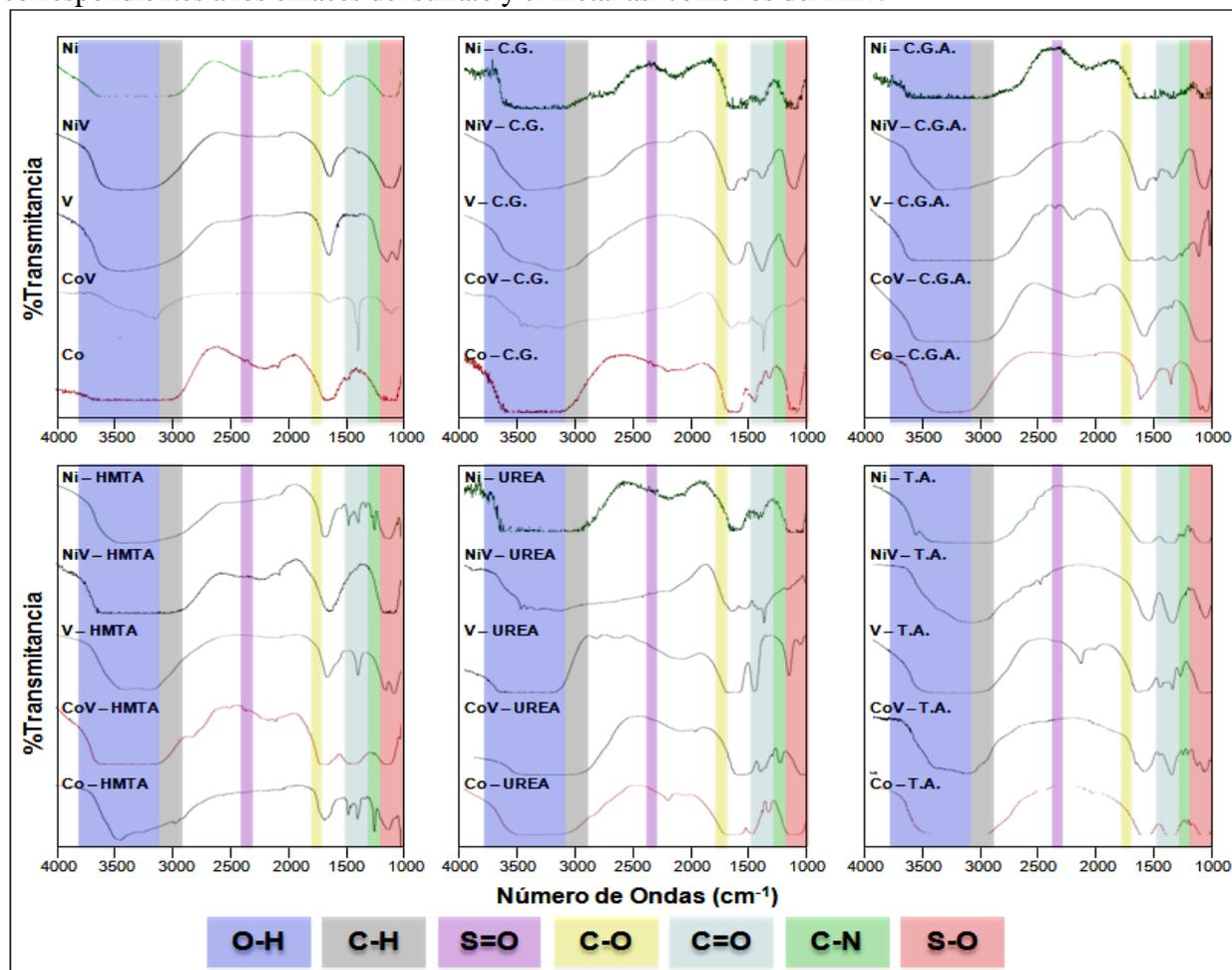
SAL METÁLICA		Carbonato de Guanidina		Carbonato de Guanidina Amoniacal		Hexametilén tretramina		Tartrato de Amonio		Úrea	
		N	C	N	C	N	C	N	C	N	C
Sulfato	V	28,00	10,00	5,00	3,00	35,00	18,00	7,00	11,00	18,00	11,00
	Ni	29,00	7,00	4,00	2,00	33,00	16,00	8,00	17,00	19,00	12,00
	Co	24,00	12,00	7,00	3,00	36,00	20,00	10,00	15,00	26,00	10,00
	Fe	27,00	8,00	6,00	3,00	35,00	18,00	9,00	14,00	15,00	11,00
	NiV	23,00	12,00	7,00	3,00	29,00	13,00	6,00	19,00	14,00	10,00
	CoV	23,00	7,00	10,00	0,00	31,00	12,00	8,00	21,00	16,00	11,00
	FeV	20,00	9,00	5,00	4,00	32,00	12,00	9,00	20,00	10,00	8,00
Nitrato	Ni	19,00	25,00	4,00	3,00	28,00	38,00	10,00	30,00	23,00	17,00
	Co	18,00	25,00	3,00	2,00	29,00	37,00	9,00	29,00	28,00	20,00
	NiV	14,00	20,00	9,00	7,00	15,00	35,00	16,00	26,00	19,00	10,00
	CoV	18,00	24,00	5,00	8,00	19,00	33,00	9,00	29,00	20,00	8,00

Como se aprecia en la tabla, el carbonato de guanidina amoniacal, resulta ser el de menor contenido de nitrógeno y carbono, por lo que si partimos del principio de formar carburos o nitruros a partir de estas cantidades observadas, este complejo es el menos idóneo para la síntesis, de los cinco ligandos estudiados; mientras que el carbonato de guanidina, muestra que en los sulfatos predomina el contenido del nitrógeno frente al carbono, por lo que sería ideal para su uso para producir nitruros (y sulfuros); y que a partir de los nitratos, se obtendría un comportamiento opuesto al esperado siendo idóneos para formar carburos. Al estudiar las posibles acciones que ocasionaron estos resultados, se infiere la transformación de la fase nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) al óxido nítrico gaseoso ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) o la formación de su respectivo ácido, el cual pudo haberse evaporado en el proceso de co-precipitación y secado de la sal.

Caso similar ocurre para los sólidos formados a partir de la hexametiléntetramina, con la salvedad, de que el contenido de carbono en estos sólidos (a partir del nitrato) duplica a los sólidos formados por el carbonato de guanidina. Por consiguiente, si partimos del hecho de que para formar nitruros metálicos se necesitan precursores ricos en nitrógeno, el complejo a ser empleado sería la urea, la HMTA y el carbonato de guanidina; mientras que para formar carburos, se deberían emplear precursores a base del ligando orgánico de tartrato de amonio o de HMTA.

Como segunda técnica de caracterización para dilucidar la estructura de los compuestos y corroborar la selección de los más idóneos para la preparación de nitruros y carburos, se empleó la Espectroscopía Infrarroja (FT-IR), por su fácil disponibilidad, mostrándose en la Figura 3 que los precursores del níquel con cada complejo, presentan una combinación de picos de los sólidos de partida; con similitudes al complejo en las bandas  $3500\text{-}2500\text{cm}^{-1}$  referentes a los enlaces aminos e hidroxilos, y entre  $1500$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  referidas a los enlaces simples y dobles entre C-N y C-O de los carbonatos y metilos

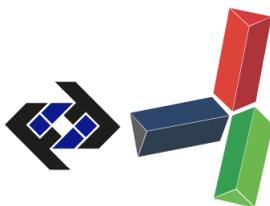
presentes; además presentan estructura similar a las sales metálicas en las bandas 2500-1000 $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los enlaces del sulfato y el metal así como los del KBr.



**Figura 3.** Espectros IR-TF de las sales metal-orgánicas.

En la formación de los compuestos bimetálicos NiV se destaca que el sólido sin el complejo presenta mayor similitud al sulfato de níquel que al de vanadio, sin embargo se observan bandas semejantes a este último en valores inferiores a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Al añadirle los diversos agentes acomplejantes se observan cambios leves en la estructura del espectro entre las cuales tenemos el ensanchamiento de la banda debida a la humedad a causa de la incorporación de los grupos aminos, y cambios leves en la estructura a bandas entre 2000 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  adoptando mayor similitud a la de los complejos.

La formación de los compuestos cobalto-vanadio pueden ser analizados de forma similar al Ni-V, por presentar estos compuestos metálicos las mismas estructuras químicas  $\text{MSO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ . La diferencia radical en los sólidos de cobalto frente a los de níquel, en donde el espectro resultante de la unión de las sales metálicas (sin el complejo) varía fuertemente a los espectros precursores, por lo que se asume la formación de un compuesto más estable con posibles enlaces entre los metales evidenciado por el pico a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , además de formarse un sólido con bajo contenido de humedad (O-H). A valores inferiores a los 1000 $\text{cm}^{-1}$  se evidencia similitud entre el complejo final y el precursor de vanadio.



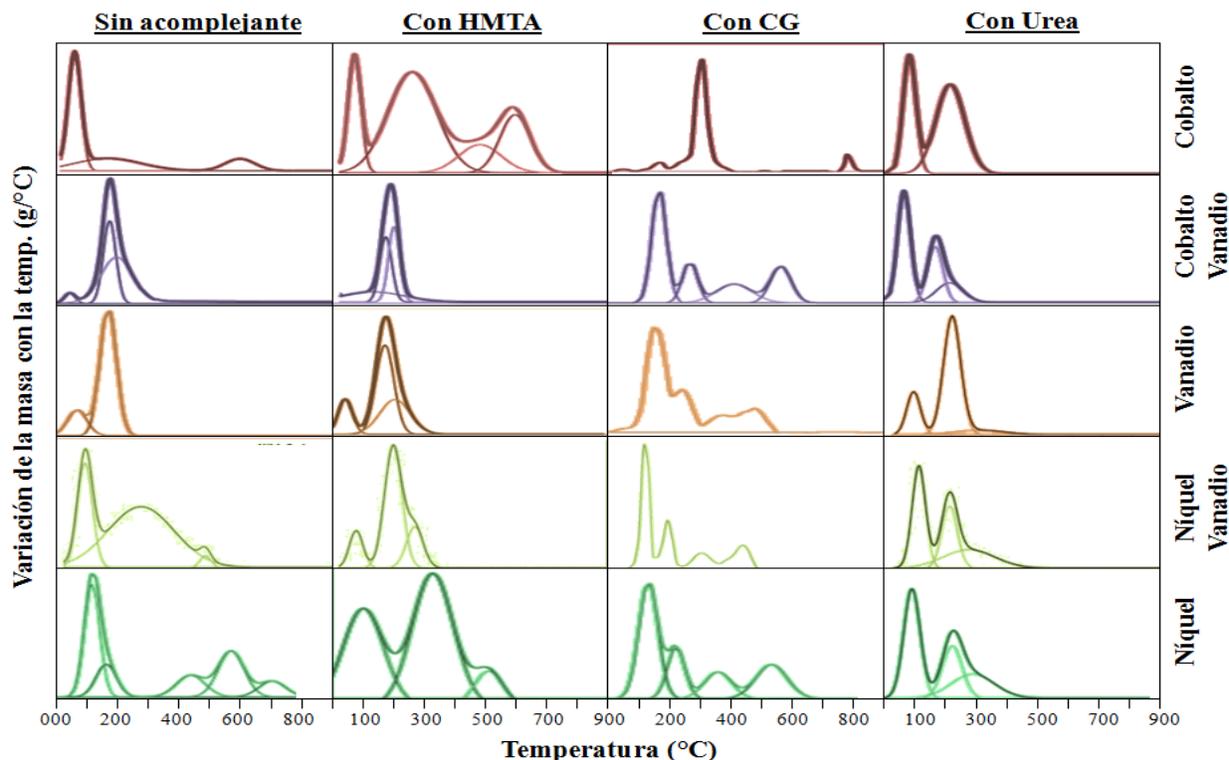
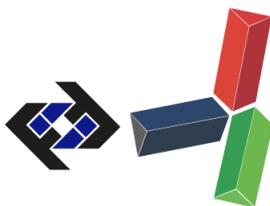
Del análisis de estas dos técnicas de caracterización fisicoquímica (AQE e IR-TF) se puede llevar a cabo una preselección de algunas sales de partida, así como el descarte de algunos de los ligandos orgánicos estudiados. Si enfocamos la presente investigación hacia la formación de precursores idóneos para la síntesis de nitruros metálicos, podemos trabajar con la úrea, la hexametilentetramina y el carbonato de guanidina por presentar mayor contenido de nitrógeno, descartándose al tartrato de amonio (idóneo para carburos) y el carbonato de guanidina amino (descartable ambos casos por su bajo contenido en C y N). Mientras que la fuente metálica más conveniente para estos ligandos seleccionados, serían los sulfatos, tomando la salvedad de que puede dar a lugar como productos secundarios, sulfuros metálicos, que en ocasiones son de interés en la catálisis.

A los complejos preseleccionados anteriormente, se les realizó el cálculo estequiométrico a fin de poder estimar una fórmula molecular que cumpla con el balance de materia para cada sólido. Los resultados de dichos cálculos pueden ser observados en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Formulas Moleculares calculadas a partir del Análisis Químico Elemental.

Complejo Precursor		FÓRMULA MOLECULAR ESTIMADA	Relación Metal:Nitrógeno
Sin Complejo	Ni	NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1:0
	NiV	Ni <sub>4</sub> (VO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	1:1
	V	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	1:1
	CoV	Co <sub>2</sub> (VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(NH <sub>4</sub> ) <sub>1</sub>	2:1
	Co	CoSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1:0
HMTA	Ni	Ni <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(N <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> · 1(H <sub>2</sub> O)	3:32
	NiV	Ni <sub>2</sub> (VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ) <sub>15</sub> · 12(H <sub>2</sub> O)	1:30
	V	(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ) <sub>10</sub> · 3(H <sub>2</sub> O)	1:20
	CoV	Co <sub>2</sub> (VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ) <sub>15</sub> · 12(H <sub>2</sub> O)	1:30
	Co	Co <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(N <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ) <sub>8</sub> · 1(H <sub>2</sub> O)	3:32
C.G.	Ni	Ni <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub> (C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 3(H <sub>2</sub> O)	1:1
	NiV	Ni <sub>2</sub> (VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> · 11(H <sub>2</sub> O)	1:24
	V	(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> )(C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1:3
	CoV	Co <sub>3</sub> (VO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>14</sub> · 18(H <sub>2</sub> O)	1:21
	Co	Co <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 3(H <sub>2</sub> O)	1:1
Úrea	Ni	Ni(SO <sub>4</sub> )(CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> · 2(H <sub>2</sub> O)	1:20
	NiV	Ni(VO <sub>3</sub> )(CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> · 2(H <sub>2</sub> O)	1:10
	V	(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>13</sub>	2:13
	CoV	Co(VO <sub>3</sub> )(CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> · 2(H <sub>2</sub> O)	1:8
	Co	Co(SO <sub>4</sub> )(CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> · 2(H <sub>2</sub> O)	1:24

En las formulas moleculares mostradas en la Tabla 3 se puede observar gran similitud entre las ecuaciones asociadas a los precursores de níquel con las de cobalto. Adicionalmente se aprecia que el uso de los ligandos orgánicos incrementan la relación Metal:Nitrógeno en comparación con los sólidos sin ligandos. Los valores más altos para esta relación se presentan para los precursores elaborados a partir de la HMTA, lo cual se corrobora por el alto contenido de nitrógeno mostrado en la Tabla 2.



**Figura 4.** Termogramas diferenciales (ATD) de las sales metal-orgánicas.

Finalmente, en la Figura 4, se presentan los termogramas diferenciales para las sales metal-orgánicas preseleccionadas anteriormente (HMTA, CG y Urea), donde se puede apreciar en líneas generales que para aquellas donde se emplea la HMTA y al carbonato de guanidina, la temperatura máxima de descomposición está cercana a los 300 y 700 °C (según el metal), mientras que para los sólidos con urea, estos valores decrecen a valores máximos de 450 °C. Independientemente del acomplejante orgánico, al comparar para un mismo metal, se observa que la temperatura se reduce considerablemente, infiriendo así la posibilidad de crear nitruros y carburos a temperaturas mucho más bajas que las convencionales. Por ejemplo, para el níquel sin acomplejante, esta temperatura oscila los 750°C, mientras que al utilizar la HMTA, CG y urea, estos valores se reducen a 500, 550 y 400 °C respectivamente. Es importante mencionar, que la excepción de este comportamiento es el vanadio, ya que de por sí solo contiene como ligando único al ión amino, siendo quien actuaría como agente para la nitruración, tal como se reporta en la teoría a valores cercanos a los 350°C [1, 2, 9].

Por otra parte, se tiene que para los sólidos bimetálicos, la temperatura final de descomposición resulta ser un intermedio entre la de los monometales que le dan origen. De igual forma, para los sólidos de níquel y cobalto se evidencia un mayor contenido de humedad que para el vanadio, esto tras visualizar picos de mayor tamaño a temperaturas cercanas a los 80 y 180 °C (humedad externa e interna), este último valor también adjudicado a la liberación del ión amino de aquellas moléculas que lo contienen, como lo es en el caso del vanadio; teniéndose que los últimos ligandos en salir son los asociados al azufre (SO<sub>x</sub>) y al carbono (CO<sub>x</sub>), razón por la cual es de mayor severidad obtener un carburo que un nitruro [1, 2, 9].

## CONCLUSIONES

De la siguiente investigación se concluye que:

- 1.- Se obtuvieron sales metal-orgánicas a partir de sulfatos y nitratos de níquel, cobalto, hierro y vanadio; con complejos orgánicos ricos en carbono e hidrógeno (HMTA, CG, CGA, urea y TA).
- 2.- Los sólidos resultantes que involucran al hierro suelen ser muy higroscópicos, lo cual no es apropiado para la formación de sales en fase sólida.
- 3.- Los sólidos a base de cobalto suelen ser rojizos y morados debido al  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{V}^{+3}$ , mientras que los de níquel presentan coloración verdosa debido al  $\text{Ni}^{+2}$ ; aunque algunos de ellos fueron rosados.
- 4.- La HMTA, la urea y el carbonato de guanidina son los más idóneos para formar nitruros, debido al alto contenido de nitrógeno, descartándose al tartrato de amonio (idóneo para carburos) y al carbonato de guanidina amoniaco (con bajo contenido de N y C).
- 5.- Al comparar los iones sulfatos y nitratos, se tiene que los primeros dan lugar a sólidos con menos carga hídrica y evidentemente con mayor cantidad de azufre que pudiese emplearse para la formación de sulfuros metálicos.
- 6.- Según el ATD, se logra disminuir la temperatura de descomposición de algunos de los metales, siendo esto favorable para la formación de nitruros, en especial para el vanadio y los bimetálicos que lo contienen.

## REFERENCIAS

- [1] R. Missen, "Chemical reaction engineering and Kinetics", John Wiley & Sons, Inc., EEUU, p.254.
- [2] S.T. Oyama, Catal. Today 15 (1992) 179.
- [3] P. DaCosta, J.L. Lemberton, C. Potvin, J.M. Manoli, G. Perot, M. Breysse, G. Djega-Mariadassou, Catal. Today 65 (2001) 195.
- [4] S.J. Liaw, A. Raje, K.V.R. Chary, B.H. Davis, Appl. Catal. A: General 123 (1995) 251.
- [5] S. Ramanathan, S.T. Oyama, J. Phys. Chem. 99 (1995) 16365.
- [6] D.J. Sajkowski, S.T. Oyama, Appl. Catal. A: General 134 (1996) 339.
- [7] J.A. Melo-Banda, J.M. Dominguez, G. Sandoval-Robles, Catal. Today 65 (2001) 279.
- [8] K.S. Weil, P.N. Kumta, J. Grins, J. Solid State Chem. 146 (1999)22.
- [9] C. Thomas, "Catalytic processes and proven catalysts", Academia Press, New York, 1970, p.89.
- [10] G. Aguilar, "Fundamentos de Catálisis", Alfaomega, Barcelona, 2001.
- [11] V.A. Matylitskaya, et all. *Applied Surface Science*, 252, 1, 2005, 205
- [12] M. Nagai *Applied Catalysis A: General*, 322, 2007, 178
- [13] M. Ziolek *Catalysis Today*, 78, 1-4, February 2003, 47
- [14] V. Teixeira, et all. *Journal Solid State, Chem.* 124 (1996) 123.
- [15] P. Afanasiev et all. *Journal of Solid Chemistry*, 2006, 179, p. 3314-3323.

### Agradecimientos:

- 1.- Al Consejo de Desarrollo Científico Humanístico (CDCH-UCV), bajo el Proyecto Nro PI-08-8336-2011/1.
- 2.- Al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONACIT), bajo el Proyecto PEI Nro. 2011000336.
- 3.- Al Centro de Estudios Avanzados del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas.