

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIOS DE EVALUACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO-VANADIO PARA PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Marcano V
Gaddbriel A
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2012

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIOS DE EVALUACIÓN DE CARBUROS Y NITRURO DE NIOBIO-VANADIO PARA PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO.

TUTOR ACADÉMICO: Profa. Carolina Pfaff

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Marcano V
Gaddbriel A
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2012

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a mi querida Universidad Central de Venezuela (UCV), por estos últimos años en sus mágicas instalaciones llenas de buenos profesores, en las que realice mis estudios en tan extraordinaria carrera. También quiero agradecer al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) en especial, al Laboratorio de Físicoquímica de Superficies del Dr. Brito por su valiosa ayuda y apoyo; en particular al Ing. Yraida Díaz por su máxima colaboración durante mi estadía en el IVIC.

Mi más profundo agradecimiento a mi tutora, la profesora Carolina Pfaff por confiar en mí para la elaboración de este trabajo, por brindarme siempre su máxima colaboración, enseñarme a ver con **FE** y darme su maravillosa amistad, tan envidiada por sus demás tesisistas incluyendo al Profesor Douglas González; al que agradezco a pesar de sus celos su valiosa ayuda con pequeños detalles que se hicieron bastantes significativos al final, en cada uno de los experimentos realizados.

Doy las gracias y dedico este triunfo, a mi familia en especial a mis padres, por acompañarme durante toda mi vida y sobretodo en estos últimos largos años, en tan especial camino para lograr mi anhelada meta de ser Ingeniero Químico.

A todos mis buenos amigos pero muy en especial a Yuraima. (Yuris), por formar un sólido grupo de amigos de metas comunes. A mis chicas superpoderosas: Sayidh, Franca y Erika. A mi fiel grupo de diseño: Adriana, Andreina, Geovanny y Miguel. A la buena pareja de amigos: Johnattan y Suha. Al tío Axel. Y al eterno filósofo de frases incomprensibles: Carlos S. Y a todos los demás que conocí durante mi permanencia dentro de la escuela de Ing. Química, y también a los que decidieron irse a otras escuela: Martín, Nicolás, Alejandro, Frederick, Rommel y José David.

Por último quiero agradecer a mi gran Amigo Gabriel Useche por acompañarme durante varios años, simplemente por dedicarte a un mundo distinto al de la ingeniería en el que las fantasías se vuelven realidad "el mágico mundo del cine".

Gracias a todos.

Marcano V. Gaddbriel A.

ESTUDIOS DE EVALUACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO-VANADIO PARA PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO.

Tutor académico: Prof Carolina Pfaff. Caracas, UCV.

Tesis, Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.

Año 2012, 78 p.

Palabras claves: carburos, nitruros, reacción a temperatura programada (RTP), hexametilentetramina (HMTA), hidrodesulfuración (HDS).

Resumen: Se sintetizaron carburos y nitruros (másicos) bimetálicos de niobio-vanadio, para ser evaluados como potenciales catalizadores en el proceso de hidrodesulfuración de tiofeno. Estos fueron obtenidos a partir de la descomposición térmica de complejos precursores formados con las sales de los metales y hexametilentetramina ($C_6H_{12}N_4$) como agente ligando, empleando para ello el método de Reacción a Temperatura Programada. Se caracterizaron los sólidos obtenidos mediante técnicas analíticas como: Difracción de Rayos X (DRX), Área Superficial (BET), Análisis Químico Elemental (AQE) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Identificándose la formación de un nuevo complejo bimetálico de niobio-vanadio y hexametilentetramina, sin embargo, la ausencia de señales características de carburos y nitruros, en los patrones de difracción de rayos X no permitió la identificación de los catalizadores sintetizados. Al evaluar la actividad catalítica de los sólidos sintetizados, en la reacción de HDS a presión atmosférica se evidenció una baja conversión de tiofeno (~ 5%) desactivándose los mismos a la hora de reacción.

INDICE GENERAL

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.	1
Planteamiento del problema.	1
CAPITULO II. OBJETIVOS.	5
General.	5
Específicos.	5
CAPÍTULO III. MARCO REFERENCIAL.	6
<i>Petróleo y Refinación.</i>	6
<i>Hidrotratamiento.</i>	8
<i>Heteroátomos y compuestos no deseados.</i>	9
<i>Catalizador.</i>	10
<i>Reactividad de los compuestos sulfurados.</i>	11
<i>Mecanismo de reacción.</i>	11
<i>Desactivación del catalizador de hidrotratamiento.</i>	12
<i>Nuevos catalizadores para el proceso de HDS.</i>	13
<i>Carburos y nitruros de metales de transición.</i>	13
<i>Hexametilentetramina.</i>	16
<i>Catalizadores a base de Niobio-Vanadio.</i>	17
<i>Métodos de caracterización catalítica.</i>	19
<i>Análisis elemental.</i>	19
<i>Análisis termogravimétrico (TGA).</i>	19
<i>Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).</i>	20
<i>Difracción de rayos X (XRD).</i>	20
<i>Análisis de área superficial (BET).</i>	21
<i>Microscopía electrónica.</i>	21
CAPITULO IV. METODOLOGÍA.	22
<i>Síntesis del complejo precursor.</i>	22
<i>Caracterización del precursor.</i>	23

<i>Síntesis de los carburos y nitruros</i>	24
<i>Caracterización de los sólidos obtenidos</i>	24
<i>Caracterización catalítica</i>	25
<i>Molécula modelo (tiofeno)</i>	25
CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
<i>Complejo precursor</i>	27
<i>Sólidos catalíticos</i>	34
<i>Vanadio</i>	34
<i>Niobio</i>	37
<i>Vanadio-Niobio</i>	39
<i>Evaluación catalítica</i>	62
CAPITULO VI. CONCLUSIONES	66
CAPITULO VII. RECOMENDACIONES	68
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
ANEXOS	72

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla N° 1. Evolución del contenido de azufre, para combustibles.	1
Tabla N° 2. Propiedades de crudos pesados venezolanos.....	2
Tabla N° 3. Compuestos sulfurados presentes en el crudo	3
Tabla N° 4. Características de las fracciones del crudo.....	7
Tabla N° 5. Procesos de refinación.....	7
Tabla N° 6. Compuestos sulfurados presentes en el crudo	9
Tabla N° 7. Reactividad de los compuestos sulfurados.	11
Tabla N° 8. Reactivos empleados en la síntesis del complejo precursor y los sólidos catalíticos.	22
Tabla N° 9. Condiciones de síntesis de los complejos precursores.....	27
Tabla N° 10. Análisis elemental de los complejos precursores preparados..	28
Tabla N° 11. Composición del complejo V-Nb-HMTA (obtenida por EDX). ...	28
Tabla N° 12. Fórmulas empíricas de los complejos precursores.	29
Tabla N° 13. Puntos de inflexión de la curva ATG del complejo (V-Nb-HMTA).	30
Tabla N° 14. Datos de EDX del complejo precursor.	33
Tabla N° 15. Parámetros de síntesis de los sólidos catalíticos de vanadio. .	34
Tabla N° 16. Datos de EDX del nitruro de vanadio.	36
Tabla N° 17. Parámetros de síntesis de los sólidos catalíticos de niobio.	37
Tabla N° 18. Condiciones de calcinación del complejo precursor.	39
Tabla N° 19. Composición del complejo calcinado (obtenida por EDX).....	40
Tabla N° 20. Datos de EDX de los nitruros bimetálicos preparados.	42
Tabla N° 21. Distribución de los metales en el nitruro (C _x).	43
Tabla N° 22. Distribución de los metales en el nitruro (O _x).	44
Tabla N° 23. Análisis elemental de los carburos bimetálicos.	46
Tabla N° 24. Análisis elemental de los sólidos obtenidos por descomposición térmica.	47
Tabla N° 25. Condiciones de síntesis del nuevo complejo precursor.	49

Tabla N° 26. Puntos de inflexión de la curva ATG del complejo precursor...	52
Tabla N° 27. Análisis elemental del complejo precursor.....	53
Tabla N° 28. Análisis químico elemental de los sólidos sintetizados por descomposición térmica en atmósfera inerte.....	54
Tabla N° 29. Distribución de los metales en los sólidos preparados por descomposición térmica en atmósfera inerte.....	56
Tabla N° 30. Análisis químico de los sólidos sintetizados por RTP	57
Tabla N° 31. Comparación del porcentaje de N y C en el proceso de nitruración y carburación de los sólidos sintetizados	58
Tabla N° 32. Distribución de los metales en los sólidos preparados por RTP.	60
Tabla N° 33. Relación de distribución entre el carbono y los metales en el carburo sintetizado.....	61
Tabla N° 34. Comparación del nitruro antes y después del HDS de tiofeno.	64

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura N° 1. Representación de una refinería.....	8
Figura N° 2. Mecanismo de reacción propuesto para el HDS de tiofeno. (Topsoe, Clausen, y Massoth 1996).	12
Figura N° 3. Estructura molecular de la hexametilentetramina.	16
Figura N° 4. Método de difracción de rayos X.	20
Figura N° 5. Termogramas de descomposición del complejo (V-Nb-HMTA). 29	
Figura N° 6. Difractograma de Rayos X del complejo precursor (V-Nb-HMTA).	31
Figura N° 7. Espectros infrarrojos de los complejos precursores.	32
Figura N° 8. Microscopia electrónica de barrido del precursor V-Nb-HMTA. 33	
Figura N° 9. Difractogramas de Rayos X de los sólidos catalíticos de vanadio.	35
Figura N° 10. Microscopía electrónica de barrido del nitruro de vanadio.	36
Figura N° 11. Difractogramas de los sólidos catalíticos de niobio.....	38
Figura N° 12. Microscopía electrónica del precursor calcinado.	39
Figura N° 13. Difractograma del complejo V-Nb-HMTA calcinado.....	40
Figura N° 14. Difractogramas de los sólidos obtenidos por RTP bajo atmósfera de NH ₃	41
Figura N° 15. Microscopia electrónica de barrido de los nitruros bimetálicos.	42
Figura N° 16. Difractogramas de los sólidos obtenidos por RTP bajo atmósfera de CH ₄ /H ₂	45
Figura N° 17. Difractogramas de los sólidos obtenidos por descomposición térmica en atmósfera inerte.	48
Figura N° 18. Espectro Infrarrojo del complejo precursor.	49
Figura N° 19. Difractograma de rayos X del nuevo complejo precursor.	50
Figura N° 20. Ampliación de la Figura N° 15 rango 2θ (15°-50°).	51
Figura N° 21. Termograma de descomposición del nuevo complejo precursor (atm N ₂).....	52

Figura N° 22. Microscopia electrónica de barrido del complejo precursor. ...	54
Figura N° 23. Difractogramas de los solidos sintetizados por descomposición térmica en atmosfera inerte.	55
Figura N° 24. Difractogramas de los solidos obtenidos por RTP.	59
Figura N° 25. Conversión de tiofeno en la reacción de hidrodesulfuración (P _{atm}).	62
Figura N° 26. Difractograma del nitruro de vanadio antes y después del HDS.	63

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.

Planteamiento del problema.

Hoy en día las perspectivas a futuro de los procesos de refinación de petróleo plantean una evolución, requisitos ambientales y preocupaciones de ahorro de energía obligan a las refinerías a mejorar la calidad de los combustibles que producen, en especial por el aumento exponencial de las emisiones de CO₂, SO_x, NO_x, partículas, y compuestos orgánicos volátiles (COV) a la atmósfera, generadas por los procesos de combustión de los derivados del petróleo.

Estrictas regulaciones ambientales, con límites máximos de agentes tóxicos permitidos en los combustibles, como se muestra en la Tabla N° 1, proponen modificaciones a los procesos establecidos de refinación. Principalmente en los procesos de hidrotratamiento, que han sido empleados en la industria petrolera por más de 40 años, para disminuir el contenido de contaminantes presentes en las fracciones del crudo en forma de heteroátomos (S, N, O, V, Ni, etc) y moléculas orgánicas de alto peso molecular. En donde son utilizados los procesos de remoción como: hidrosulfuración (HDS), hidrosnitrogenación (HDN), hidroxigenación (HDO) e hidrosmetalización (HDM). De igual forma se utilizan otros procesos como hidrogenación (HYD), hidrosaromatización (HDA), isomerización (ISM) e hidrocraqueo (HCG) para reducir y estabilizar los productos de las reacciones de estos procesos

Tabla N° 1. Evolución del contenido de azufre, para combustibles.

	2000	2005	2008	2010
S _{gasolina} (ppm)*	330	30	10	<10
S _{diesel} (ppm)*	500	50	15	<10

* US Environmental Protection Agency

Los catalizadores convencionales utilizados actualmente en los procesos de hidrotratamiento contienen al menos dos metales de transición, de los grupos VI y VIII de la tabla periódica de alta área superficial soportados sobre alúmina, los cuales poseen una alta actividad y selectividad para las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación.

Sin embargo estos catalizadores se ven afectados por diversas razones, es por ello, que para garantizar el cumplimiento de las normas ambientales implementadas en mayor número de países se deben desarrollar nuevos sólidos, para ser utilizados en los reactores actuales, que sean efectivos en la reducción de azufre y nitrógeno, con menor desactivación catalítica y menor consumo de hidrógeno.

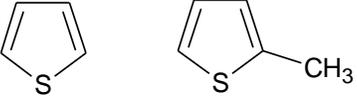
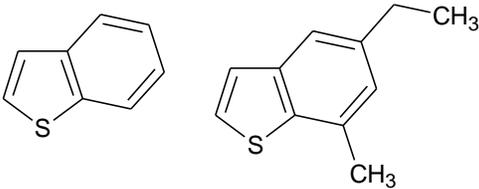
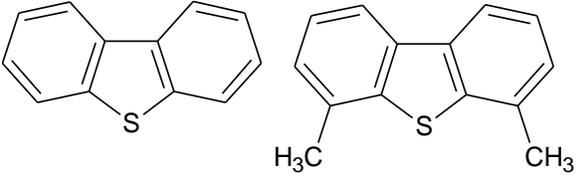
Debido a la disminución gradual de los crudos livianos y medianos, producto del aumento de la oferta de los crudos pesados y extrapesados, que poseen un mayor contenido de contaminantes. En la Tabla N° 2 se muestran algunas características de los crudos pesados nacionales.

Tabla N° 2. Propiedades de crudos pesados venezolanos.

Características	Bachaquero	Boscan	Lagunillas
°API	12,4	10,1	12,5
Azufre (%p/p)	3,5	5,9	2,6
Nitrógeno (%p/p)	0,56	0,52	0,32
V-Ni (ppm)	470	1750	400

En el caso de los crudos nacionales tal como se muestra en la Tabla N° 2 el azufre el contaminante más abundante en el crudo y esta presente en diversos tipos de compuestos sulfurados, como se muestra en la Tabla N° 3.

Tabla N° 3. Compuestos sulfurados presentes en el crudo

Compuestos sulfurados	
Tioles (mercaptanos), Sulfuros, Disulfuros	$\begin{array}{ccc} \text{R}-\text{S}-\text{H} & \text{R}-\text{S}-\text{R} & \text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R} \end{array}$
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Dibenzotiofenos	

Siendo los compuestos sulfurados los contaminantes más abundantes presentes en el crudo, la hidrodesulfuración es el método más eficiente para resolver los inconvenientes ocasionados por este tipo de compuestos, sin embargo, con el empleo de los catalizadores actuales no se logran cumplir las metas de reducción de contaminantes en los productos derivados del petróleo.

Las principales alternativas a los catalizadores actuales de los procesos de hidrotratamiento, son los carburos y nitruros de metales de transición, que han sido ampliamente estudiados a nivel mundial como catalizadores activos

para procesos de hidrotratamiento (HDS y HDN), hidrogenación, e hidrogenólisis, con propiedades parecidas a las de los metales nobles como el platino (Pt) y el paladio (Pd).

Los carburos y nitruros de metales de transición, poseen propiedades físicas, químicas y catalíticas únicas, con alto desempeño como catalizadores de hidrotratamiento, adicionalmente se pueden sintetizar con una alta área superficial similar a la de los catalizadores comerciales bajo el método de Reacción a Temperatura Programado.

Dado el interés de estudiar los efectos catalíticos de los metales de transición para la remoción de compuestos sulfurados, se desean sintetizar carburos y nitruros bimetálicos de metales de transición (niobio y vanadio) por el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP), como potenciales catalizadores para procesos de (HDS y HDN) a partir de la formación de complejos de niobio-vanadio y hexametilentetramina (HMTA), comparando y evaluando su actividad catalítica, empleando tanto moléculas modelo como: el tiofeno y benzotiofeno, y cargas reales de productos de refinación como gasóleos de vacío (VGO).

CAPITULO II. OBJETIVOS.

Con el fin de resolver el problema mostrado anteriormente se plantean los siguientes objetivos.

General.

Estudiar y comparar las propiedades catalíticas de Carburos y Nitruros de niobio-vanadio ($Nb_xV_yC_z$ y $Nb_xV_yN_z$), en procesos de hidrotratamiento.

Específicos.

1. Sintetizar y caracterizar complejos de niobio-vanadio, empleando sales amoniacales de los metales y hexametilentetramina (HMTA) como agente acomplejante.
2. Sintetizar y caracterizar carburos y nitruros de niobio-vanadio por el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP), utilizando como gases: H_2 , N_2 , CH_4/H_2 y NH_3 , respectivamente.
3. Evaluar los catalizadores obtenidos, en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.
4. Evaluar los catalizadores obtenidos, en el proceso de hidrotratamiento de gasóleo de vacío (VGO).

CAPÍTULO III. MARCO REFERENCIAL.

En la actualidad, la industria de refinación de petróleo enfrenta uno de los más grandes retos de evolución de su historia, a causa de la continua disminución de las emisiones permisibles de SO_x, NO_x y aromáticos, producto de la combustión de los combustibles que en ellas se producen. Es por ello que se requiere introducir nuevas mejoras en el proceso de hidrotratamiento, para disminuir el alto contenido de nitrógeno y azufre de las fracciones del crudo, mediante el desarrollo de nuevos y mejores catalizadores, más efectivos en la reducción de nitrógeno y azufre, con menos desactivación catalítica y menor consumo de hidrógeno.

Petróleo y Refinación.

El petróleo o crudo, es una mezcla de diferentes hidrocarburos generalmente en estado líquido, que posee varios puntos de ebullición que van desde la temperatura ambiente a más de 600°C. El crudo contiene alcanos (parafinas), ciclo alcanos (naftenos), alquenos (olefinas) y compuestos aromáticos, algunos de ellos contaminados por heteroátomos no deseados como: azufre (0-3%), nitrógeno (0-0,5%), oxígeno, vanadio y níquel.

La refinación del crudo comprende una serie de pasos, en los cuales la alimentación es sujeta a una serie de complejos procesos físicos y químicos que generan una variedad de productos gaseosos y líquidos (Tabla N° 4), con la calidad y cantidad necesaria para el mercado.

Las refinerías están integradas por una serie de plantas (Figura N° 1) que varían en número según el producto deseado, que usualmente se obtienen por medio del proceso de destilación atmosférica, y de vacío. Adicionalmente se emplean otros procesos de refinación (Tabla N° 5) que son seleccionados en las refinerías de acuerdo a las características de la alimentación, para cumplir con las especificaciones comerciales de los productos elaborados.

Tabla N° 4. Características de las fracciones del crudo.

Fracción	Pe (°C)	V (%)	ρ (kg/L)	S (%p/p)
Gas (LPG)		1,5	0,5	0
Nafta Liviana ($\leq C_5$)	<80	6	0,66	0
Nafta pesada (C_5-C_{10})	80-170	15	0,74	0,02
Kerosén	170-220	9	0,79	0,1
Gasóleo	220-360	25	0,87	0,8
Gasóleo de vacío ($C_{20}-C_{40}$)	360-530	23	0,92	1,4
Residuo ($\geq C_{40}$)	>530	20	1,02	2,2

Tabla N° 5. Procesos de refinación.

Proceso		
Hidrotratamiento	Remoción de heteroátomos (S, N, O y metales) e hidrogenación de aromáticos	Catalizador
HDS	Hidrodeshulfuración (producción de H_2S)	$CoMoS_2/Al_2O_3$ $NiWS_2/Al_2O_3$
HDN	Hidrodeshnitrogenación (producción de NH_3)	$NiMoS_2/Al_2O_3$
HDO	Hidrodeshoxigenación (producción de H_2O)	$CoMoS_2/Al_2O_3$
Reformación	Conversión de nafta en gasolina de alta calidad	$Pt-Re/Al_2O_3$
Hidrocraqueo	Conversión de gasóleo en combustibles livianos	$NiMo/Al_2O_3$ $Pt-Pd/Al_2O_3$
FCC	Conversión de gasóleo de vacío en combustibles livianos	Zeolita Y

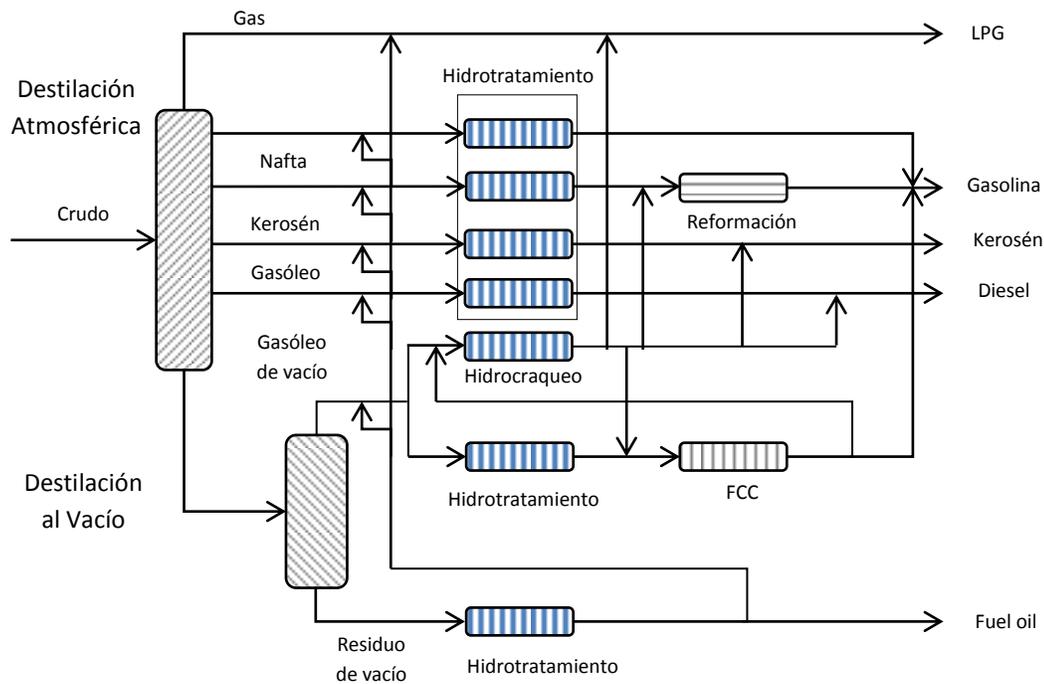


Figura N° 1. Representación de una refinería.

Hidrot ratamiento.

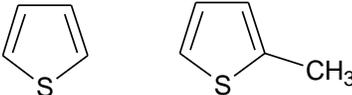
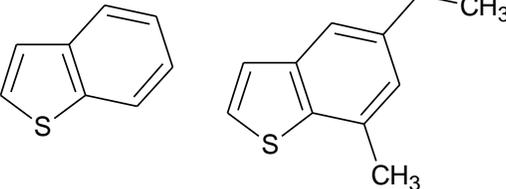
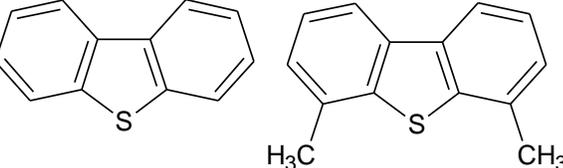
El hidrot ratamiento ha sido uno de los más importantes grupos de procesos empleados por las refinerías por más de 60 años, para disminuir el contenido de heteroátomos (S, N, O, V, Ni, etc) de las fracciones del petróleo.

En el hidrot ratamiento la alimentación reacciona con hidrógeno a alta temperatura (300-450°C), en elevadas presiones (0,7-15MPa), bajo la presencia de un catalizador de hidrogenación, usualmente cobalto-molibdeno (Co-Mo) o níquel-molibdeno (Ni-Mo) en alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Durante el hidrot ratamiento los heteroátomos son removidos en forma de sulfuro de hidrógeno (H_2S), amoníaco (NH_3), agua (H_2O), y las especies como vanadio (V) y níquel (Ni) son removidas simultáneamente por reacciones de hidrodeshmetalización (Speight & Ozum, 2002).

Heteroátomos y compuestos no deseados.

El azufre en el crudo esta presente en forma de compuestos orgánicos, tales como: mercaptanos (R-SH), sulfuros (R-S-R) y disulfuros (R-S-S-R), que son relativamente fáciles de desulfurar, y tiofeno y sus derivados (Tabla N° 6) que requieren de condiciones más severas para su desulfuración en especial el dibenzotiofeno y sus derivados.

Tabla N° 6. Compuestos sulfurados presentes en el crudo

Compuestos sulfurados	
Tioles Sulfuros, Disulfuros	$\begin{array}{ccc} \text{R}-\text{S}-\text{H} & \text{R}-\text{S}-\text{R} & \text{S}-\text{S} \\ & & \text{R} \quad \text{R} \end{array}$
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Dibenzotiofenos	

El azufre no puede ser tolerado en las refinerías porque la combustión de los compuestos que contienen azufre produce lluvia ácida, SO_x, corrosión de los equipos y tuberías de las refinerías y envenenamiento del catalizador del proceso de reformación.

El nitrógeno esta presente en el crudo en forma de aminas (R-NH₂), y de moléculas aromáticas más estable como la piridina y sus derivados, estos

compuestos suelen causar envenenamiento del catalizador de craqueo y contribuyen a la formación de NO_x durante su combustión.

El oxígeno esta presente en el crudo en forma de ácidos nafténicos, fenoles y furanos (con una estructura similar al tiofeno y la piridina), estos compuestos suelen causar corrosión y contaminan los productos de refinación.

En cuanto a las impurezas metálicas más importantes presentes en el crudo, se encuentran el vanadio y el níquel, que usualmente predominan en las fracciones más pesadas (residuo de vacío) en forma de porfirinas, que contaminan los catalizadores por deposición metálica, y ocasionan corrosión en los tanques de almacenamiento.

Catalizador.

El catalizador comercial (CoMoS_2) es preparado empleando soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio y nitrato de cobalto, por impregnación sobre el soporte de alúmina. El catalizador oxídico resultante, es convertido en su estado sulfurado mediante el tratamiento del mismo “*in situ*”, en una mezcla de H_2S en H_2 o con el azufre contenido en la alimentación.

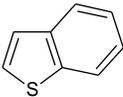
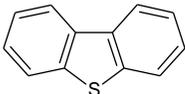
El catalizador de hidrotratamiento usualmente consiste de disulfuro de molibdeno (MoS_2), promovido por cobalto o níquel, sobre un soporte de alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Alternativamente suele emplearse $\text{NiWS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pero como el tungsteno es significativamente más caro que el molibdeno, este catalizador sólo suele emplearse en hidrotratamiento bajo condiciones severas de presión y temperatura (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003). Como regla, el catalizador promovido por níquel, es el más apropiado para hidrodensnitración, mientras que el catalizador CoMoS_2 es preferido para hidrodensulfuración, a su vez los catalizadores NiMoS_2 y NiWS_2 suelen emplearse en ambos procesos.

Reactividad de los compuestos sulfurados.

La reactividad de los compuestos orgánicos sulfurados varía según el tamaño y estructura de la molécula del compuesto que contiene el azufre, en las distintas fracciones destiladas del crudo (Song 2003). De acuerdo a esto se puede establecer el siguiente orden de velocidad de desulfuración en base a lo presentado en la Tabla N° 7:

Tiofeno > Benzotiofeno > Dibenzotiofeno.

Tabla N° 7. Reactividad de los compuestos sulfurados.

Compuesto	Estructura	Constante de reacción* *Pseudo primer orden (s ⁻¹)
Tiofeno		1,38. 10 ⁻³
Benzotiofeno		8,11. 10 ⁻⁴
Dibenzotiofeno		6,11. 10 ⁻⁵

Catalizador CoMo/Al₂O₃. (Shafi, 2000).

Esto trae consigo una mayor dificultad a la hora de realizar el proceso de hidrodesulfuración de las fracciones más pesadas del crudo, ya que la mayor parte de los compuestos sulfurados más complejos tales como: el benzonaftotiofeno, los fenantrotiofenos, y los derivados del naftotiofeno se encuentran en el combustible diesel y el fuel oil (Song 2003).

Mecanismo de reacción

En la literatura se han sugerido diversos caminos de reacción para algunos de los compuestos sulfurados, involucrados en el hidrotratamiento, en la Figura N° 2, se muestra el mecanismo de reacción para el HDS de tiofeno

propuesto por Topsoe y col (1996), el cual se lleva a cabo a través de reacciones en paralelo: la primera ruta basada, en la ruptura directa de los enlaces C-S por parte del hidrógeno, para obtener como producto principal el 1,3 butadieno (Lipsch & Schuit, 1969). Y la segunda ruta basada en la adsorción del hidrógeno por parte del átomo de azufre para formar H₂S (Gates & Schuit, 1979)

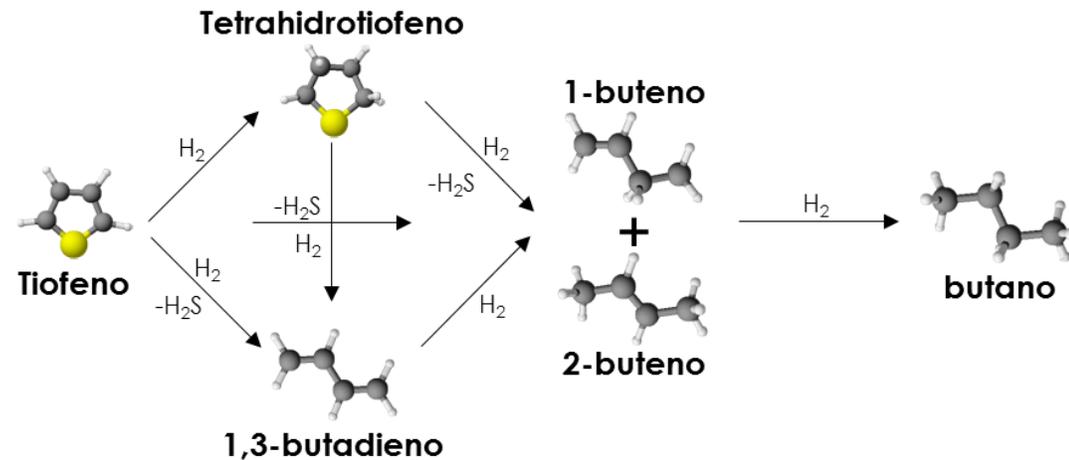


Figura N° 2. Mecanismo de reacción propuesto para el HDS de tiofeno. (Topsoe, Clausen, y Massoth 1996).

Desactivación del catalizador de hidrotratamiento.

Existen diversas razones por las cuales la actividad y selectividad de los catalizadores de hidrotratamiento se ven afectadas drásticamente las más comunes son la deposición de coque sobre el catalizador y el envenenamiento por deposición de metales (Ni, V), este proceso suele ocurrir en tres fases (Speight 2004).

1. Deposición de coque sobre el catalizador.
2. Desactivación del catalizador por deposición de metal.
3. Obstrucción del poro del catalizador por deposición del metal.

Adicionalmente la actividad de los catalizadores (Ni-Mo y Co-Mo), también se ve afectada por algunos de los productos de las reacciones de HDS (butano, butadieno), por esta razón se suele realizar el tratamiento previo de sulfuración, exponiendo a la fase activa del catalizador “*in situ*” a compuestos

sulfurados como H_2S o CS_2 diluidos en H_2 para causar un incremento de la actividad inicial del catalizador por reactivación (Vogelaar et al, 2007).

Nuevos catalizadores para el proceso de HDS.

En las últimas décadas, se ha dedicado mayor atención a los procesos de hidrodesulfuración de las corrientes del crudo, dada la dificultad de remover compuestos sulfurados como dibenzotiofeno y sus derivados, y las crecientes restricciones ambientales se han planteado diversas consideraciones para actualizar los procesos de hidrotratamiento estas incluyen:

1. Modificaciones de la fase activa del catalizador con el uso de aditivos.
2. Modificación o cambio del soporte de los catalizadores
3. Usos de metales nobles (Pt y Pd).
4. Desarrollo de nuevos catalizadores como carburos, nitruros o sulfuros de metales de transición (Grange, Vanhaeren et al, 1997).

Sin lugar a dudas se requiere realizar el menor tipo de modificaciones en el proceso de hidrodesulfuración, es por ello, que la mejor consideración es el desarrollo de nuevos catalizadores multifuncionales, que reemplacen a los convencionales, permitiendo el uso de los equipos actuales. En los últimos años se han desarrollados nuevos catalizadores para el proceso de, hidrotratamiento, identificándose a los carburos y nitruros de metales como potenciales catalizadores para el proceso (Furimsky, 2003).

Carburos y nitruros de metales de transición.

Los carburos y nitruros de metales de transición poseen propiedades físicas, químicas, electrónicas y catalíticas únicas. Estos compuestos son conocidos por su dureza, resistencia y altos puntos de fusión, suelen adoptar estructuras cristalinas simples, como cúbico centrado en las caras (fcc), cúbico centrado en el cuerpo (bcc) o simple estructura hexagonal, con los elementos metaloides ocupando el espacio intersticial entre los átomos del metal. Por esta razón, los carburos y nitruros de metales de transición se denominan aleaciones intersticiales.

Se clasifican según su naturaleza en:

1. Carburos iónicos: los formados con metales electropositivos.
2. Carburos moleculares: los formados con metales electronegativos.
3. Carburos intersticiales: los formados con metales del bloque “*d*” de la tabla periódica.

Los nitruros de metales de transición, poseen características similares a los carburos, esto se debe a que su gran parecido en estructura electrónica, tamaño y electronegatividad, su clasificación al igual que la de los carburos se basa en los mismos criterios resultando cuatro categorías de nitruros: covalentes, metálicos, similares al diamante y similares a sales.

En la literatura existen muchos estudios acerca de la síntesis y uso de catalizadores a base de carburos y nitruros de metales de transición en el proceso de hidrotratamiento, con reportes de altas eficiencias, selectividades y resistencia al envenenamiento.

Uno de los estudios más importantes es el realizado por Volpe y Boudart (1985), debido al desarrollo del método de síntesis por Reacción a Temperatura Programada (RTP), con el cual obtuvieron a partir de los trióxidos de molibdeno y tungsteno (MoO_3 y WO_3), en presencia de amoníaco (NH_3), bajo aumento gradual de la temperatura, nitruros de los respectivos metales (Mo_2N y W_2N), de alta área específica 220 y $92\text{m}^2/\text{g}$.

Los parámetros de más importancia, y que deben ser controlados durante la síntesis de los carburos y nitruros de metales de transición por el método de RTP son:

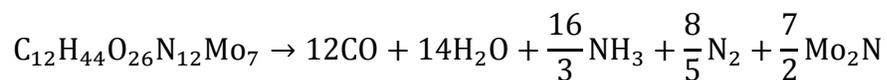
1. La velocidad de calentamiento.
2. La velocidad espacial del gas empleado.

Esto fue demostrado por Choi, y colaboradores (1992), preparando una serie de catalizadores de alta, media y baja superficie, a base de nitruros de molibdeno usando como precursor (MoO_3), empleando el mismo método de

síntesis. Adicionalmente probaron que los nitruros de molibdeno (MoN) poseen una actividad superior a la de los catalizadores comerciales de cobalto molibdeno (Co-Mo/Al₂O₃), en el proceso de HDN de piridina.

Continuando con los estudios de catalizadores para procesos de hidrotratamiento, Ramanathan y Oyama (1995), sintetizaron una serie de carburos y nitruros a partir de óxidos de molibdeno (MoO₃), tungsteno (WO₃), niobio (Nb₂O₅), vanadio (V₂O₅) y titanio (TiO₂), por el método de RTP, empleando como gases de reacción 20% CH₄/H₂ para los carburos y NH₃ para los nitruros, estudiando su actividad en los procesos de HDS y HDN. Encontrando el siguiente orden de actividad en el HDN de la quinolina para los carburos y nitruros: grupo 6>grupo 5>grupo 4; mostrando el Mo₂C una actividad superior para el proceso de HDN, que el catalizador comercial de níquel-molibdeno (Ni-Mo/Al₂O₃).

Sugiriendo una nueva ruta para la formación de carburos y nitruros de metales de transición Afanasiev (2002), sintetizó nitruro de molibdeno (Mo₂N) a partir de la sal amoniacal de molibdeno ((NH₄)₄Mo₇O₂₄·4H₂O) y hexametilentetramina ((CH₂)₆N₄), por descomposición térmica del complejo obtenido ((HMTA)₂(NH₄)₄Mo₇O₂₄·2H₂O), bajo una atmosfera de argón, con aumento de temperatura controlada en el rango de temperatura de 550-800°C. Demostrando que los principales productos de la descomposición térmica del complejo son: CO, H₂O, NH₃ y N₂. Según la reacción



La conclusión más importante de este trabajo es, que la descomposición térmica del complejo proporciona una síntesis simple del nitruro, libre de limitaciones de difusión y puede ser aplicado a cualquier complejo formado con un metal y la hexametilentetramina.

Hexametilentetramina

La hexametilentetramina ((CH₂)₆N₄) es un sistema heterocíclico, formado por tres anillos fusionados en configuración de silla, con cuatro átomos de nitrógeno como elemento puente entre los anillos (Figura N° 3), que suele formar complejos sencillos con metales de transición, lo que hace conveniente su uso en la preparación de materiales inorgánicos por descomposición térmica.

Ahuja (1981), estudió el potencial de ligando tetradentado de la HMTA, empleando tiocianatos de manganeso (Mn), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn) y cadmio (Cd). Demostrando que la estructura molecular de la hexametilentetramina, le ofrece un potencial de ligando tetradentado, sin embargo, actúa sólo como ligando monodentado terminal o bidentado entre dos metales manteniendo la configuración de silla de la molécula no coordinada en el complejo formado, adaptándose en estructuras tetraédricas u octaédricas alrededor del metal.

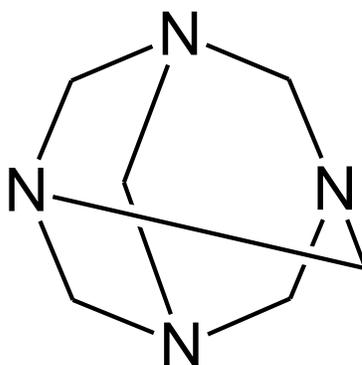


Figura N° 3. Estructura molecular de la hexametilentetramina.

Continuando su línea de investigación Afanasiev y colaboradores (2011), prepararon y caracterizaron nitruros de Mo-Co y Mo-Ni obtenidos por descomposición térmica de complejos (Ni, Co) Mo con hexametilentetramina, probando la actividad catalítica de los sólidos preparados en el HDS de tiofeno (340°C), y el HDN de quinolina, evaluando tres diferentes métodos de pre-tratamiento antes del proceso de HDS (*in situ*, pre-sulfuración con

H₂S/H₂ y pasivación del nitruro en O₂/He) obteniendo mayor actividad por unidad de masa en el proceso de HDS de tiofeno con el nitruro previamente pasivado, y una baja actividad con disminución drástica en el área del catalizador con la pre-sulfuración del mismo con H₂S/H₂.

Adicionalmente los catalizadores preparados presentaron actividades muy similares a la de los catalizadores comerciales CoMo/Al₂O₃ (8.3 %Mo, 2.2 %Co), y NiMo/Al₂O₃ (9 %Mo, 3 %Ni)

Catalizadores a base de Niobio-Vanadio.

Los primeros catalizadores de niobio y vanadio (a base óxidos mixtos de los metales) fueron sintetizados a finales de los años sesenta, sin embargo, no fue sino hasta finales de los años ochenta, que los óxidos de niobio-vanadio, recibieron mayor atención e interés por sus propiedades físicas, químicas y electroquímicas dentro de la catálisis.

Al principio los óxidos eran sintetizados por reacciones en estado sólido a temperaturas mayores de 1100°C (Goldschmidt, 1960), esto traía consigo limitaciones por difusión de los reactivos es por ello que a partir de 1985 se desarrollaron nuevas vías para la síntesis de este tipo de material entre las que destacan la coprecipitación, la coprecipitación de carboxilatos y la producción de gels y xerogels, que es el método de síntesis más empleado para la obtención de material homogéneo para la producción de óxidos, por descomposición térmica a bajas temperaturas (menores de 800°C) hasta la fase cristalina deseada. Por esta vía se han sintetizado distintos sólidos catalíticos a base de óxidos de niobio-vanadio que han sido probados en el proceso de deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros, mostrando una alta selectividad.

En el 2000 Barbieri y colaboradores sintetizaron óxido mixto de niobio-vanadio (NbVO₅) de baja área superficial (1-3 m²/g), a partir cloruro de niobio e isopropóxido de vanadilo, mediante la formación de geles por la ruta de

reacciones de condensación no hidrolíticas, por calcinación de las muestras a 550°C en aire, probando sus propiedades catalíticas en el proceso de deshidrogenación oxidativa a 500°C de una mezcla de propano (8%), oxígeno (18%) y nitrógeno (74%) a presión atmosférica, obteniendo una alta selectividad (13-45%) con baja conversión de propano (4-7%).

Posteriormente Catauro y colaboradores (2002), lograron sintetizar el óxido mixto de niobio-vanadio con mayor área superficial (4-12m²/g) a partir de etóxido de niobio e isopropóxido de vanadilo, mediante la formación de geles por la ruta de reacciones de poli condensación hidrolítica, por calcinación de las muestras a 550°C en aire, previa hidrólisis de los reactivos en una solución de etanol probando sus propiedades catalíticas en el proceso de deshidrogenación oxidativa a 500°C de una mezcla de etano (4%), oxígeno (2%) y helio (94%). Obteniendo alta actividad y alta selectividad, asociada a la superficie expuesta de vanadio presente en la fase óxida del catalizador promovida por el niobio.

Métodos de caracterización catalítica.

La caracterización catalítica es uno de los aspectos más importantes dentro de la catálisis, espectroscopía, microscopía, difracción y otros métodos basados en adsorción y desorción o en reacciones (reducción, oxidación, etc), son empleados como herramientas para investigar la naturaleza de la actividad del catalizador. A partir de la información suministrada por estos métodos se puede establecer con claridad las propiedades (actividad, selectividad y estabilidad mecánica) de los nuevos catalizadores desarrollados, permitiendo discriminar entre un catalizador eficiente de uno menos eficiente.

A continuación se presentan los métodos más empleados en la caracterización de nuevos catalizadores.

Análisis elemental.

El análisis elemental es una de las técnicas más importantes de caracterización, que es empleada para investigar la composición de los elementos químicos en la superficie del catalizador, así como los enlaces presentes en el mismo. Este análisis suele incluir otros métodos como: análisis de plasma inductivo (ICP), análisis de neutrones activados (NAA), espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS), micro análisis de carbono, hidrógeno, y nitrógeno (CHN), y difracción de rayos X, que permiten identificar los elementos constituyentes de la muestra.

Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico, es una técnica de caracterización catalítica realizada para determinar el cambio de peso de la muestra en relación a los cambios de temperatura. Con este método es posible determinar: la temperatura y puntos de descomposición del material, el contenido de humedad absorbido, y la pérdida o ganancia de peso de la muestra durante la reacción química. Usualmente suele acoplarse con un detector térmico

diferencial (DTA), para determinar el tipo de reacción química (endotérmica o exotérmica).

Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).

La aplicación de la espectroscopía infrarroja en la catálisis incluye la identificación de las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador. También es empleada durante la preparación del catalizador para identificar las fases presentes en cada etapa de síntesis, y estudiar el tipo y número de sitios activos del catalizador mediante la adsorción de gases como: CO, NO y NH₃.

Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X puede definirse como la dispersión elástica de fotones de rayos X, por átomos en orden cristalino. La interferencia constructiva resulta en forma de picos y puede ser calculada usando la ecuación de Bragg:

$$\eta \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{Ecuación N}^\circ 1$$

Donde λ es la longitud de los rayos X (Å), d (nm) es la distancia entre dos planos cristalinos, θ es el ángulo formado entre dos rayos X próximos reflejados en el plano y η es un entero llamado orden de reflexión (ver Figura N° 4)

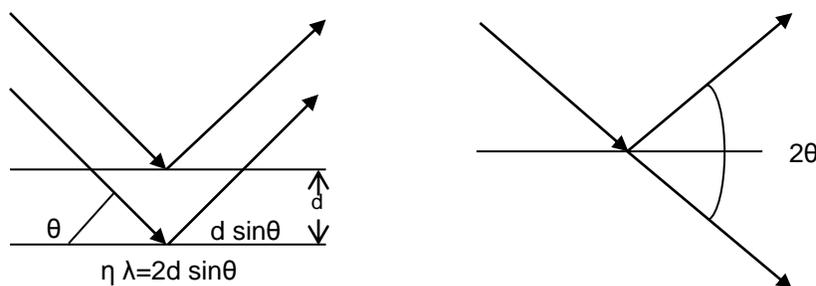


Figura N° 4. Método de difracción de rayos X.

Con esta técnica es posible estimar el tamaño de los cristales del sólido e identificar los enlaces de la estructura cristalina basándose en la distancia entre planos. En caracterización catalítica, los patrones de difracción son empleados principalmente para identificar las fases cristalinas presentes en el catalizador estudiado.

Análisis de área superficial (BET).

El área superficial de un catalizador (másico o soportado) es una de las primeras propiedades que se quieren conocer durante la preparación de un nuevo catalizador, el principio de esta técnica se basa en la fisisorción de un gas inerte como argón o nitrógeno y determina el número de moléculas necesarias para formar una monocapa completa en los poros del catalizador. Usualmente es empleado para catalizadores con microporos (poros con diámetro < 2nm) y mesoporos (poros con diámetro 2-50 nm), y deriva de las isothermas de Brunauer Emmett y Teller, comúnmente llamadas isothermas BET, de las cuales es posible determinar el área superficial y el tamaño y distribución de poros del catalizador estudiado.

Microscopía electrónica.

Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la microscopía electrónica de barrido, los electrones son utilizados principalmente para examinar la superficie de la muestra, para obtener información de la morfología de las partículas del catalizador, también suele enfocarse en el estudio del tamaño y forma de las partículas del catalizador.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión es usada principalmente en la caracterización catalítica para dar información del tamaño y estructura de las partículas en catalizadores soportados. En contraste con la transmisión de electrones, la emisión y bloqueo de electrones ayuda a determinar la estructura y tamaño de las partículas.

CAPITULO IV. METODOLOGÍA.

Para cumplir los objetivos planteados, se llevó a cabo la siguiente metodología experimental.

Los reactivos empleados para la síntesis del complejo precursor y de los diferentes sólidos catalíticos se presentan en la Tabla N° 8.

Tabla N° 8. Reactivos empleados en la síntesis del complejo precursor y los sólidos catalíticos.

Compuesto	Marca	Pureza (%)
Metavanadato de amonio (NH_4VO_3)	BHD	
Fosfato de niobio (NbPO_4)	CBMM	
Hexametilentetramina (CH_2) ₆ N ₄	Aldrich	
Hidrógeno (H_2)	AGA	99,99
Nitrógeno (N_2)	AGA	99,99
Metano (CH_4)	BOC	99,99
Amoníaco (NH_3)	AGA	99,95
Argón (Ar)/Oxígeno (O_2)	AGA	1% O_2

Síntesis del complejo precursor.

Para la formación del complejo precursor se prepararon tres soluciones acuosas: una solución con la sal de niobio, otra solución con la sal de vanadio, y una solución con la hexametilentetramina (HMTA), las concentraciones de las soluciones empleadas fueron establecidas de forma de cumplir que la relación estequiométrica de Nb: V fuera 1:1 y Nb-V: HMTA fuera 1:5, para garantizar la formación del complejo precursor.

Una vez preparadas las soluciones se realizó la mezcla de las mismas, manteniendo una agitación continua, controlando las condiciones de reacción (pH, temperatura), luego se procedió a filtrar al vacío el sólido obtenido y se dejó secar en una estufa a 80 °C por espacio de 2 h.

Caracterización del precursor.

Al precursor obtenido, se le efectuaron los siguientes análisis para su caracterización:

- Análisis elemental: para determinar la composición química de los elementos presentes en el complejo obtenido, a fin de conocer la fórmula empírica del mismo. Estos análisis se realizaron en un equipo EAGER 200 Stripchart del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).
- Análisis Termogravimétrico: para determinar a partir de los termogramas, la temperatura óptima de síntesis de los carburos y nitruros a partir del complejo precursor. Esta curva fue obtenida en el equipo Termogravimetric Analyzer 951 marca Dupont, del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).
- Espectroscopía en el Infrarrojo por Transformada de Fourier: para estudiar la química estructural del sólido, mediante el efecto vibracional de ciertos enlaces sometidos a la incidencia de los rayos infrarrojos. Este análisis fue realizado en un espectrómetro modelo iS20 marca NICOLET en el rango de barrido de 4000-400 cm^{-1} , del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Síntesis de los carburos y nitruros.

Una vez realizados los análisis, se procedió a sintetizar los carburos y nitruros de niobio-vanadio, para ello se llevó al proceso de Reacción a Temperatura Programada (RTP) al complejo obtenido, mediante el siguiente procedimiento:

1. Se pesaron ($2,0000 \pm 0,0000$) gramos del precursor formado.
2. Se colocó la muestra dentro de un reactor de cuarzo con lecho de lana de cuarzo.
3. Se introdujo el reactor con la muestra en el horno tubular, para aumentar la temperatura en forma controlada hasta la temperatura óptima de síntesis, bajo una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para cada uno de los gases a emplear (H_2 , N_2 , CH_4/H_2 y NH_3). Los gases circularon a través del reactor a una velocidad de $100\text{mL}/\text{min}$.
4. Se dejó reaccionar la muestra a la temperatura de síntesis por espacio de 2h.
5. Una vez cumplido el tiempo de reacción se dejó enfriar el reactor hasta la temperatura ambiente, para pasivar la muestra con una mezcla 1% O_2 en Ar por 1h, con una velocidad de circulación del gas de $50\text{ml}/\text{min}$, para prevenir la oxidación del sólido.
6. Se retiró la muestra del reactor, para realizar la caracterizar el sólido.

Caracterización de los sólidos obtenidos.

A los sólidos obtenidos se le efectuaron los siguientes análisis a fin de caracterizarlos:

- Análisis elemental: para determinar la composición química de los elementos (C, N) presentes en el sólido obtenido, a fin de conocer la fórmula empírica del sólido obtenido. Estos análisis se realizaron en un equipo EAGER 200 Stripchart del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

- Difracción de rayos X: para identificar cada una de las fases cristalinas presentes en el sólido obtenido, a partir de los difractogramas, mediante las señales características de cada compuesto. Estos análisis se realizaron en el equipo SIEMENS D-5005 del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).
- Análisis de área específica: para determinar las áreas superficiales de los sólidos obtenidos mediante adsorción de nitrógeno. Se empleó el equipo Micrometrics Flowsorb II marca QUANTASORB del Laboratorio de Físicoquímica de Superficies Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).
- Microscopía electrónica: para obtener imágenes superficiales de los sólidos obtenidos, se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM). Este análisis fue realizado con un microscopio SEM marca HITACHI modelo S-2400, el cual contaba con un sistema EDX que permitió determinar la composición de los metales en la muestra, estos equipos se encuentran ubicados en la Escuela de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela.

Caracterización catalítica.

Molécula modelo (tiofeno).

Las propiedades catalíticas de los sólidos obtenidos, se midieron de acuerdo a su actividad en la hidrodeshulfuración de tiofeno aplicando el siguiente procedimiento:

1. Se pesaron $(200,0 \pm 0,0)$ mg del sólido catalítico preparado, y se introdujeron en un reactor de vidrio con un lecho de lana de vidrio.
2. Se agregó en un burbujeador 20ml de disulfuro de carbono (CS_2) y se introdujo el mismo en un termo criogénico con baño de hielo, para mantener la temperatura a $0^\circ C$.

3. Se hizo circular hidrógeno a un flujo de 100ml/min a través del burbujeador y se acoplo la salida del burbujeador al reactor y este se introdujo en el horno tubular.
4. Se encendió el horno hasta la temperatura de pre-sulfuración del sólido (350°C), bajo una rampa de calentamiento de 20°C/min, una vez alcanzada la temperatura se dejo reaccionar por espacio de 2h.
5. Terminado el proceso de pre-sulfuración de la muestra, se hizo circular el hidrógeno bajo el mismo flujo (100mL/min), a través de un burbujeador de tiofeno (C₄H₄S) a temperatura constante de 0°C, haciendo interactuar el mismo con el catalizador dentro del reactor por espacio de 2 h a una temperatura de 350°C.
6. Durante este tiempo de reacción se tomaron muestras periódica de los gases formados a la salida del reactor, para ser analizados por cromatografía de gases, de forma de poder determinar la cantidad de tiofeno que reacciono y así determinar la actividad del catalizador en el proceso de hidrotratamiento de tiofeno.

A los sólidos obtenidos después del HDS de tiofeno se le efectuaron los siguientes análisis a fin de caracterizarlos:

- Análisis elemental: para determinar la composición química de los elementos (C, N,S) presentes en el sólido obtenido, a fin de conocer la cantidad de azufre retirado en el proceso. Estos análisis se realizaron en un equipo EAGER 200 Stripchart del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).
- Difracción de rayos X: para identificar cada una de las fases cristalinas presentes en el sólido obtenido, a partir de los difractogramas, mediante las señales características de cada compuesto. Estos análisis se realizaron en el equipo SIEMENS D-5005 del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Complejo precursor.

La formación del complejo precursor se realizó a partir de la mezcla de las soluciones acuosas de las sales de partida (V, Nb) y la hexametilentetramina (HMTA) como fuente de nitrógeno y carbono tal como se menciona en el capítulo anterior. En la Tabla N° 9, se resumen las condiciones de síntesis de los complejos precursores preparados con sus rendimientos alcanzados con respecto a la masa total de las sales de partida y la HMTA empleada para la síntesis y la cantidad de precursor obtenido.

Tabla N° 9. Condiciones de síntesis de los complejos precursores.

Precursor	Sales empleadas	n_{sal} (mol)	Rendimiento (%)
V-HMTA	NH_4VO_3	0,01	18,23
	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	0,05	
V-Nb-HMTA	NH_4VO_3	0,01	34,40
	NbPO_4O	0,01	
	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	0,05	
Nb-HMTA	NbPO_4O	0,01	36,14
	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	0,05	

Luego de preparados los complejos precursores de las sales de partida se les determinó el contenido de: nitrógeno, carbono e hidrógeno, mediante análisis elemental en la Tabla N° 10 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla N° 10. Análisis elemental de los complejos precursores preparados.

Precursor	Nitrógeno (%)	Carbono (%)	Hidrógeno (%)
V-HMTA	11,275	12,925	3,214
V-Nb-HMTA	2,044	0,511	2,074
Nb-HMTA	2,033	0,386	1,881

% (peso).

Como se observa en la Tabla N° 10 los porcentajes de nitrógeno y carbono de los complejos precursores (V-Nb-HMTA) y (Nb-HMTA) es relativamente bajo en comparación con el complejo (V-HMTA), lo cual implica que se podría favorecer la formación de otras fases distintas a nitruros o carburos por ejemplo fosfuros, debido a la alta presencia de oxígeno y fósforo en el precursor, tal como lo evidencio el EDX de la microscopía electrónica de barrido realizada al precursor (V-Nb) tal como se muestra en la Tabla N° 11.

Tabla N° 11. Composición del complejo V-Nb-HMTA (obtenida por EDX).

Elemento	% Peso	% Atómico
Oxígeno (O K)	33,77	59,51
Fósforo (P K)	24,79	22,56
Vanadio (V K)	21,39	11,84
Niobio (Nb L)	20,06	6,09

Una vez obtenidos los porcentajes en peso de los elementos presentes en los complejos precursores, se procedió a determinar las fórmulas empíricas de los mismos, las cuales se presentan a continuación:

Tabla N° 12. Fórmulas empíricas de los complejos precursores.

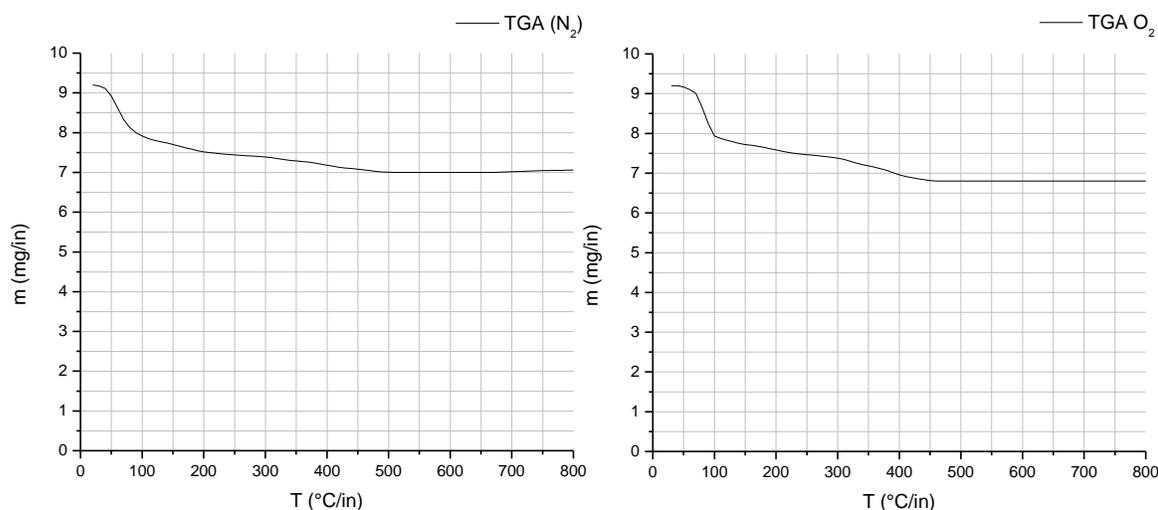
Precursor	Fórmula empírica.
V-HMTA	$[(\text{NH}_4)_4(\text{VO}_3)_{20}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_5]10(\text{H}_2\text{O})$
V-Nb-HMTA ⁽¹⁾	$[(\text{NH}_4)_2(\text{VO}_3)_8(\text{NbO})_6(\text{PO}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_{0,5}]6(\text{H}_2\text{O})$
Nb-HMTA ⁽²⁾	$[(\text{NbO})_5(\text{PO}_3)_7(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_{0,3}]5(\text{H}_2\text{O})$

⁽¹⁾ Para los % del EDX realizado.

⁽²⁾ No se obtuvo una solución para los porcentajes obtenidos.

Para el complejo (V-HMTA) la fórmula empírica concuerda con los resultados obtenidos por Afanasiev (2002 y 2008) para los sistemas Mo-HMTA y (Co, Ni)-HMTA respectivamente.

Al complejo precursor (V-Nb) se le realizó el análisis termogravimétrico (ATG) a fin de conocer la temperatura óptima de síntesis de los sólidos catalíticos (óxido, nitruro y carburo) del respectivo complejo. En la Figura N° 5, se presentan los termogramas obtenidos bajo una atmosfera de N₂ y O₂ los cuales muestran la pérdida de peso del complejo relacionada con el aumento de la temperatura.

**Figura N° 5.** Termogramas de descomposición del complejo (V-Nb-HMTA).

A partir de los termogramas obtenidos se determinaron los puntos de inflexión correspondientes a la primera derivada de la curva ATG, los cuales representan la temperatura a la cual el sólido experimenta una pérdida de masa producto de la volatilización de los compuestos presentes en el mismo, estas temperaturas son presentadas en la Tabla N° 13:

Tabla N° 13. Puntos de inflexión de la curva ATG del complejo (V-Nb-HMTA).

Pto de inflexión	Temperatura (°)	Pérdida de masa (%)	Molécula
1	60	6,20	H ₂ O
2	160	16,71	NH ₃
3	320	20,14	HMTA
4	390	21,64	HMTA
5	470	23,45	

(¹) Para atmosfera de N₂.

De los resultados obtenidos por Afanasiev (2008), se conoce que los productos principales de la descomposición en atmósfera de gases inertes tipo Ar o N₂ de complejos, monometálicos y bimetálicos con HMTA, detectados por espectrometría son: H₂O, NH₃ y CO (adicionalmente se pueden formar otros productos como CO₂, NO o NO₂) así mismo se conoce que la pérdidas de peso asociadas a la descomposición del HMTA oscilan entre 280 y 390 °C.

Es por ello que podemos decir que el primer punto de inflexión de la curva se encuentra asociado a la pérdida del agua de hidratación del complejo en el rango de temperatura de 60-100°C, el segundo punto de inflexión que aparece a 160 °C se debe a la pérdida de los iones amonio en forma de amoníaco, de igual forma los puntos de inflexión que se encuentran en el rango de 300-390 °C se relacionan con la descomposición del HMTA.

Al complejo precursor se le realizó difracción de Rayos X con el fin de identificar las fases cristalinas presentes, en la Figura N° 6 se muestra el Difractograma obtenido para el complejo (V-Nb-HMTA), en el que se identificaron las siguientes fases cristalinas:

1. Metavanadato de amonio (JCPDF 76-0191).
2. Fosfato de niobio (JCPDF 73-1609).
3. Hexametilentetramina (JCPDF 32-1708).

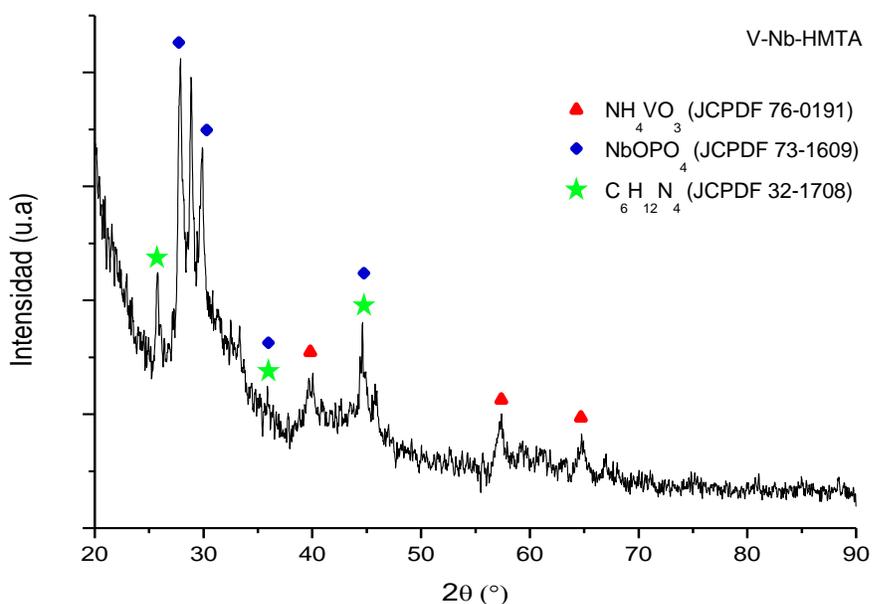


Figura N° 6. Difractograma de Rayos X del complejo precursor (V-Nb-HMTA).

Por último se le realizó el espectro infrarrojo a los precursores para determinar los grupos funcionales en cada uno de los compuestos preparados así como la actuación de ligando de la HMTA en los complejos.

Del estudio realizado por Ahuja en 1981, para complejos formados con HMTA se conoce que la hexametilentetramina exhibe en la región 1300-200 cm^{-1} del espectro IR las siguientes bandas de absorción: 1225, 1180, 1040, 1000, 823, 803, 714, 664, 610 y 508 cm^{-1} , de estas bandas las más definidas se encuentran a 1225 y 1000 cm^{-1} y son relacionadas al estiramiento del

enlace C-N. De encontrarse bien definidas y bien separadas estas bandas, la HMTA estaría actuando como ligando bidentado, sin embargo de no encontrarse bien definidas estas bandas el HMTA estaría actuando como ligando monodentado terminal.

En la Figura N° 7 se presentan los espectros infrarrojos de los compuestos preparados, así como las bandas asociadas al estiramiento del enlace C-N, en el mismo se aprecia que en los complejos estas bandas no se encuentran bien definidas, es por ello que se puede asumir que la hexametilentetramina actúa como ligando monodentado terminal en cada uno de los complejos.

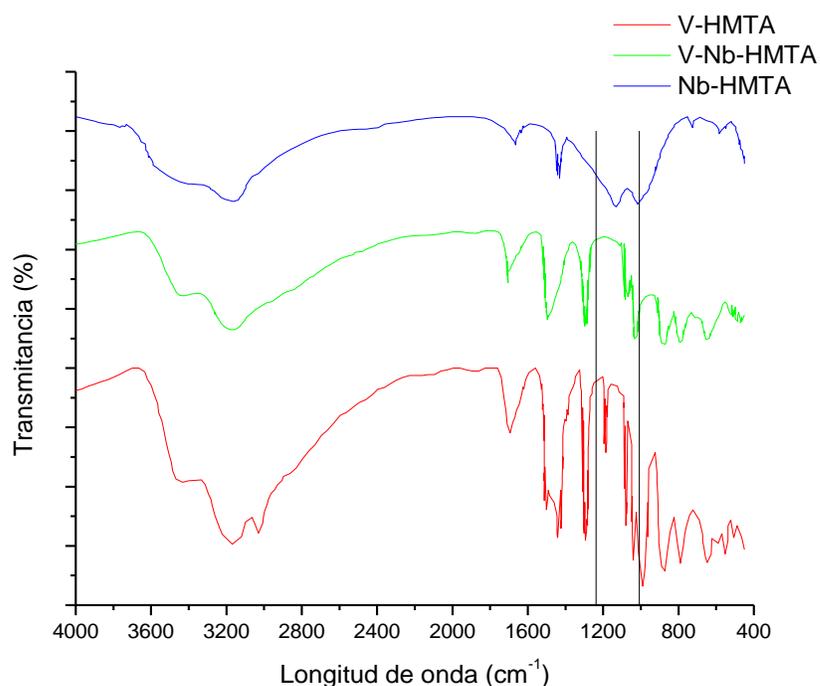


Figura N° 7. Espectros infrarrojos de los complejos precursores.

En la Figura N° 8 se presenta la microscopía electrónica de barrido realizada al complejo precursor (V-Nb-HMTA) con sus respectivos resultados de EDX (Tabla N° 14).

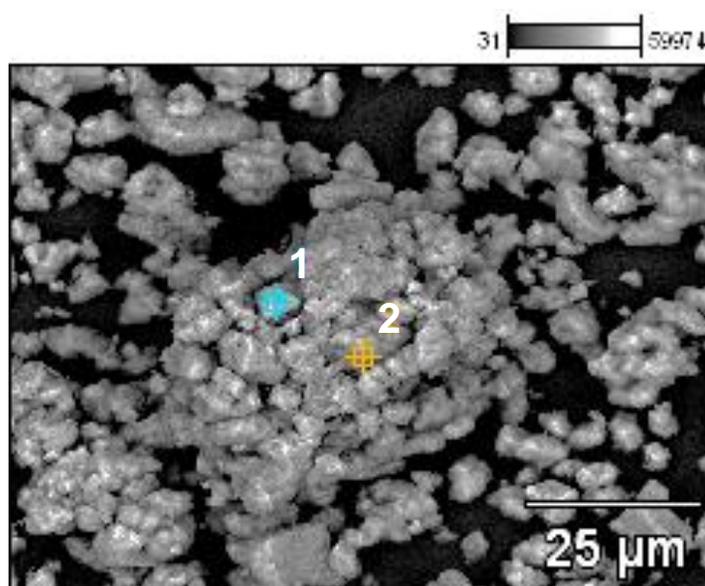


Figura N° 8. Microscopía electrónica de barrido del precursor V-Nb-HMTA.

Tabla N° 14. Datos de EDX del complejo precursor.

Punto	O (%p)	P (%p)	V (%p)	Nb (%p)	R (V/Nb)
Pto 1	30,33	26,99	16,20	26,48	1,13
Pto 2	10,57	28,77	46,02	14,26	5,88

%p. Corresponde al porcentaje en peso del elemento en la muestra

Como se observa en la microscopía obtenida el precursor esta formado por conglomerados esféricos de distintos tamaños, con distinta composición molar de los metales (V; Nb) dentro del sólido, tal como se observa en los resultados del EDX, lo cual sugiere que parte de los reactivos no se acomplejaron por completo durante la formación del complejo, ya que, no se mantuvo la relación deseada entre los metales 1:1.

Sólidos catalíticos.*Vanadio.*

Se sintetizó el nitruro y carburo de vanadio a partir del precursor de V-HMTA por el método de reacción a temperatura programada utilizando como gases NH_3 y 20% CH_4/H_2 , respectivamente en la Tabla N° 15 se muestran las condiciones de síntesis de los mismos.

Tabla N° 15. Parámetros de síntesis de los sólidos catalíticos de vanadio.

Sólido	Temperatura (°C)	%N	%C	%V (*)	Área (m ² /g)
Nitruro	600	15,854	0,082	78,30	6,09
Carburo	600	1,590	5,934	—	5,03

* Obtenido por EDX

Como se observa en la tabla el contenido de nitrógeno en el nitruro indica una alta formación de la fase nitrurada, con una escasa cantidad de fase óxídica dado el bajo contenido de oxígeno de la muestra (5,85 %), sugiriendo que el proceso de pasivación es efectivo para evitar la oxidación completa del sólido.

En el caso del carburo se aprecia la posible formación de la fase carburo-nitruro (VC_xN_y), o la mezcla de las fases carburadas y nitruradas ($\text{VN}+\text{VC}$) con un alta proporción de la fase óxídica dado los bajos porcentajes de nitrógeno y carbono de la muestra. Esto sugiere que la temperatura de síntesis seleccionada para el sólido fue relativamente baja para llevar a cabo la carburación, sin embargo, en este sólido a diferencia del nitruro se observó la formación de un “espejo” de vanadio metálico en las paredes interiores de la salida del reactor, lo cual, manifiesta que parte del metal sublimó durante el proceso de carburación razón por la cual no se emplearon temperatura mayores a la empleada.

En la Figura N° 9 se presentan los difractogramas obtenidos para los sólidos catalíticos de vanadio preparados.

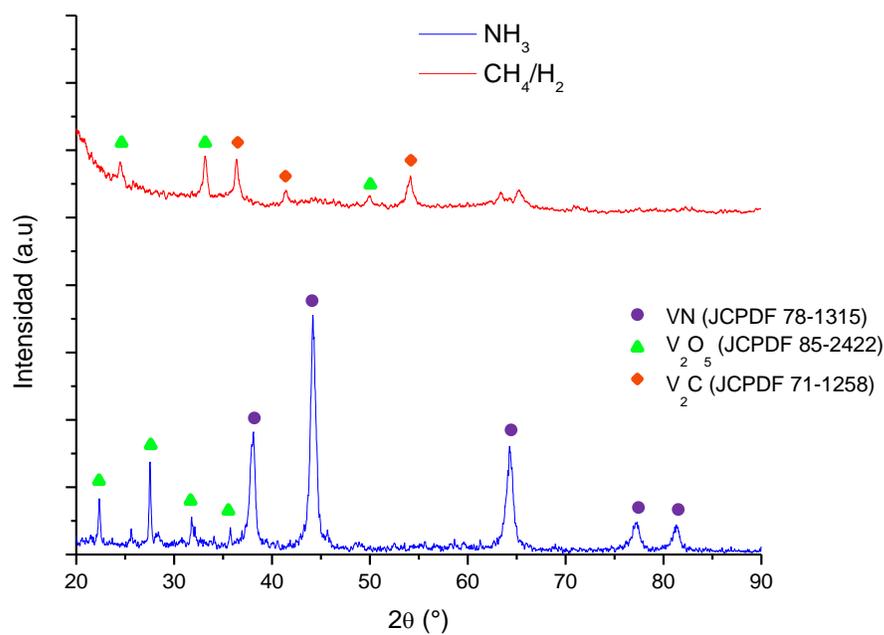


Figura N° 9. Difractogramas de Rayos X de los sólidos catalíticos de vanadio.

De los difractogramas obtenidos se observa que para el caso del nitruro se formaron las siguientes fases: VN (JCPDF 78-1315) a los valores de 2θ ($38^\circ, 44^\circ, 64^\circ, 77^\circ$ y 81°) y V_2O_5 (JCPDF 85-2422) a los valores de 2θ ($27^\circ, 29^\circ$ y 35°), corroborando los resultados obtenidos por análisis elemental para el sólido.

Para el carburo sintetizado se encontraron las fases: V_2C (JCPDF 71-1258) a los valores de 2θ ($36^\circ, 41^\circ, 54^\circ$ y 63°) y V_2O_5 (JCPDF 85-2422) a los valores de 2θ ($24^\circ, 33^\circ, 49^\circ$ y 65°), este resultado indica que a estas condiciones de síntesis del sólido las partículas detectadas por el equipo corresponden en gran medida a la fase óxida y carburada del mismo, demostrando que la fase nitrurada se encuentra en escasa proporción dentro del carburo.

En la Figura N° 10 se muestra la fotografía de la microscopía electrónica de barrido (MEB) obtenida para el nitruro de vanadio, junto con los resultados obtenidos con el EDX acoplado al microscopio Tabla N° 16.

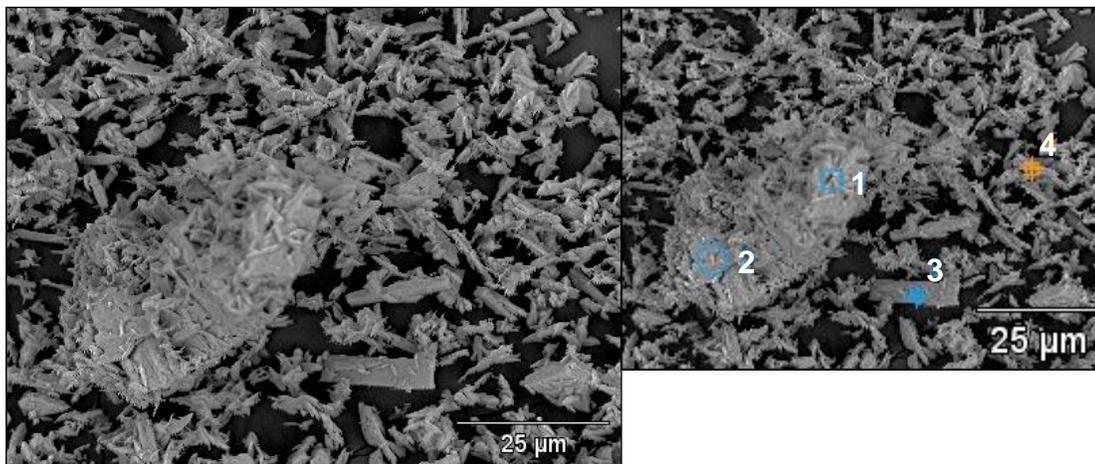


Figura N° 10. Microscopía electrónica de barrido del nitruro de vanadio.

Tabla N° 16. Datos de EDX del nitruro de vanadio.

Punto	N (%p)	N(%A)	O (%p)	O(%A)	V (%p)	V(%A)
Pto 1	7,98	19,22	13,72	28,93	78,30	51,85
Pto 2	3,77	12,47	0,00	0,00	96,23	87,53
Pto 3	10,56	30,04	0,00	0,00	89,44	69,96
Pto 4	16,10	41,11	0,00	0,00	83,90	58,89

%p. Corresponde al porcentaje en peso del elemento en la muestra

%A. Corresponde al porcentaje atómico del elemento en la muestra

Como se observa en la Figura N° 10 el sólido no posee una estructura en donde se aprecien caras o aristas bien definidas que muestren una cristalización específica para sólido, más bien se aprecian partículas de distintos tamaños que sugieren la formación de conglomerados laminados de poca cristalinidad, con alto contenido de nitruro de vanadio en su superficie.

Niobio.

Se sintetizó el nitruro y carburo de niobio a partir del precursor de Nb-HMTA por el método de reacción a temperatura programada utilizando como gases NH_3 y 20% CH_4/H_2 , respectivamente en la Tabla N° 17 se muestran las condiciones de síntesis de los mismos.

Tabla N° 17. Parámetros de síntesis de los sólidos catalíticos de niobio.

Sólido	Temperatura (°C)	%N	%C	%H	Área (m ² /g)
Nitruro	850	7,418	0,380	0,000	8,70
Carburo	850	0,350	1,616	0,000	15,21

Como se aprecia en la tabla el contenido de nitrógeno y carbono es bajo en el nitruro y carburo respectivamente, lo cual sugiere la formación de fases distintas a las deseadas dando la posibilidad de la formación del óxido o el fosforo del metal, dada la presencia de iones PO_4^{-3} dentro del complejo formado por la sal empleada de niobio. Adicionalmente cabe la posibilidad de que dada la alta estabilidad de la sal empleada gran parte de la misma no lograra convertirse durante el proceso nitruración y carburación.

En la Figura N° 11 se presentan los difractogramas obtenidos para los sólidos catalíticos de niobio preparados. De los mismos se aprecian la formación de las siguientes fases en el caso del nitruro $\text{NbN}_{0,64}$ (JCPDF 71-0096) a los valores de 2θ (31°, 37°, 49°, 55° y 69°) y Nb_2O_5 (JCPDF 74-0298) en el resto de los picos del difractograma.

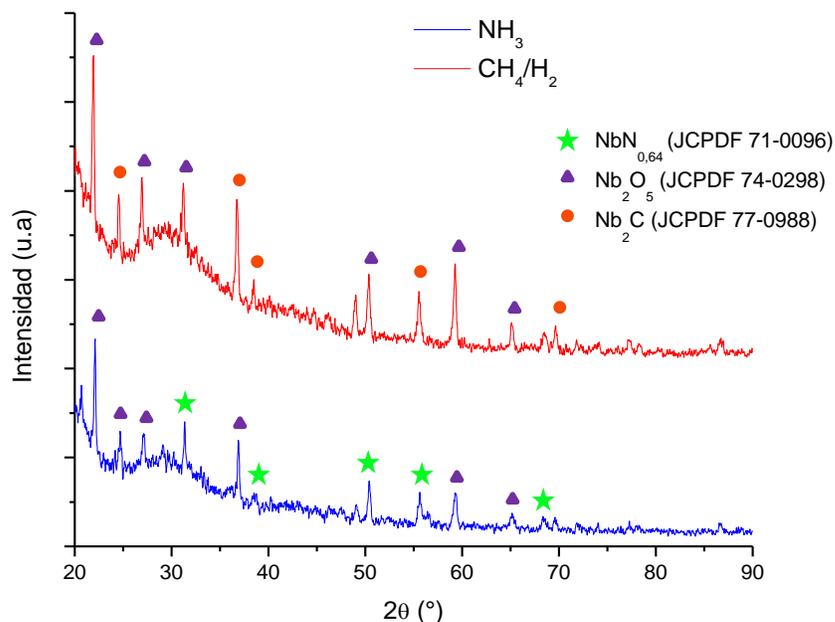


Figura N° 11. Difractogramas de los sólidos catalíticos de niobio.

Para el caso del carburo sintetizado se hallaron las siguientes fases Nb_2C (JCPDF 77-0988) a los valores de 2θ (24° , 37° , 42° , 54° y 71°) y Nb_2O_5 (JCPDF 74-0298) en el resto de los picos del difractograma, como en el caso del nitruro preparado.

Cabe mencionar que no se identificó ningún tipo de fase fosfurada de niobio en los sólidos preparados, pese a que, el contenido de nitrógeno y carbono de los mismos son bajos y el contenido de fósforo es alto, en el precursor preparado. Aunque no se puede garantizar que las fases identificadas en el difractograma sean las únicas presentes en los sólidos por no haberse realizado ningún análisis de detección de metales (O, P, Nb) luego de la nitruración o la carburación.

Vanadio-Niobio.

Antes de preparar los catalizadores a partir del complejo V-Nb-HMTA, se realizó la oxidación del mismo con el fin de obtener el óxido mixto de los metales, las condiciones de calcinación se presentan en la Tabla N° 18.

Tabla N° 18. Condiciones de calcinación del complejo precursor.

Sólido	Atmósfera	Temperatura	Tiempo
V-Nb-HMTA (O)	Aire estático	650 °C	6 h

A este sólido se le realizó microscopía electrónica de barrido con el fin de ver el contenido de los metales en el nuevo precursor preparado los resultados se presentan en la Figura N° 12 y la Tabla N° 19.

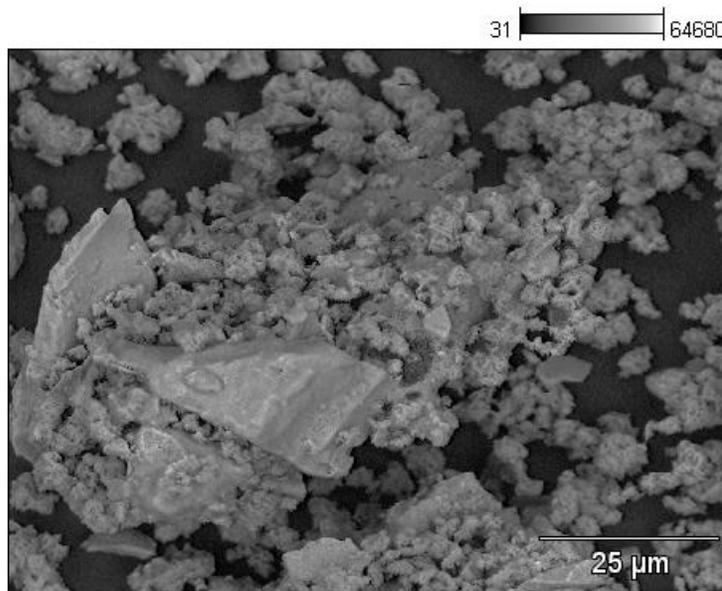
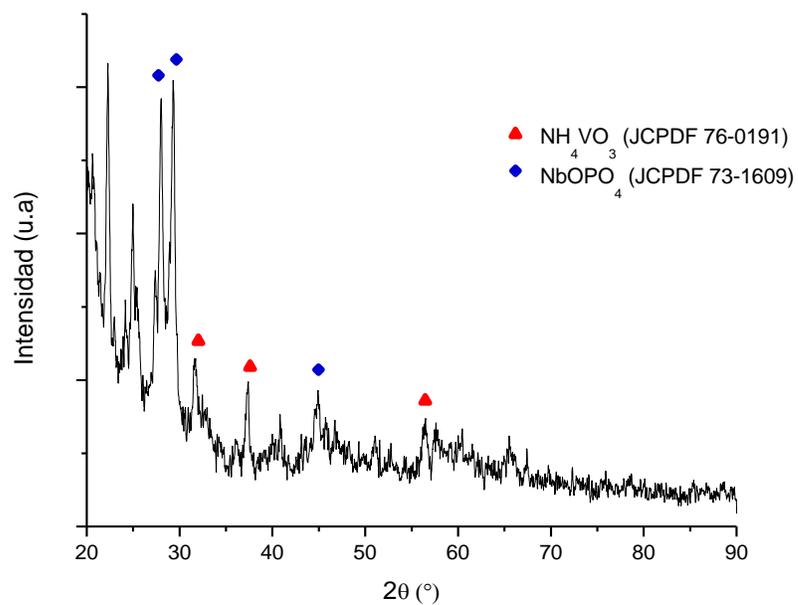


Figura N° 12. Microscopía electrónica del precursor calcinado.

Tabla N° 19. Composición del complejo calcinado (obtenida por EDX).

Elemento	% Peso	% Atómico
Oxígeno (O K)	33,46	58,74
Fósforo (P K)	26,66	24,17
Vanadio (V K)	19,71	10,87
Niobio (Nb L)	20,18	6,23

Como se aprecia en la Tabla N° 19 el porcentaje de fósforo al igual que el de oxígeno es muy similar al del precursor sin calcinar, por lo que se puede decir que el complejo no se logró oxidar. Cabe mencionar que esto fue corroborado mediante el análisis por DRX realizado al sólido en el cual no se identificó ninguna fase oxidica (Figura N° 13).

**Figura N° 13.** Diffractograma del complejo V-Nb-HMTA calcinado.

Sin embargo, dentro del precursor calcinado sólo siguen estando presentes las sales de los metales empleadas en la preparación, identificadas en la base de datos como metavanadato de amonio (JCPDF 76-0191) y fosfato de niobio (JCPDF 73-1609).

Para cada uno de los sólidos preparados la nomenclatura C_x corresponde al nitruro o carburo preparado a partir del complejo V-Nb-HMTA sin calcinar; y la nomenclatura O_x corresponde al sólido preparado a partir del complejo calcinado.

Se sintetizaron los nitruros bimetálicos a partir del complejo precursor y del complejo calcinado, los difractogramas obtenidos para los sólidos preparados se presentan en la Figura N° 14 a la temperatura respectiva de síntesis, ambos preparados con un flujo de gas de síntesis de 100 ml/min y una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

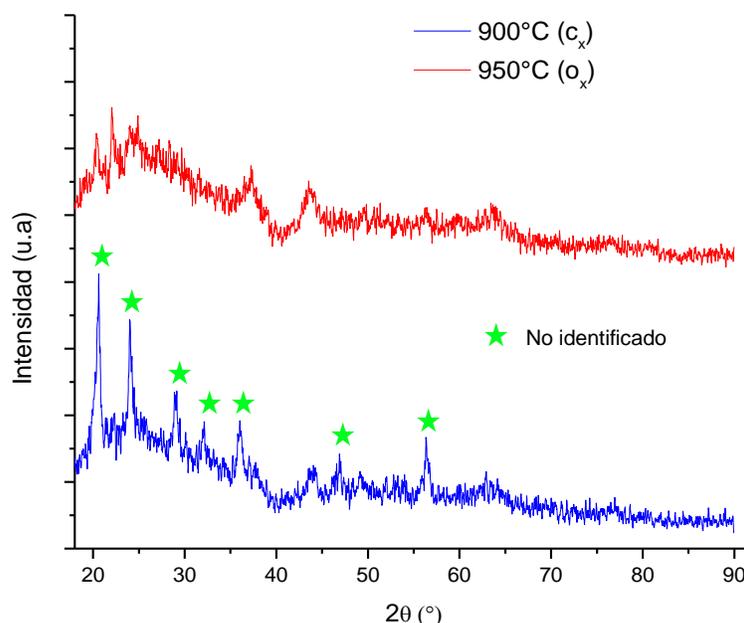


Figura N° 14. Difractogramas de los sólidos obtenidos por RTP bajo atmósfera de NH_3 .

Como se aprecia en el difractograma, en ambos sólidos las señales de ruido son intensas lo que dificulta la identificación de las fases presentes en los

catalizadores, por ello, se le realizó un análisis de microscopía electrónica de barrido a los sólidos a fin de ver los elementos presentes y la distribución de los mismos en el catalizador, los resultados se muestran en Tabla N° 20 y en la Figura N° 15.

Tabla N° 20. Datos de EDX de los nitruros bimetálicos preparados.

Elemento	Complejo precursor (C _x)		Complejo Calcinado (O _x)	
	%Peso	%Atómico	%Peso	%Atómico
N (K)	14,24	32,10	12,25	25,04
O (K)	7,95	15,68	17,72	31,72
P (K)	25,98	26,48	26,29	24,30
V (K)	28,82	17,91	21,21	11,98
Nb (L)	23,02	7,82	22,53	6,95

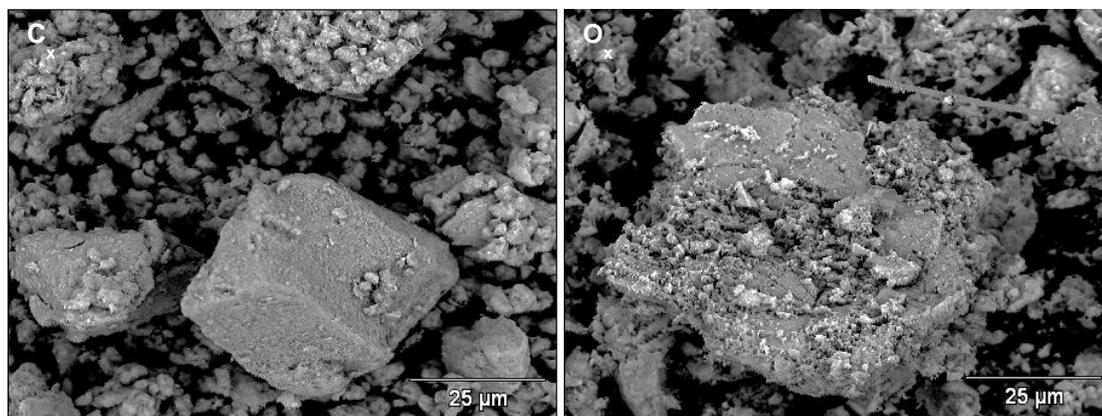


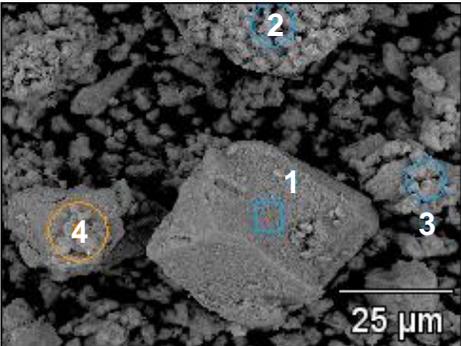
Figura N° 15. Microscopía electrónica de barrido de los nitruros bimetálicos. (C_x): Complejo precursor; (O_x): Complejo calcinado.

De los resultados obtenidos, se puede apreciar que en ambos catalizadores existe la presencia de una fase nitrurada, dado el alto contenido de nitrógeno

(mayor de 12%) presente en los mismos. Adicionalmente, ninguno de los sólidos evidenció una variación en el contenido de fósforo, ya que, el porcentaje permanece cercano a 26% tanto en los precursores empleados, como en los sólidos catalíticos preparados, por lo que se puede aseverar que en los mismos debe haber una mezcla de fase fosfurada y nitrurada.

Esto fue corroborado al ver la distribución de los metales en el catalizador, tal como se muestra en la Tabla N° 21.

Tabla N° 21. Distribución de los metales en el nitruro (C_x).

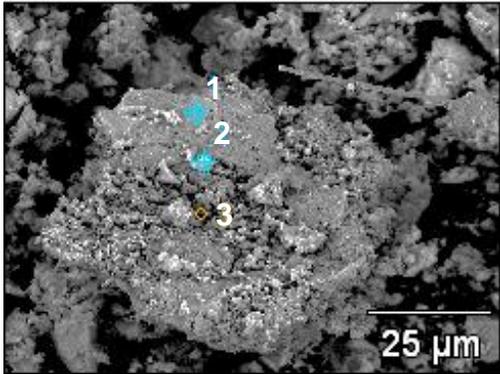
Distribución	Pto 1	Pto 2	Pto 3	Pto 4	
	N (K)	14,60	13,10	13,10	20,77
	O (K)	11,16	11,21	3,94	1,76
	P (K)	29,27	34,02	23,43	20,69
	V (K)	15,38	41,68	34,47	24,57
	Nb (L)	29,59	0,00	25,06	32,21

Todos los valores corresponden a %p/p.

Como muestra la fotografía de la microscopía electrónica de barrido el sólido está formado por conglomerados amorfos de diversas formas, que poseen distintas composiciones de los metales, a partir de los resultados obtenidos mediante EDX encontramos que dentro del sólido preparado deben de existir al menos las siguientes fases: vanadio (VN y VP); niobio (NbP) con una fase mixta de vanadio-niobio (VNbP), aunque las mismas no lograron ser identificadas mediante difracción de rayos X, quizás por el alto nivel de ruido del difractograma.

Resultados similares se obtuvieron para el nitruro preparado a partir del complejo calcinado tal como se muestra en la Tabla N° 22.

Tabla N° 22. Distribución de los metales en el nitruro (O_x).

Distribución	Pto 1	Pto 2	Pto 3	
	N (K)	13,10	19,75	11,72
	O (K)	10,80	18,36	14,83
	P (K)	23,70	19,74	29,09
	V (K)	18,62	16,19	18,80
	Nb (L)	33,77	25,96	25,57

Todos los valores corresponden a %p/p.

A diferencia del nitruro anterior, el sólido preparado a partir del complejo calcinado posee una estructura mucho más amorfa, formada por conglomerados de partículas de distintos tamaños, de igual forma los porcentajes obtenidos por EDX sugieren la formación de las fases: VN, VP, NbP, y VNbP.

Cabe destacar que ninguna de las fases que se sugieren se logró identificar, ya que, no existe dentro de la base de datos de difracción de rayos una fase mixta de vanadio-niobio distinta de la óxidica, adicionalmente no se pudo realizar un análisis mucho más efectivo (como XPS) que ayudara a discernir que fases realmente se encuentran presentes en el sólido, a que metal se encuentra exactamente asociado el fósforo dentro de la muestra, y si el nitrógeno presente sólo está asociado al vanadio.

Por último se sintetizaron los carburos bimetalicos a partir del complejo precursor y del complejo calcinado, los difractogramas obtenidos para los sólidos preparados se presentan en la Figura N° 16 a la temperatura respectiva de síntesis, ambos preparados con un flujo de gas de síntesis de 100 ml/min y una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

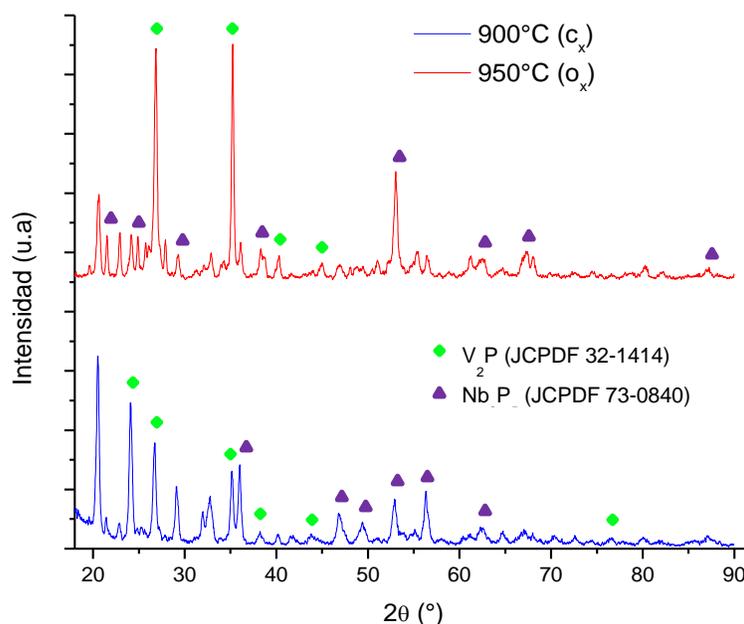


Figura N° 16. Difractogramas de los sólidos obtenidos por RTP bajo atmósfera de CH_4/H_2 .

A partir de los difractogramas obtenidos, se lograron identificar las siguientes fases: V_2P (JCPDF 32-1414) a los valores de 2θ (27° , 35° , 41° , 44° y 72°) y Nb_2P_5 (JCPDF 73-0840) a los valores de 2θ (24° , 36° ; 46° , 49° , 52° , 55° , 62° y 80°) para el caso del carburo preparado a partir del complejo precursor. Para el carburo sintetizado a partir del complejo calcinado se identificaron las fases: V_2P (JCPDF 32-1414) a los valores de 2θ (27° ; 35° , 41° , 44° y 87°) y Nb_2P_5 (JCPDF 73-0840) a los valores de 2θ (21° , 24° , 29° , 36° , 39° , 64° , 68° , 74° , 80° y 89°).

A los catalizadores preparados se le realizó análisis elemental a fin de determinar el contenido de carbono de las muestras los resultados obtenidos se presentan en la Tabla N° 23.

Tabla N° 23. Análisis elemental de los carburos bimetálicos.

Sólido	%N	%C	%H
Carburo (C _x)	0,000	1,622	0,000
Carburo (O _x)	0,000	1,834	0,000

Los resultados obtenidos evidencian que el contenido de carbono en los carburos es bajo (menor al 2%) en ambos sólido, lo que, confirma en base a los difractogramas que la fase principal de los catalizadores es fosfurada formada principalmente de V₂P y Nb₂P₅, y que el contenido de carbono es derivativo de las altas temperaturas empleadas en la síntesis.

De esta forma se demuestra que dado el alto contenido de fósforo (mayor a 25%) en los precursores empleados, es posible la formación de la fase fosfurada de los metales, quizás en el caso de los carburos es más marcada la presencia de esta fase, debido al gas empleado en la síntesis (80% H₂) lo que favorecería la formación de fosfuros por reducción de fosfatos en el caso del sólido una de las sales empleadas en la síntesis del complejo precursor (NbPO₄O). Por lo que de una u otra forma, los metales dentro del complejo lograron acomplejarse de lo contrario no se podría haber formado el fosfuro monometálico de vanadio, ya que el fosforo se halla inicialmente unido al niobio.

Se realizó la descomposición térmica bajo atmosfera inerte (H_2 y N_2) del complejo precursor, los resultados del análisis elemental se presentan en la Tabla N° 24.

Tabla N° 24. Análisis elemental de los sólidos obtenidos por descomposición térmica.

Sólido	%N	%C	%H
D.T (H_2)	0,000	0,587	0,000
D.T (N_2)	0,067	0,488	0,000

Como se aprecia en la tabla anterior el contenido de carbono y nitrógeno de las muestras es bajo, por lo que se puede inferir que las fases mayoritarias formadas deben ser de tipo óxicas o fosforadas, sin embargo, esto no pudo ser demostrado, debido a que no se encontraron señales en los difractogramas obtenidos para ambos sólidos tal como se muestra en la Figura N° 17.

La falta de señales en los difractogramas, puede ser atribuida a la baja temperatura de trabajo (el sólido se sintetizó a $800^\circ C$), es por esto que quizás no se formó una fase lo suficientemente cristalina para ser detectada mediante difracción de rayos X. No obstante, para el caso del sólido sintetizado en la atmósfera de H_2 se puede establecer la presencia de la fase fosforada, obtenida mediante reducción, pero no tan marcada como en el caso de los carburos, a pesar de que se necesitaría realizarle un análisis más profundo a ambos sólidos (por ejemplo XPS) para realizar la aseveración.

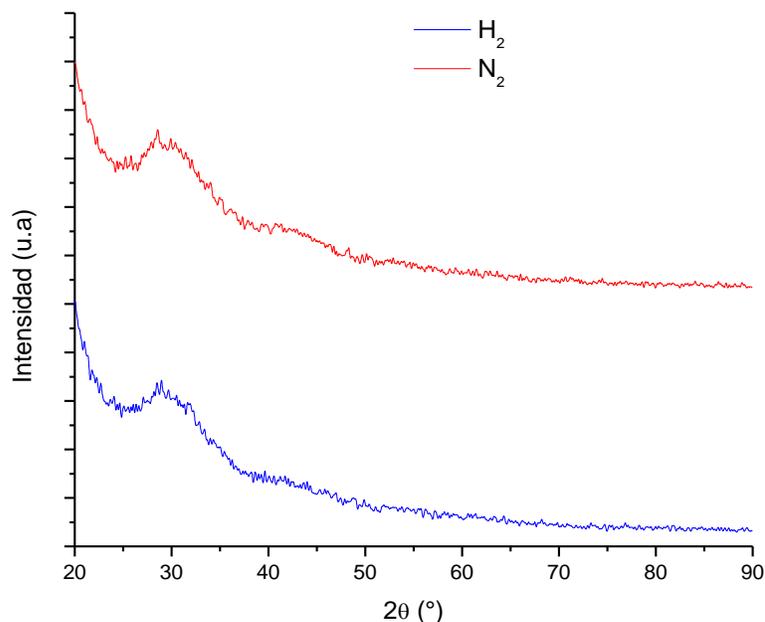


Figura N° 17. Diffractogramas de los sólidos obtenidos por descomposición térmica en atmósfera inerte.

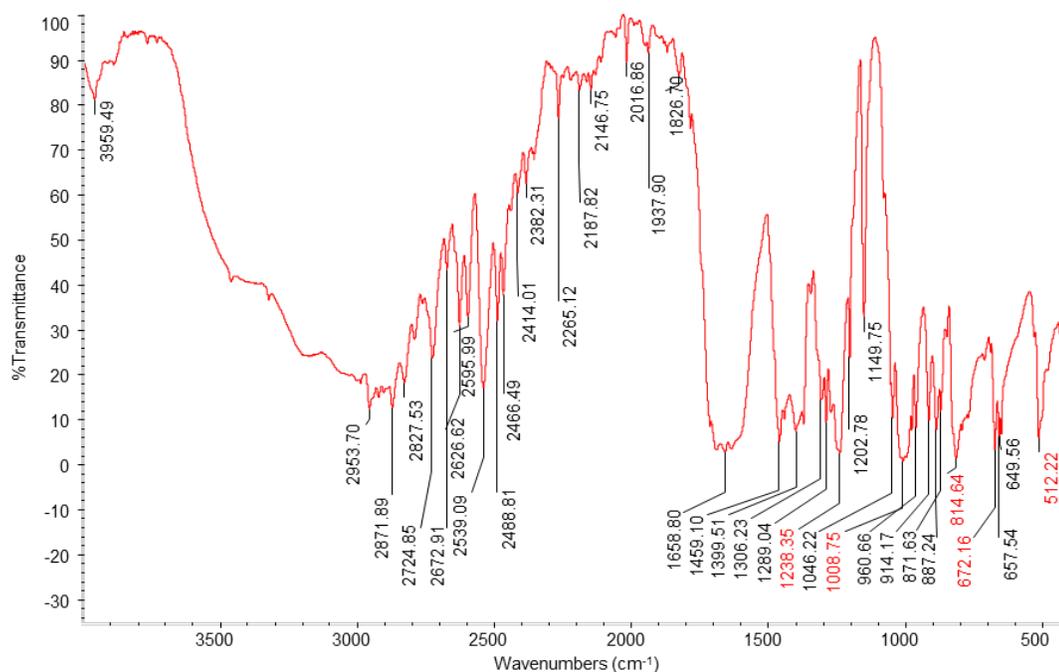
Debido a las dificultades de identificación de los sólidos sintetizados a partir del complejo precursor de niobio-vanadio, se decidió preparar un nuevo precursor bimetálico, cambiando la sal de niobio por complejo amoniacal de niobio oxalato $\text{NH}_4((\text{C}_2\text{O}_4)\text{NbO}(\text{H}_2\text{O})_2) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$, con el fin de propiciar una mejor interacción de los metales con el acomplejante a la hora de formar el complejo. En la Tabla N° 25 se presentan las condiciones de síntesis del nuevo precursor bimetálico con el rendimiento alcanzado respecto a la masa total de las sales de partida y la HMTA empleada para la síntesis y la cantidad de precursor obtenido.

En el caso de este precursor el rendimiento fue mucho mayor que el obtenido a partir del uso del fosfato de niobio, este rendimiento se ve favorecido por la presencia de oxoaniones en ambas sales empleadas, en este caso amonio que permiten una mejor asociación con la HMTA, mediante la formación de puentes de hidrógeno coordinados por moléculas de agua (Afanasiev, 2008).

Tabla N° 25. Condiciones de síntesis del nuevo complejo precursor.

Precursor	Salas empleadas	n _{sal} (mol)	Rendimiento (%)
V-Nb-HMTA	NH ₄ VO ₃	0,02	71,36
	NH ₄ C ₄ NbO ₉ *5H ₂ O	0,02	
	(CH ₂) ₆ N ₄	0,10	

Se realizó el espectro infrarrojo del sólido para determinar los grupos funcionales presentes en el mismo, el espectro obtenido se presenta en la Figura N° 18.

**Figura N° 18.** Espectro Infrarrojo del complejo precursor.

En el espectro presentado se aprecian las bandas características de la estructura de la hexametilentetramina a los valores de 1238,5; 1008,75; 814,64; 672,16 y 512,22 cm⁻¹. Siendo las bandas de 1238,35 y 1008,75 cm⁻¹

las correspondientes al estrechamiento del enlace C-N de la estructura cíclica de la molécula de HMTA (Ahuja, 1981), las cuales se encuentran bien separadas y definidas, por lo que, se puede afirmar en el caso del nuevo precursor sintetizado que dentro del complejo el HMTA esta actuando como un ligando bidentado.

Se empleo difracción de rayos X, para identificar las fases cristalinas presentes en el precursor sintetizado, en la Figura N° 19 se muestra el difractograma obtenido.

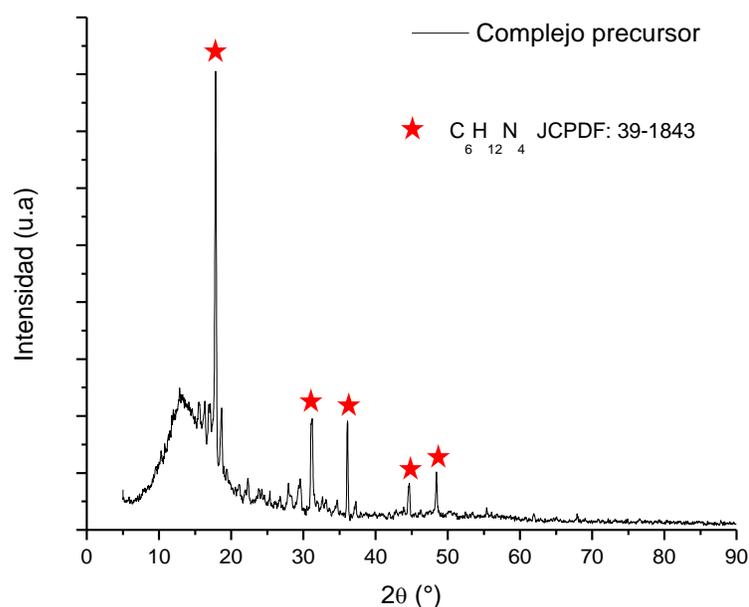


Figura N° 19. Difractograma de rayos X del nuevo complejo precursor.

En el difractograma obtenido se aprecian las señales características de la hexametilentetramina (JCPDF: 39-1843) a los valores de 2θ (18° ; 31° ; 36° ; 44° y 48°) Adicionalmente se encuentran presentes las fases de las sales empleadas de niobio y vanadio como se aprecia en la Figura N° 20, ampliación de la Figura N° 19.

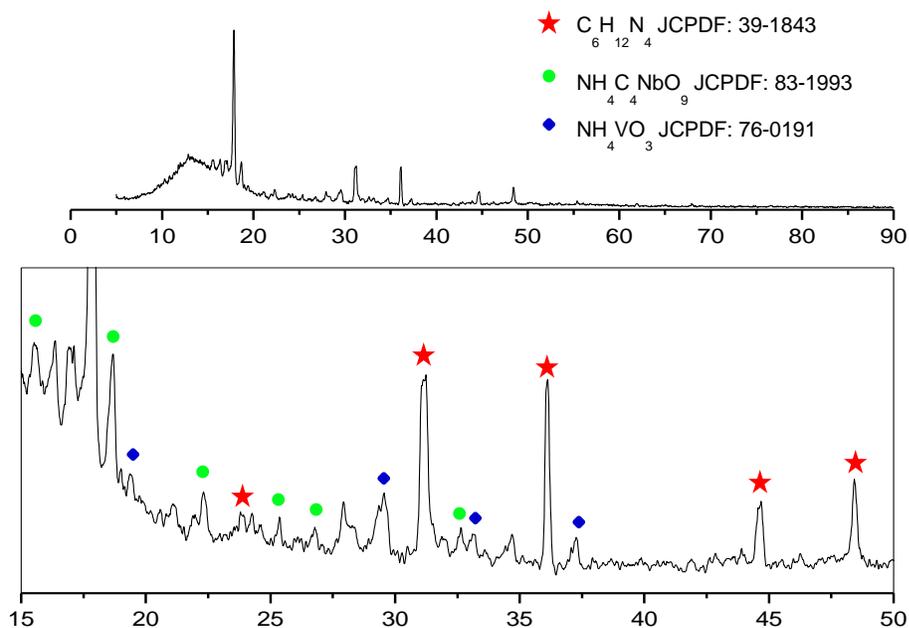


Figura N° 20. Ampliación de la Figura N° 19 rango 2θ (15° - 50°).

La fase del complejo amoniacal de niobio oxalato (JCPDF: 83-1993), se observa a los valores de 2θ ($15,4^{\circ}$; $18,5^{\circ}$; 22° ; 25° , 26° y 33°) y la fase de metavanadato de amonio (JCPDF: 76-0191) se aprecia a los valores de 2θ (19° , 23° , 29 ; $33,5^{\circ}$ y 37°).

A fin de conocer la temperatura óptima de síntesis para los sólidos catalíticos se realizó el análisis termogravimétrico del nuevo complejo precursor. El termograma obtenido se presenta en la Figura N° 21, y muestra la pérdida de peso del complejo relacionada con el aumento de la temperatura bajo una atmósfera de N_2 . A partir del termograma obtenido se determinaron los puntos de inflexión correspondientes a la primera derivada de la curva ATG, los cuales se presentan en la Tabla N° 26.

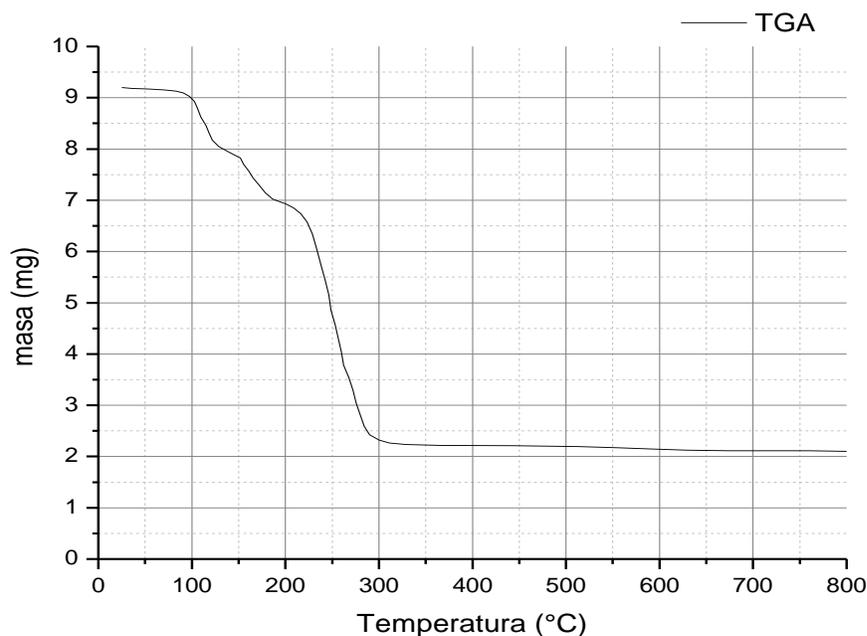


Figura N° 21. Termograma de descomposición del nuevo complejo precursor (atm N₂).

Tabla N° 26. Puntos de inflexión de la curva ATG del complejo precursor.

Pto de inflexión	Temperatura (°)	Pérdida de masa (%)	Molécula
1	109,6	18,75	H ₂ O
2	160,8	15,75	NH ₃
3	253,3	48,17	HMTA
4	272,2	17,33	C ₂ O ₄

En el termograma de la Figura N° 21 se aprecia que el complejo precursor se descompone casi en su totalidad a bajas temperaturas (> 300°C), adicionalmente posee una pérdida de masa bastante significativa (~77,2%), donde los principales productos de la descomposición son: H₂O, NH₃ y CO, lo cual coincide en gran medida con lo reportado por el grupo de Afanasiev para este tipo de complejos. Es por ello que para este complejo se decidió

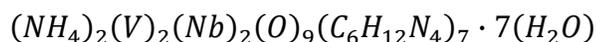
trabajar a la temperatura de 700°C con el fin de garantizar la formación del carburo y nitruro correspondiente, minimizando la pérdida de vanadio por sublimación al sintetizar los sólidos.

A fin de determinar la fórmula elemental del complejo precursor, se determinó el contenido de nitrógeno, carbono, e hidrógeno del mismo empleando análisis químico elemental, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla N° 27.

Tabla N° 27. Análisis elemental del complejo precursor.

Sólido	%N	%C	%H
Precursor (2)	24,586	34,201	6,490

En base a los porcentajes elementales obtenidos se puede decir que la disposición de carbono y nitrógeno es lo suficientemente alta como para garantizar la formación de carburos y/o nitruros y que la fórmula estequiométrica conseguida para el complejo precursor coincide en gran medida, con la estequiometría reportada por Afanasiev (2002) para complejos formados con hexametilentetramina, la cual se encuentra bien representada en la ecuación que se muestra a continuación:



Por último al complejo precursor se le realizó un análisis de microscopía electrónica de barrido, para conocer la morfología del sólido y la relación entre los metales (mediante EDX) dentro del precursor, en la Figura N° 22 se presenta la fotografía obtenida para el sólido, como se aprecia en la micrografía el sólido está compuesto por un agrupamiento de láminas superpuestas con cristales de menor tamaño sobre su superficie.

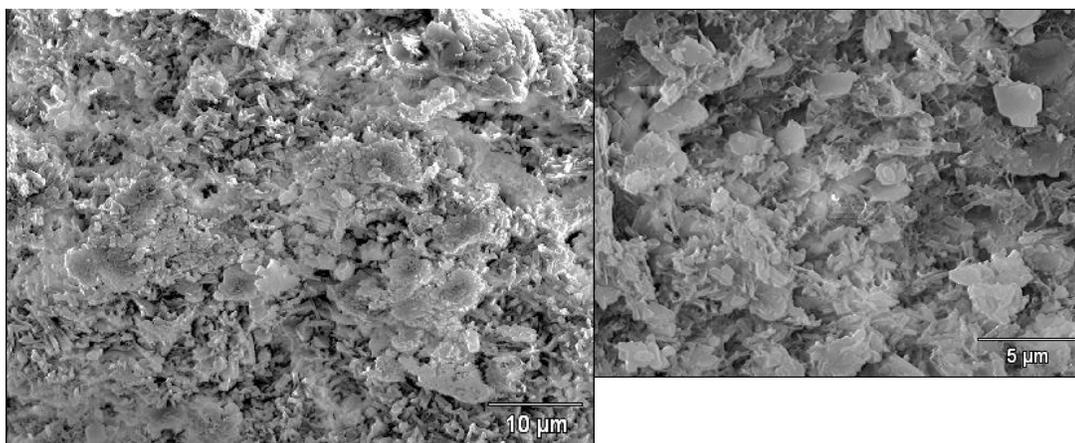


Figura N° 22. Microscopia electrónica de barrido del complejo precursor.

La distribución de los metales dentro de la muestra obtenidos con el EDX acoplado al microscopio de barrido, mostró que la relación real de los metales (V/Nb) en el complejo es 5,63. Esto sugiere una preferencia en el acomplejamiento de las sales por parte de la hexametilentetramina hacia el metavanadato de amonio dado el mayor porcentaje de vanadio en el sólido, originada quizás, por la capacidad de las sales de generar puentes de hidrógeno con la HMTA.

Una vez terminados los análisis del complejo precursor se realizó la descomposición térmica del mismo en atmósfera inerte (N_2 y H_2), bajo una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ el estudio obtenido por análisis químico elemental se presenta en la Tabla N° 28.

Tabla N° 28. Análisis químico elemental de los sólidos sintetizados por descomposición térmica en atmósfera inerte.

Sólido	%N	%C	%H
DT. N_2	9,760	25,694	0,698
DT. H_2	16,266	28,694	1,821

Como se observa en la Tabla N° 28 los porcentajes obtenidos en el análisis químico elemental sugieren en ambas muestras la formación de una mezcla de fases: carburadas (presente en mayor proporción) nitruradas y óxicas (presente en menor proporción), la cual se obtiene producto del proceso de pasivación al que se somete la muestra para evitar su completa oxidación. En la Figura N° 23 se muestran los difractogramas obtenidos para los sólidos preparados por descomposición térmica del precursor en las diferentes atmósferas gaseosas inertes (H_2 y N_2).

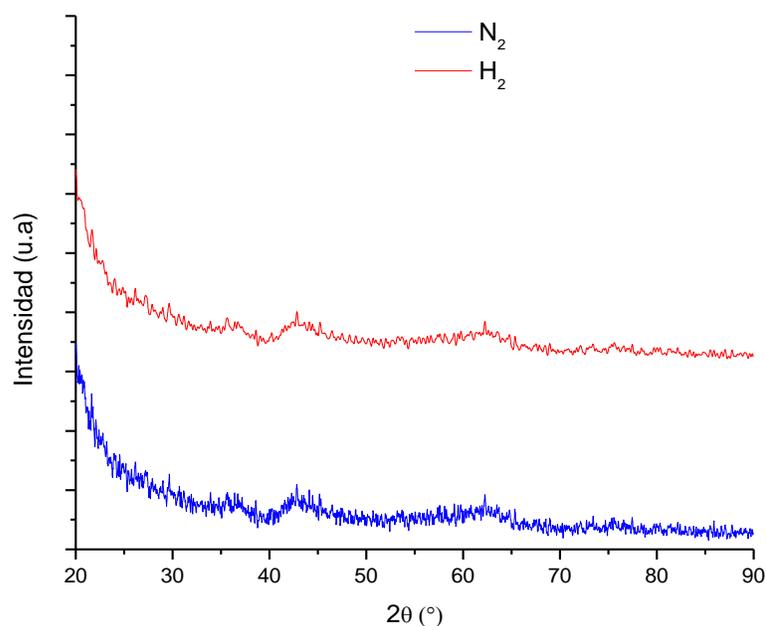
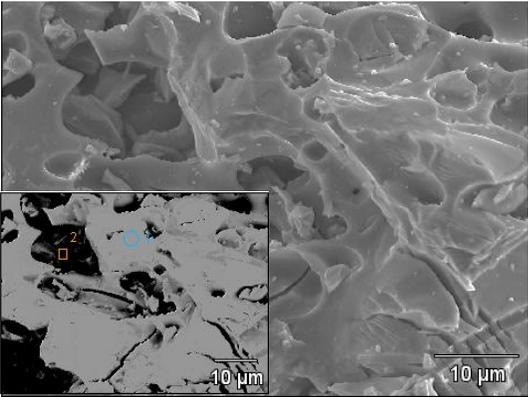
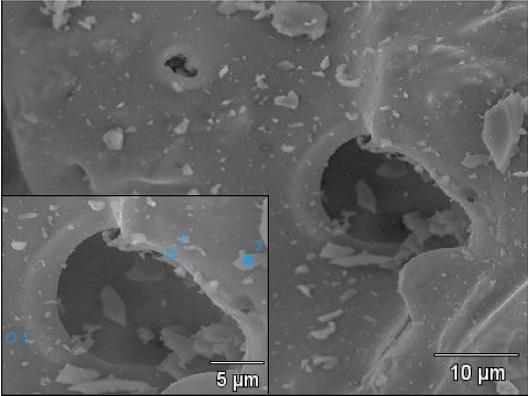


Figura N° 23. Difractogramas de los sólidos sintetizados por descomposición térmica en atmósfera inerte.

En los difractogramas obtenidos para ambos sólidos se aprecia la ausencia de señales características para carburos y nitruros de metales de transición, lo cual propone, la formación en ambos sólidos de partículas nanométricas (<10 nm) o que los sólidos no son lo suficientemente cristalinos como para mostrar una fase cristalina en los difractogramas. Es por ello que se le efectuó un análisis de microscopía electrónica de barrido a los sólidos para

identificar los porcentajes y distribución de los metales (V, Nb) en la muestra y observar a fondo su morfología los resultados obtenidos se presentan en Tabla N° 29.

Tabla N° 29. Distribución de los metales en los sólidos preparados por descomposición térmica en atmósfera inerte.

Distribución (Atmósfera N ₂ 700°C)	Pto 1	Pto 2	
	C (*)	25,694	
	N (*)	9,760	
	H (*)	0,698	
	V (K)	22,33	30,65
	Nb (L)	29,52	14,24
Distribución (Atmósfera H ₂ 700°C)	Pto 1	Pto 2	
	C (*)	28,694	
	N (*)	16,266	
	H (*)	1,821	
	V (K)	48,35	32,04
	Nb (L)	3,58	13,50

Todos los valores corresponden a %p/p.

(*) Obtenido mediante análisis químico elemental.

Los resultados obtenidos en este análisis muestran que los sólidos obtenidos no cuentan, con una cristalización en donde se aprecien caras o aristas bien

definidas su morfología es completamente amorfa, con presencia de poros de distintos tamaños en su superficie, adicionalmente, se observan contaminantes en el sólido en forma de partículas de menor tamaño. También se evidencia que en los sólidos sigue siendo mayor el porcentaje de vanadio, sin embargo, la relación (V/Nb) es menor en ambos casos en comparación con la mostrada en el complejo precursor lo que evidencia la pérdida de vanadio durante la reacción esto fue observado en las paredes interiores del reactor por la presencia del “espejo” de vanadio metálico.

El alto contenido de carbono en las muestras sintetizadas bajo una atmósfera de gases inertes (H_2 y N_2) puede tener origen en una rápida y fuerte descomposición del complejo a bajas temperaturas, ocasionando que no todo el carbono presente en la muestra (proveniente de la HMTA), escape del complejo en forma de CO_2 producto de la reducción carbotérmica, por lo que, el resto del carbono interactúa con los metales formándose el respectivo carburo, dando la mezcla de fases (carburos/nitruros) como producto de la descomposición. Esta rápida descomposición tiene su origen en la presencia de agentes fuertemente oxidantes y reductores (HMTA), los cuales ocasionan la ignición del complejo y por ende su descomposición espontánea, sin embargo, es poco violenta por la existencia de moléculas de agua en el complejo precursor (Afanasiev, 2008).

Se sintetizaron los respectivos sólidos catalíticos por el método de RTP, los resultados del análisis químico elemental se presentan en la Tabla N° 30.

Tabla N° 30. Análisis químico de los sólidos sintetizados por RTP

Sólido	%N	%C	%H	Área (m^2/g)
RTP. NH_3	11,343	18,667	1,364	3,82
RTP. CH_4/H_2	5,285	17,091	1,104	22,85

A partir de los porcentajes obtenidos del análisis químico elemental se puede decir que al emplear el método de reacción a temperatura programada empleado como gases de síntesis NH_3 y CH_4/H_2 , se logra una mejor nitruración y carburación que empleando gases inertes como H_2 y N_2 tal como se muestra en la comparación de la Tabla N° 31.

Tabla N° 31. Comparación del porcentaje de N y C en el proceso de nitruración y carburación de los sólidos sintetizados

Proceso	Sólido	%N	%C
Nitruración	DT. N_2	9,760	25,694
	RTP. NH_3	11,343	18,667
Carburación	DT. H_2	16,266	28,694
	RTP. CH_4/H_2	5,285	17,091

Se puede apreciar en la tabla anterior que al emplear amoníaco como gas nitrurante el porcentaje de nitrógeno en la muestra es mucho mayor que empleando nitrógeno, y a su vez el porcentaje de carbono en la muestra es mucho menor. De igual forma al emplear metano como gas carburante se logra sintetizar una mejor fase carburada dado que se disminuye el porcentaje de nitrógeno remanente en la muestra a pesar de que el porcentaje de carbono es relativamente menor que al emplear hidrógeno. Lo que demuestra el hecho de que es más efectiva la utilización del método de reacción a temperatura programada para la síntesis de carburos y nitruros de metales de transición; y que el NH_3 y el CH_4 son mejores agentes nitrurante y carburante respectivamente que el N_2 y el H_2 .

En la Figura N° 24 se presentan los difractogramas obtenidos para los sólidos sintetizados por RTP en atmósfera de NH_3 y CH_4/H_2 , en los cuales se aprecia la ausencia de señales características de carburos y nitruros de metales de transición.

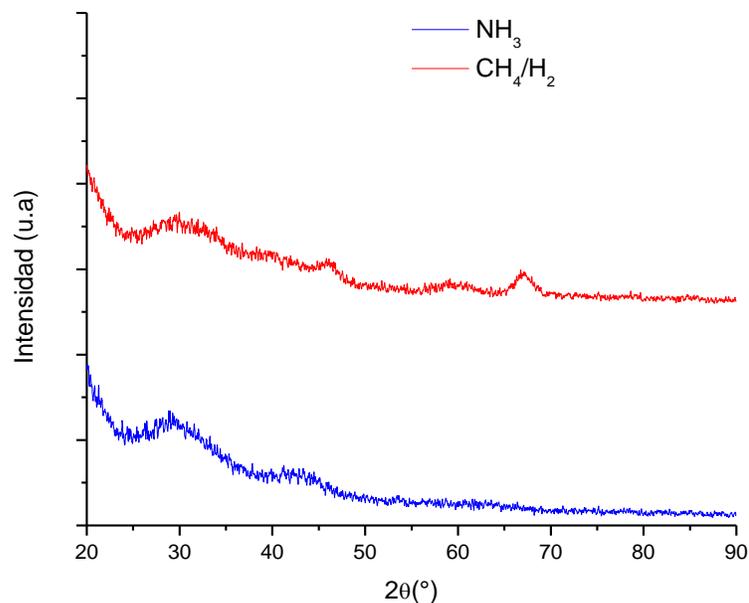
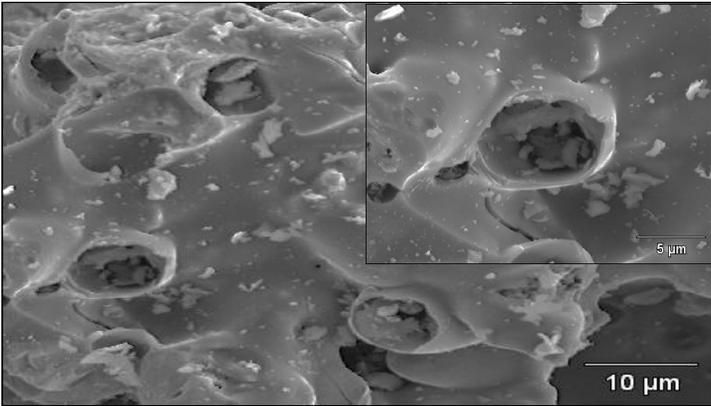
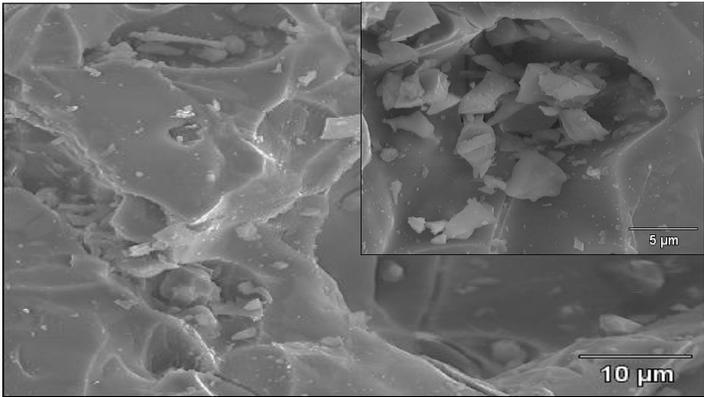


Figura N° 24. Difractogramas de los sólidos obtenidos por RTP.

Es por ello que se caracterizaron los sólidos con mayor profundidad mediante el empleo de microscopía electrónica de barrido, a partir de la cual se pudo observar la morfología de los sólidos (Tabla N° 32) la cual es completamente amorfa con poros de distintos tamaños y trazas de pequeños contaminantes sobre la superficie del sólido. De los resultados del EDX practicado se puede decir que de igual forma a los sólidos sintetizados por descomposición térmica bajo atmósfera de gases inertes, se sigue manteniendo una mayor proporción de vanadio en las muestras, siendo las relaciones (V/Nb) menores a las del complejo empleado en la síntesis de los catalizadores, evidenciándose la pérdida de vanadio durante la reacción producto de sublimación.

Tabla N° 32. Distribución de los metales en los sólidos preparados por RTP.

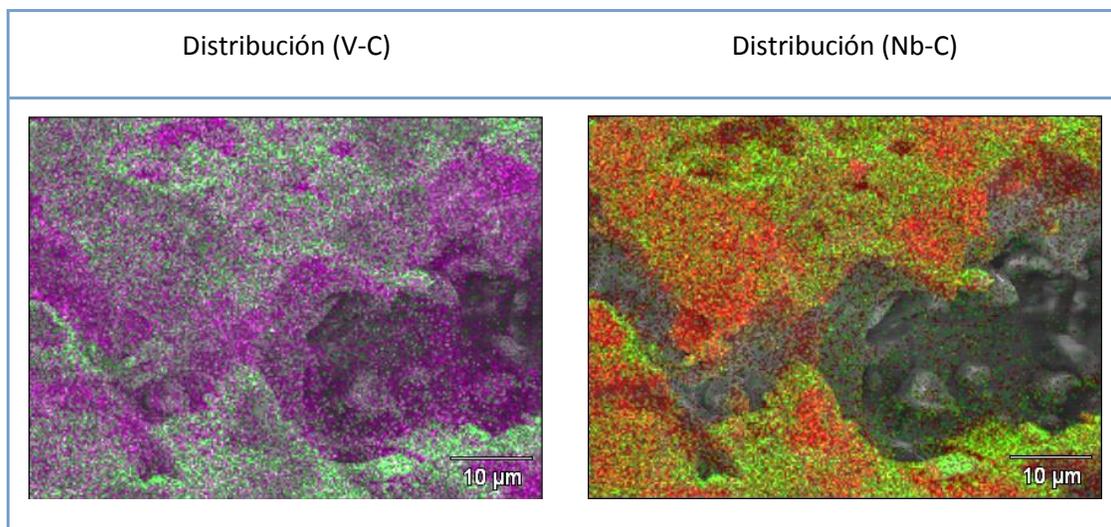
Distribución (Atmósfera NH ₃)	AQE
	C (*) 18,667
	N (*) 11,343
	H (*) 1,364
	V (K) 28,48
	Nb (L) 11,49
Distribución (Atmósfera CH ₄ /H ₂)	AQE
	C (*) 17,091
	N (*) 5,285
	H (*) 1,104
	V (K) 30,95
	Nb (L) 9,40

Todos los valores corresponden a %p/p.

(*) Obtenido mediante análisis químico elemental.

Por último se le realizó un *mapping* de elementos (C, V, y Nb) al carburo sintetizado por el método de reacción a temperatura programada, con el fin de observar como se encuentran realmente distribuidos los metales en la muestra, los resultados del mapeo se presentan en la Tabla N° 33 junto con su respectiva leyenda.

Tabla N° 33. Relación de distribución entre el carbono y los metales en el carburo sintetizado.



Simbología de colores: Verde (C); Magenta (V); Rojo (Nb)

Como se aprecia en el mapeo de elementos tanto el carbono como los dos metales (V, Nb) se encuentran bien distribuidos con mayor proporción de vanadio en la muestra (tal como se había mencionado anteriormente) y que ambos metales se hallan juntos con el carbono, lo que evidenciaría la efectiva formación del carburo bimetalico sugiriendo que la fase nitrurada dentro de la muestra se halla en menor proporción como lo demuestra el bajo porcentaje de nitrógeno.

Sin embargo, se sugiere caracterizar todos estos sólidos por espectroscopía electrónica de rayos X, con el fin de saber a ciencia cierta si efectivamente se formaron mezclas de fases carburadas y nitruradas en las muestras o si por el contrario se formó una posible fase carbo-nitrurada.

Evaluación catalítica.

Se evaluó la actividad catalítica de los sólidos sintetizados, en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a presión atmosférica, los resultados obtenidos se muestran en la Figura N° 25.

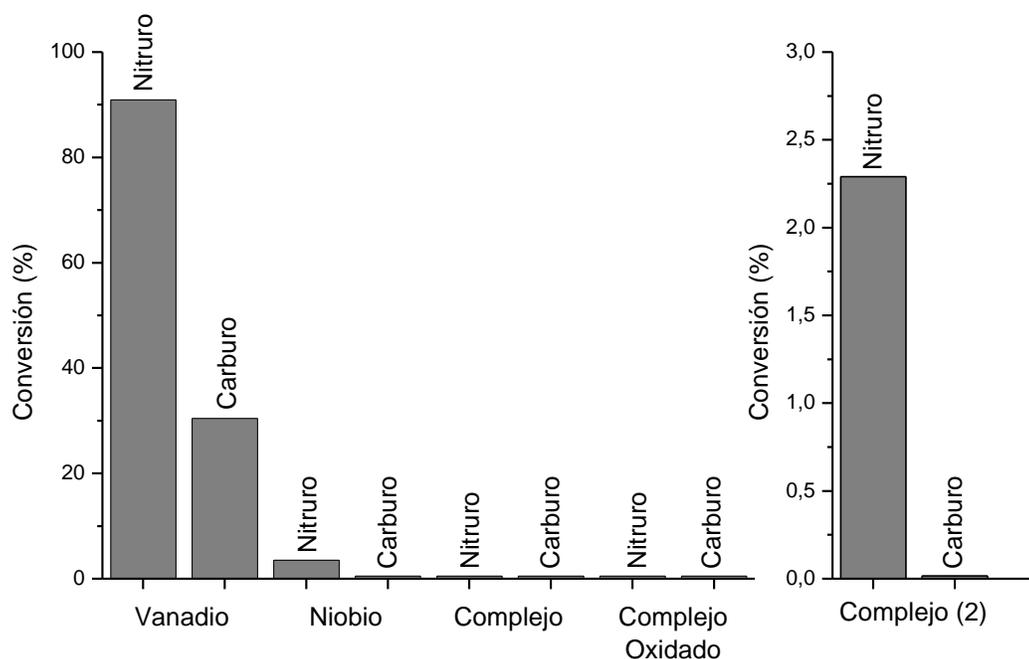


Figura N° 25. Conversión de tiofeno en la reacción de hidrodesulfuración (P_{atm}). (2) Corresponde al precursor formado empleando: complejo amoniacal de niobio oxalato.

Como se aprecia, las conversiones obtenidas para la reacción son bajas para la mayoría de los sólidos, con excepción de los catalizadores monometálicos de vanadio cuyo nitruro exhibió la mayor conversión obtenida para el proceso de HDS de tiofeno 90%. Adicionalmente se observa que los catalizadores sintetizados a partir del complejo precursor en donde la fuente de niobio era el fosfato de niobio, no mostraron actividad en la reacción, sin embargo, al cambiar la fuente de niobio en el precursor por el complejo amoniacal de niobio oxalato, los catalizadores presentaron actividad, a pesar de que se trabajó sólo con el 60% de la carga de catalizador para la reacción.

También se pudo observar que el tiempo que permanecían activos los catalizadores (que mostraron actividad) era de aproximadamente una hora, luego de ese tiempo la conversión de los mismos disminuía hasta ser nula, esta tendencia se cumplió en la mayoría de los catalizadores con excepción del nitruro de vanadio el cual mantuvo su valor de conversión durante las dos horas de estudio.

Cabe mencionar que en este sólido, no ocurrió ningún tipo de variación en su naturaleza química, luego de la aplicación de la presulfuración y posterior evaluación en la reacción de HDS, esto fue observado en el difractograma realizado luego de la evaluación catalítica (Figura N° 26), en el cual permanece la fase cristalina del nitruro de vanadio VN (JCPDF 78-1315) sin presencia de cualquier tipo de fase sulfurada, lo que demuestra la alta estabilidad de estos compuestos en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

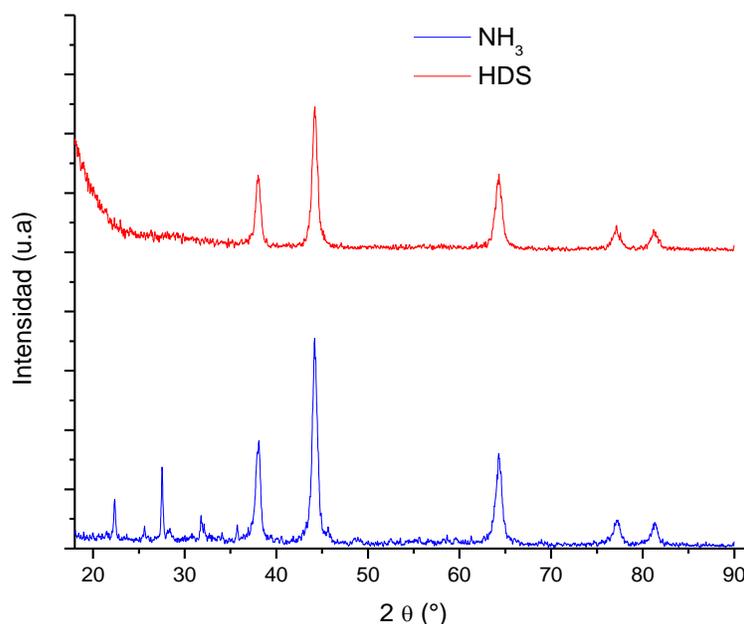
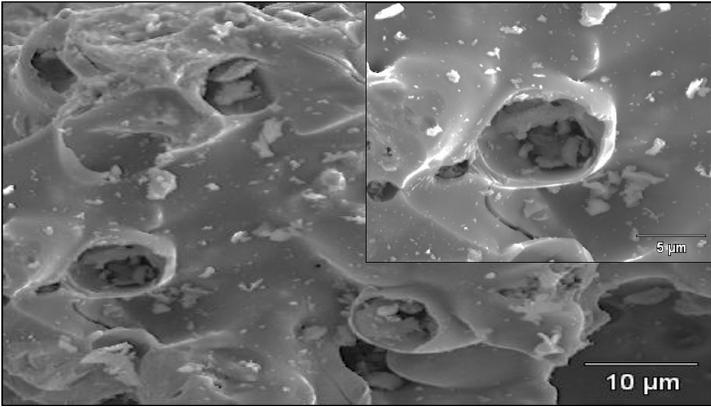
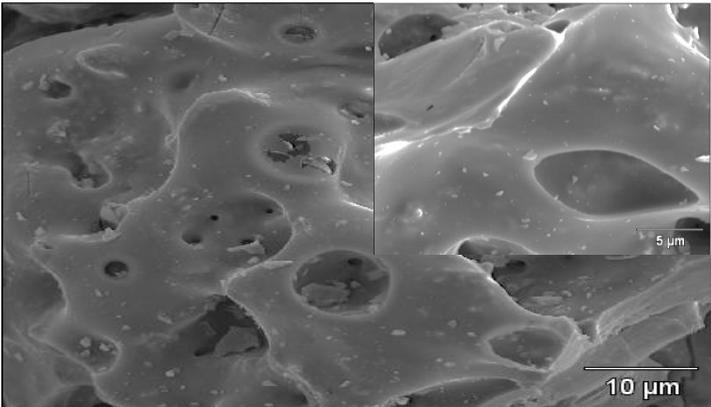


Figura N° 26. Difractograma del nitruro de vanadio antes y después del HDS. VN (JCPDF 78-1315) 2θ : 38°; 44°; 64°; 76° y 81°.

Otro hecho observado después de la evaluación catalítica del nitruro sintetizado empleando como fuente de niobio complejo amoniacal de niobio oxalato, fue que el mismo cambio su morfología durante la reacción y adicionalmente se sulfuro tal como se muestra en la Tabla N° 34.

Tabla N° 34. Comparación del nitruro antes y después del HDS de tiofeno.

Distribución (Atmósfera NH ₃)	AQE	
	C (*)	18,667
	N (*)	11,343
	H (*)	1,364
	V (K)	28,48
	Nb (L)	11,49
Distribución (Después del HDS)	AQE	
	C (*)	14,324
	N (*)	7,062
	S (*)	6,45
	V (K)	27,51
	Nb (L)	9,54

Todos los valores corresponden a %p/p.

(*) Obtenido mediante análisis químico elemental.

Este hecho evidencia que el proceso de pasivación del sólido evita su completa oxidación, dándole una mayor estabilidad a la muestra dentro de la

reacción de HDS de tiofeno sin embargo, puede favorecer la formación de la fase sulfurada dentro del sólido, manteniéndose la fase carburada o nitrurada dentro de la muestra siendo estas fases las que originan la actividad del catalizador (Afanasiev, 2011).

En cuanto al estudio de los catalizadores empleado la carga real de gasóleo de vacío, se decidió no emplear los catalizadores en esta prueba dadas las bajas actividades mostradas por los sólidos en la hidrodesulfuración de tiofeno a presión atmosférica, pese a que el aumento de presión en el proceso podría haber ocasionar una mayor conversión.

CAPITULO VI. CONCLUSIONES.

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- Mediante la caracterización por diferentes técnicas del precursor, se logró identificar la formación de un nuevo complejo organometálico de niobio-vanadio, obtenido por acomplejamiento de las sales de los metales empleando hexametilentetramina (HMTA).
- El carburo (V_2C) y nitruro (VN) de vanadio se obtiene a la temperatura de $600^\circ C$ a partir del complejo organometálico de la sal de vanadio acomplejada con hexametilentetramina.
- El carburo (Nb_2C) y nitruro ($NbN_{.64}$) de niobio se obtiene trabajando a la temperatura de $850^\circ C$, a partir del complejo organometálico de la sal de niobio acomplejada con hexametilentetramina.
- No se observaron señales características en los patrones de difracción de rayos X, de los nitruros bimetálicos formados con la sal de fosfato de niobio como fuente de niobio en el complejo. Sin embargo se apreciaron fases cristalinas de fosfuro de niobio (Nb_2P_5) y fosfuro de vanadio (V_2P) al sintetizar los carburos bimetálicos.
- Los resultados de la caracterización por análisis químico elemental y microscopía electrónica de barrido sugiere la formación de mezclas de carburos/nitruros en los sólidos.
- Los resultados de microscopía electrónica de barrido de los sólidos revelaron que son amorfos y porosos. Los cuales cuentan con una baja área superficial específica.
- Al comparar el contenido de carbono y nitrógeno de los sólidos sintetizados por descomposición térmica empleando gases inertes (H_2 y N_2) con los obtenidos por el método de reacción a temperatura

programada, se identificó que el amoníaco y el metano son mejores gases nitrurante y carburante respectivamente, que el H₂ y N₂.

- Las conversiones medidas en la reacción de hidrodeshulfuración de tiofeno a presión atmosférica, de los catalizadores mostraron valores inferiores a los reportados para el catalizador comercial (AERO), con excepción del nitruro de vanadio.
- Se apreció la formación de sulfuros al tratar los carburos y nitruros bimetalicos con disulfuro de carbono (CS₂) antes del proceso de hidrodeshulfuración de tiofeno.

CAPITULO VII. RECOMENDACIONES.

Con la finalidad de mejorar el presente trabajo especial de grado, tanto en la metodología de síntesis como en la caracterización de los sólidos obtenidos se plantean las siguientes observaciones:

- Trabajar con un reactor de cuarzo de mayor diámetro y tamaño, con el fin de emplear mayor cantidad de la sal precursora y así obtener más cantidad de producto (carburo o nitruro) para realizar una mejor caracterización de los sólidos.
- Realizar un estudio más profundo de caracterización de los sólidos sintetizados empleando para ello espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), a fin de identificar correctamente la fase obtenida en cada uno de ellos.
- En la medida de las posibilidades acoplar un cromatógrafo de gases a la salida de los reactores a fin de estudiar más a fondo el mecanismo de descomposición de los complejos organometálicos sintetizados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Afanasiev, P. (2002). *New Single Source Route to the Molybdenum Nitride Mo₂N*. Inorganic Chemistry 41, 5317-5319.
- Afanasiev, P., Chouzier, S., Czeri, T., Pilet, G., Pichon, M., Roy, M., and Vrinat, M. (2008). *Nickel and Cobalt Hexamethylenetetramine Complexes (NO₃)₂Me(H₂O)₆(HMTA)₂4H₂O (Me= Co²⁺, Ni²⁺): New Molecular Precursor for Preparation of Metal Dispersions*. Inorganic Chemistry, 47, 2303-2311.
- Ahuja, I. H., Singh, R., Yavada, Y. L. (1981). *Hexamethylenetetramine complexes with manganese (II), cobalt (II), nickel (II), copper (II), zinc (II) and cadmium (II) thiocyanates*. Spectrochimica Acta 37A, 6, 407-414.
- Bruneta, S., Mey, P., Pérot, G., Bouchy, C., Diehl, F. (2005). *On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review*. Applied Catalysis A: General, 278, 143–172.
- Choi, J., Brenner, J., Colling, C., Demczyk, B., Dunning, J., Thompson, L. T. (1992). *Synthesis and Characterization of Molybdenum Nitride Hydrogenation Catalyst*. Catalysis Today, 15, 202–222.
- Claridge, J. B., York, A. P. E., Brungs, A. J., and Green, M L. H. (2000). *Study of the Temperature-Programmed Reaction Synthesis of Early Transition Metal Carbide and Nitride Catalyst Materials from Oxide Precursors*. Chem. Mater., 12, 132-142.
- Diaz, B., Sawhill, S. J., Bale, D. H., Main, R., Phillips, D. C., Korlann, S., Self, R., Bussell, M. E. (2003). *Hydrodesulfurization over supported*

monometallic, bimetallic and promoted carbide and nitride catalysts. Catalysis Today, 86, 191–209.

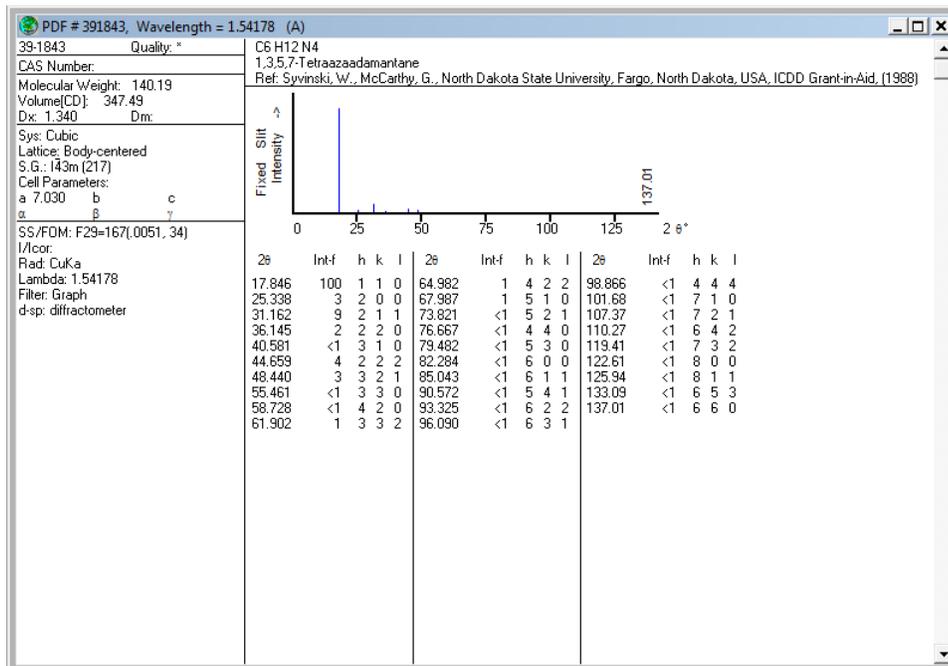
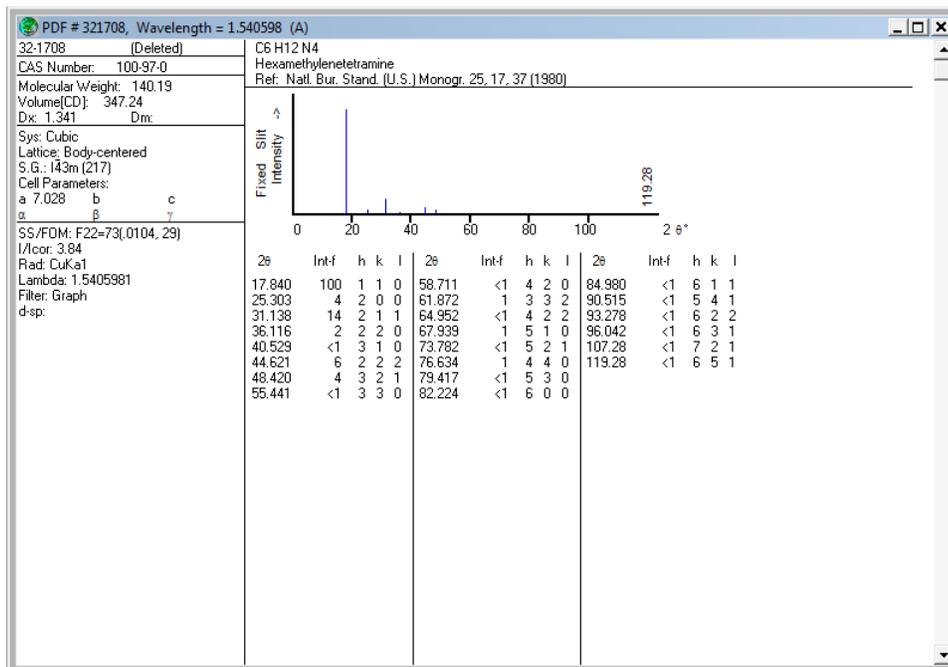
- Froment, G. F. (2004). *Modeling in the development of hydrotreatment processes.* Catalysis Today, 98, 43–54.
- Furimsky, E. (2003). *Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing.* Applied Catalysis A: General, 240, 1–28.
- Grange, P., Vanhaeren, X. (1997). *Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges.* Catalysis Today, 36, 375-391.
- Ho, T. C. (2004). *Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis.* Catalysis Today, 98, 3–18.
- Nagai, M. (2007). *Transition-metal nitrides for hydrotreating catalyst—Synthesis, surface properties, and reactivities.* Applied Catalysis A: General, 322, 178–190.
- Neylon, M. K., Choi, S., Kwon, H., Curry, K. E., Thompson, L. T. (1999). *Catalytic properties of early transition metal nitrides and carbides: n-butane hydrogenolysis, dehydrogenation and isomerization.* Applied Catalysis A: General, 183, 253-263.
- Prins, R., Egorova, M., Röthlisberger, A., Zhao, Y., Sivasankar, N., Kukula P. (2005). *Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation.* Catalysis Today, 111, 84–93.
- Ramanathan, S., Oyama, S. (1995). *New Catalysts for Hydroprocessing Transition Metal Carbides and Nitrides.* J Phys Chem, 99, 16365-16372.

- Rodríguez, P., Brito, J. L., Albornoz, A., Labadí, M., Pfaff, C., Marrero, S., Moronta D., Betancourt, P. (2004). *Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for hydrotreating*. Catalysis Communications, 5, 79–82.
- Shafi, R., Hutchings, G. J. (2000). *Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview*. Catalysis Today, 59, 423–442.
- Song, C. (2003). *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. Catalysis Today, 86, 211–263.
- Speight, J. G. (2004). *New approaches to hydroprocessing*. Catalysis Today, 98, 55–60.
- Speight, J. G., Ozum, B. (2002). *Petroleum Refining Processes*. Dekker, 439-484.
- Vogelaar, B. M., Steiner, P., Van der Zijden, T. F., Van Langeveld, A. D., Eijsbouts, S., Moulijn, J. A. (2007). *Catalyst deactivation during thiophene HDS: The role of structural sulfur*. Applied Catalysis A: General, 318, 28–36.
- Volpe, L., Boudart, M., (1985). *Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area*. Journal of Solid State Chemistry, 59, 332-347.

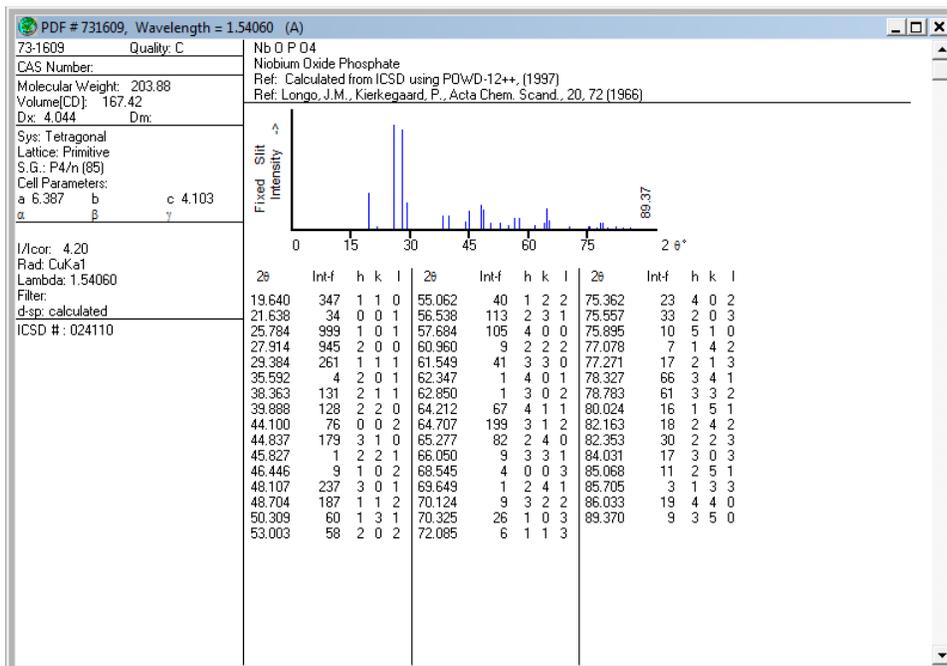
ANEXOS.

Gráficos de la base de datos de Rayos X

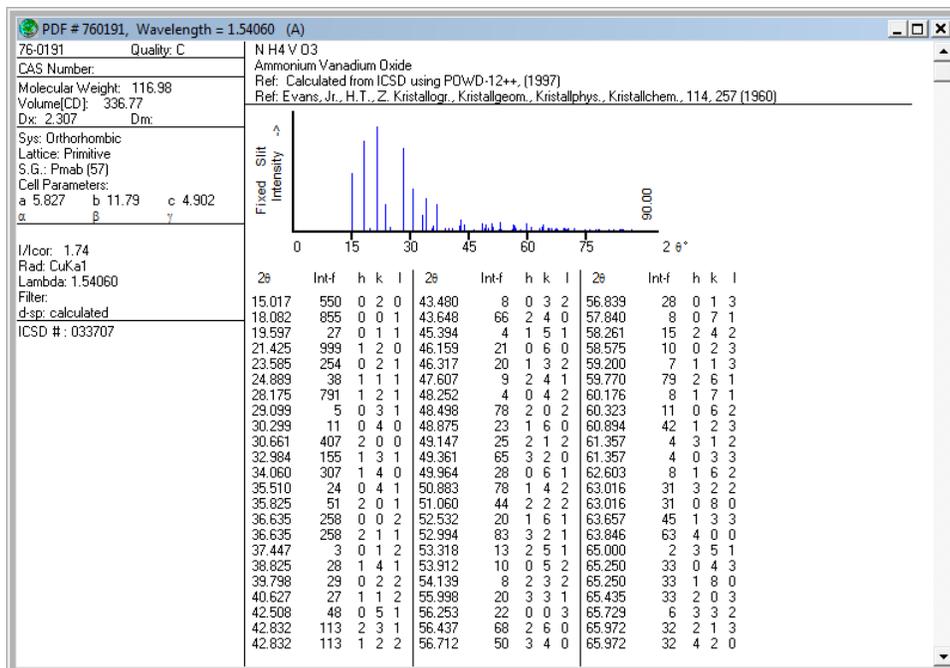
Hexametilentetramina (JCPDF: 32-1708 y 39-1843)



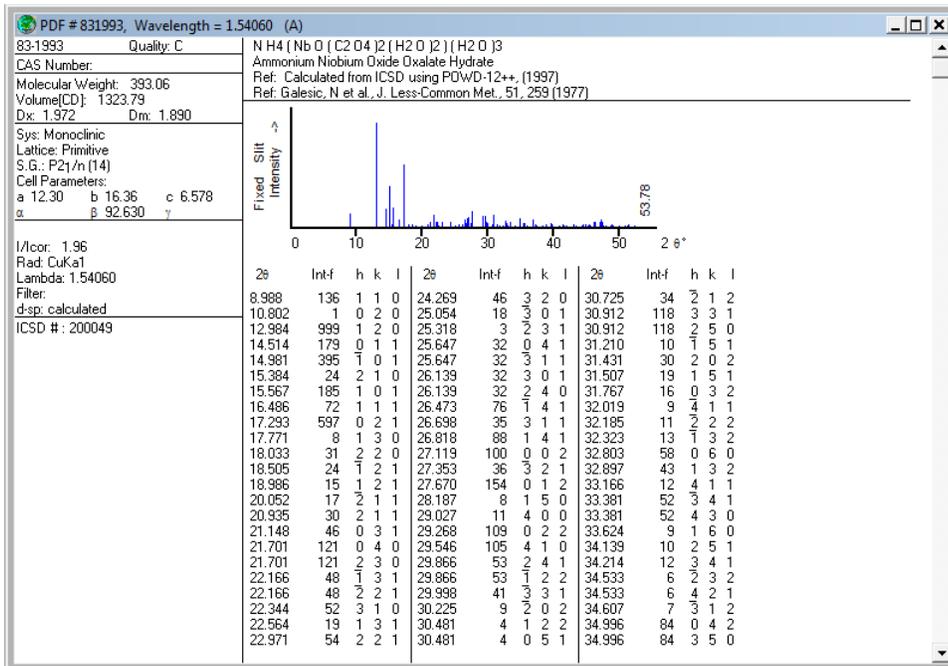
Fosfato de Niobio (JCPDF: 731609)



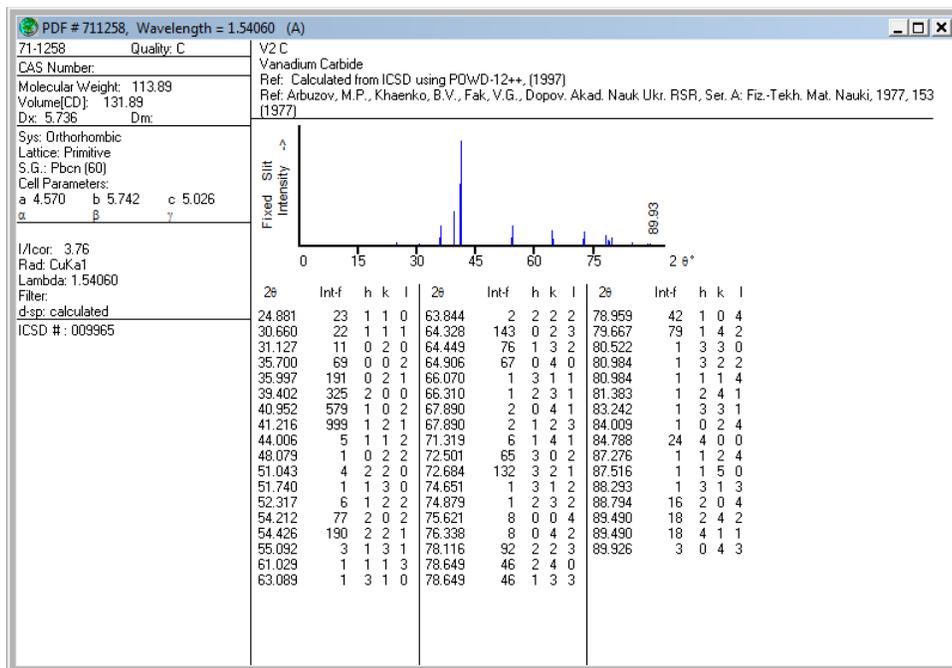
Metavanadato de amonio (JCPDF: 76-0191)



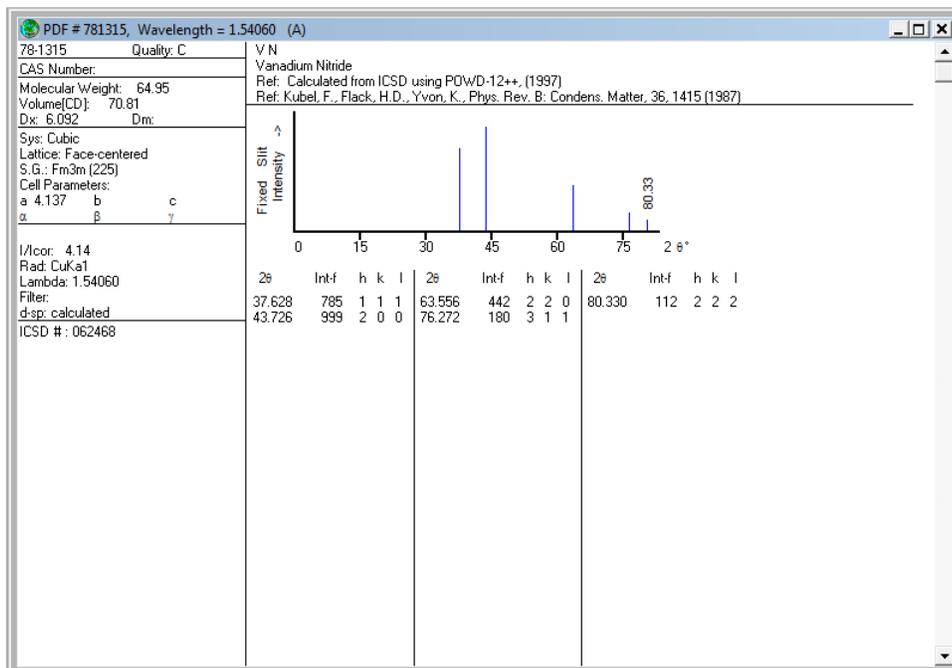
Complejo amoniacal de niobio oxalato (JCPDF: 83-1993)



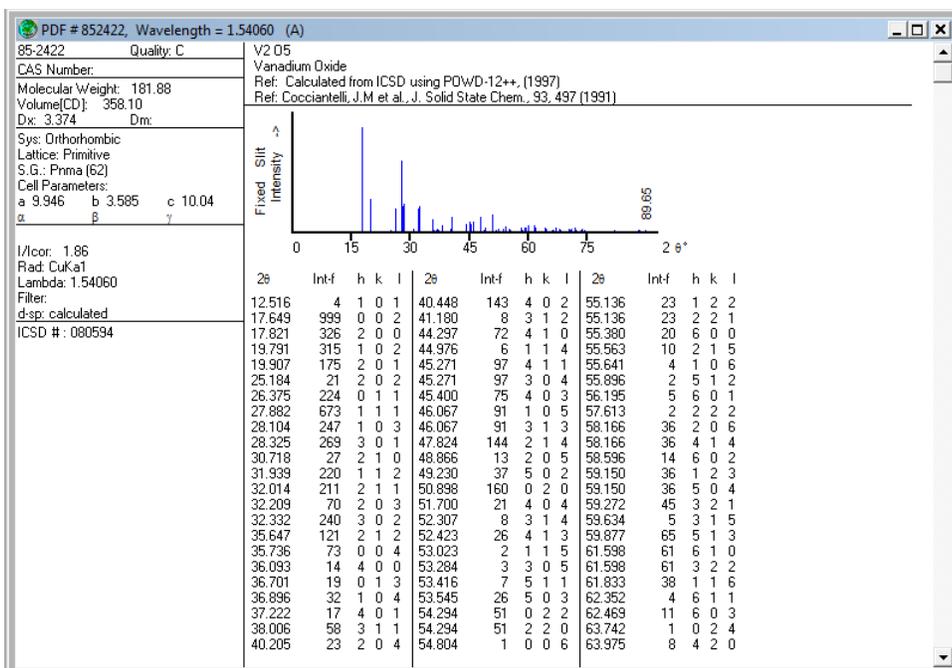
Carburo de vanadio (JCPDF: 71-1258)



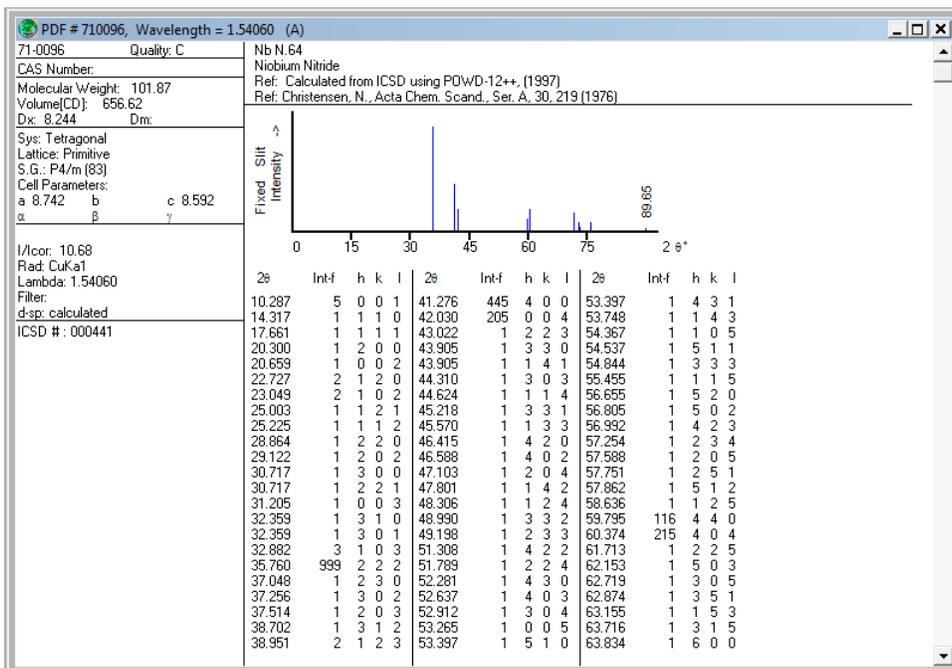
Nitruro de vanadio (JCPDF: 78-1315)



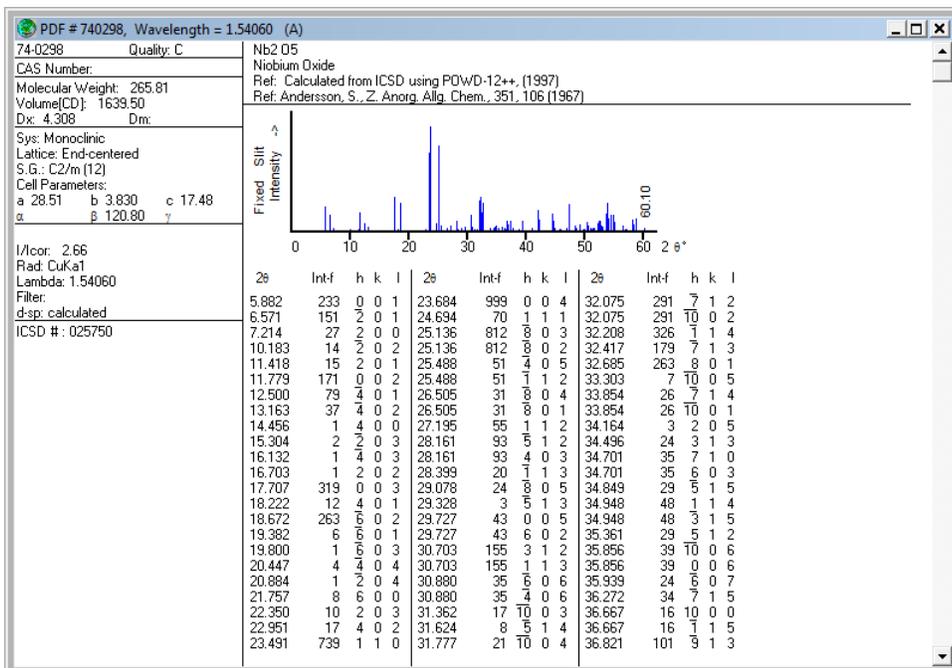
Óxido de vanadio (JCPDF: 85-2422)



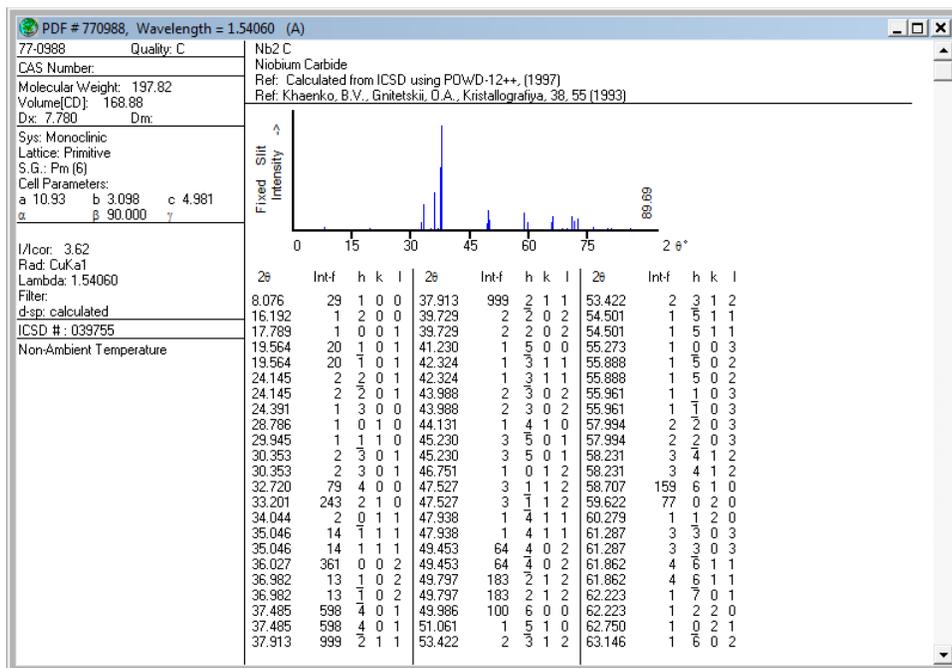
Nitruro de niobio (JCPDF: 71-0096)



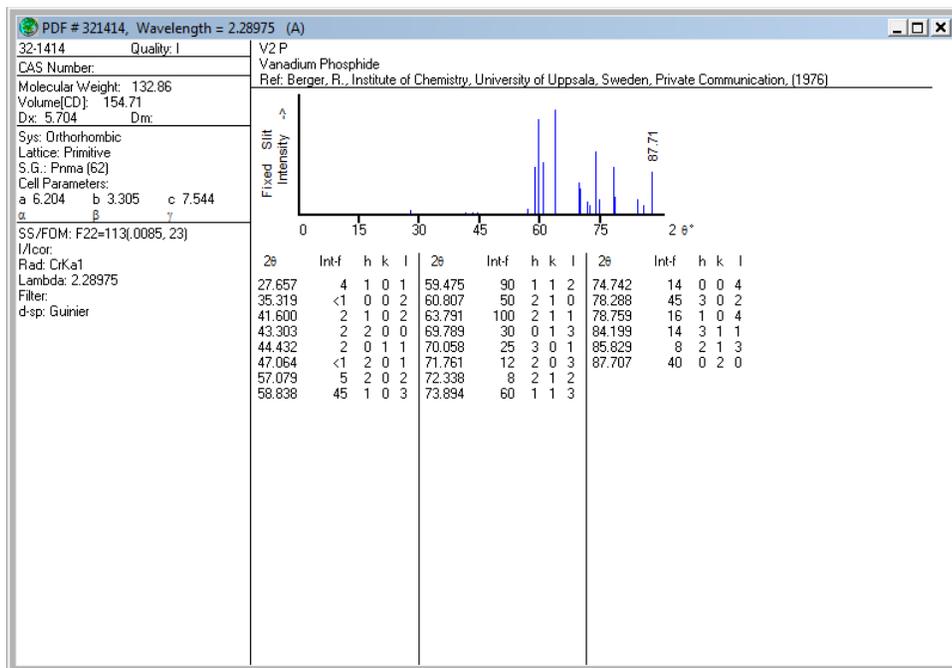
Óxido de niobio (JCPDF: 74-0298)



Carburo de niobio (JCPDF: 77-0988)



Fosforo de vanadio (JCPDF-32-1414)



Fosforo de niobio (JCPDF: 73-0840)

