

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

***ESTUDIO DE CARBUROS Y NITRUROS DE VANADIO Y MOLIBDENO  
COMO CATALIZADORES SOPORTADOS PARA REACCIONES DE  
HIDROTRATAMIENTO.***

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela

Por los Brs.

Antelo M, Manuel A  
La Maida S, Carlos M.

Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

***ESTUDIO DE CARBUROS Y NITRUROS DE VANADIO Y MOLIBDENO  
COMO CATALIZADORES SOPORTADOS PARA REACCIONES DE  
HIDROTRATAMIENTO.***

*TUTOR ACADÉMICO: Profa. Carolina Pfaff*

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs.  
Antelo M, Manuel A  
La Maida S, Carlos M.  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

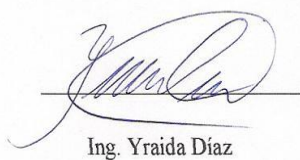
Caracas, 2013

Caracas, 25 de Octubre de 2013

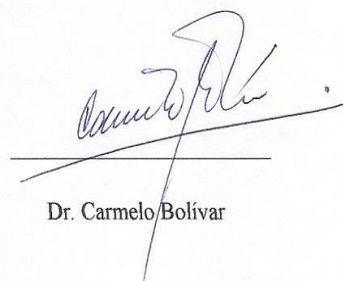
Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres **Manuel Alejandro Antelo Montes** y **Carlos Miguel La Maida Sotelo**, titulado:

***“ESTUDIO DE CARBUROS Y NITRUROS DE VANADIO Y MOLIBDENO COMO CATALIZADORES SOPORTADOS PARA REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO”.***

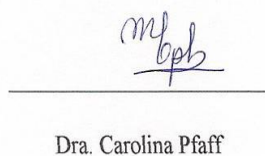
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



Ing. Yraida Díaz



Dr. Carmelo Bolívar



Dra. Carolina Pfaff

Tutora

*Dedicado a Dios, nuestras familias y amigos.....*

## *Agradecimientos*

En primer lugar debo agradecer a Dios por otorgarme la vida, permitirme vivir estas experiencias, darme la mejor familia y las mejores personas que puedo tener a mi lado.

Estoy inmensamente agradecido con mi familia, especialmente con mi mamá Loly Sotelo y mi hermana Claudia La Maida, las mujeres de mi vida, ellas han sido mi apoyo, mi sustento y mi fuerte para poder seguir adelante y poder lograr esta meta que tan difícil se presentó, gracias por su paciencia y apoyo incondicional, no debo dejar atrás a mi cuñado Néstor Sánchez el cual se ha vuelto una parte importante de mi familia, un amigo, alguien con quien contar en un momento de dificultad y que sin el seguramente tuviese unas cuantas canas demás, simplemente gracias por la laptop que me ayudo a terminar este trabajo.

Debo dar gracias a la grandiosa Universidad Central de Venezuela por permitirme todos estos años de enseñanza, aprendizaje, crecimiento personal y grandes años de alegría que me fortalecieron y enriquecieron como persona y como profesional, simplemente no hay palabra que exprese lo que significa para mí la casa que vence las sombras. Igualmente a la escuela de Ingeniería Química y sus profesores por brindarme el honor de estudiar esta grandiosa carrera.

Agradezco enormemente a mi tutora la Dra. Carolina Pfaff por abrirme las puertas y brindarme la oportunidad de trabajar bajo sus enseñanzas, fue un pilar fundamental de este trabajo, siempre brindando su apoyo, compañía, consejo, amistad y confianza a lo largo de este largo proceso.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) por brindarme sus espacios para realizar los vitales experimentos de esta investigación, no podemos olvidarnos de todo el apoyo que la Ing. Yraida Díaz y Raquel del Toro nos ofrecieron a lo largo de esta experiencia y sobre todo a Douglas González que nos acompañó durante nuestras travesías nocturnas en el IVIC, inmensamente agradecido. Debo de gracias a Eleine Severino por haberme corrido mis muestras de AEQ a tiempo ya que dicho análisis fue un pilar fundamental de mi tesis.

Agradezco a mi compañero de tesis Manuel Antelo por ser un vital apoyo a la hora de ejecutar este trabajo así como también estoy profundamente agradecido con la familia Antelo, por abrirme las puertas de su casa, permitirme trasnochar trabajando en ella, inundarla, darme su amistad y apoyo.

A todos mis compañeros y amigos del Departamento de Matemática Aplicada por abrirme las puertas y darme muchas enseñanzas en especial debo hacer mención especial al Profesor Adonahis Álvarez te agradezco enormemente todo el apoyo, amistad, consejo, café, conversaciones y negocios que me brindaste a lo largo de toda la ejecución de la tesis y de la carrera.

Debo dar gracias a la familia Fermín a Harold, Andreina, a ambas señora Bárbara jaja y al compadre!! por abrirme las puertas de su casa, por brindarme todo su apoyo, cariño y amistad sencillamente no hay palabras para describirlo....

Estoy inmensamente agradecido como mi preciosa Oftalmólogo Jeanine Obage, ya que sin su correcto cuidado de mis ojos en los momentos más difíciles, sencillamente este trabajo no hubiese podido llegar a buen puerto, muchas GRACIAS.

En especial debo hacer mención a aquellos amigos que estuvieron cerca y vivieron junto a mí los momentos más difíciles Ricardo Plasencia, Jennifer De Leça, Alfredo Sandoval, Fabrizio Di Genoa y Victoria León, sencillamente gracias por soportarme, por aguantarme en los momentos de mayor stress, acompañarme y apoyarme en los momentos más difíciles, estoy inmensamente agradecido por haberlos conocido, muchísimas gracias por su amistad, de verdad que forman parte de mis mejores amigos. Igualmente debo dar gracias a Yuraima Redondo y Johanna Valles por ser dos personas especiales que siempre estuvieron pendiente de todo, de regañarme cuando hago las cosas mal, de comportarse como una madre más... y de brindarme su amistad y apoyo en los momentos difíciles. A mis fieles amigos de La Mesa no saben lo que significan ustedes para mi muchachos, a lo largo de toda la carrera han sido mis mejores amigos, muchas gracias por su amistad, jodederas, tomaderas y apoyo a Nelson Carrasquel,

Manuel Pérez, Jean Paolini, David Domínguez, sencillamente son mis HERMANOS.

Por último y no menos importante quiero dar gracias a todos aquellos compañeros y amigos que formaron parte de mi vida a lo largo de esta grata experiencia que fue estudiar en la UCV como lo son Elena Vales, Suha Saad, Rafael Borges, Jesús González (Mario), Javier Parra, Armando Natera, Luis Cardier, Armando Sorondo, Miguel Galindo, David Camejo, Nora Cárcamo, Pedro García, Carlos González (Bizarro), Fernando Medina, Simón Medina, Jonathan Retes, Rosmery Serrao Jonathan Morantes, Giovanni Conforti, José Madera, Carlos Sánchez, Rubén Colmenares, Robert Criollo, Reina Manfredi, Andreina Blanco, Manuel Soto (Pai), Adrián Molina, Andrés Martínez, Claudia Chique, Jorge Herrera, Mario Guida, Prof Jaime Hernández y Prof. Leonardo Oropeza, Prof. Humberto Kum, muchas gracias por todo...

*Carlos M. La Maida*

## *Agradecimientos*

Agradezco de primera mano a mis padres ejemplares, que lo han sabido dar todo a lo largo de mi vida para que llegase a la materialización de este gran logro, y me han servido de guía y ejemplo para el buen desempeño de todo lo hecho hasta hoy día. A mis hermanas, que han sido parte de mi formación de asunción de responsabilidades y de crecimiento personal. A mi abuelo Manuel Gumersindo Antelo García, que en paz descanse, por ser pilar importante de la formación de la persona que soy... palabras sabias, cariño, apoyo, consejos inequívocos y ejemplo fueron siempre. A mi abuela Faustina Corrales de Montes, que en paz descanse, por todo el apoyo, el cariño y el estímulo al sentido común que siempre me dio... siempre lo tendré presente, hasta el día en donde no tenga conciencia. A mi querido Abuelo Manuel Montes Camiña, por ser ejemplo de tenacidad, rectitud y personalidad... sin ti y todo lo que has hecho por mis hermanas y por mí, jamás hubiese podido seguir adelante... este gran logro también es en parte tuyo. A mi abuela Concepción Martínez de Antelo, por el gran apoyo, cariño, tenacidad y ejemplo que me dio siempre... mujer trabajadora que siempre me dio su ejemplo, calidez, cariño y apoyo... parte de este esfuerzo está representado en ella, así como parte del mérito por ello. A mis tíos y primos, que de una forma u otra han sido parte importante en mi vida... toda familia ejemplar muy querida, llena de grandes logros, de los cuales soy parte ahora.

Agradezco de igual forma a mi familia de la vida por el apoyo y el cariño que han sabido dar en todo momento... A Vittorio Emanuel Belgiovane Sabate como el mejor cuñado que se pueda tener. Al Sr. Vittorio Belgiovane Maza y a la Mamina (Sra. Carmen Teresa Sabaté de Belgiovane) por acogerme como un hijo más. A la Señora Inés Yáñez de Martínez, por ser como una segunda madre, darme apoyo, consuelo en momentos difíciles y con un cariño sin precedentes... para usted este gran logro igual, y la señal. A Alejandra Rivera y Franklin García, por ser de los mejores amigos incondicionales que me haya podido conseguir en la vida... Saben que este logro es parte de ustedes también. A Carlos González, Carlos Calvo, Roy Rodríguez, Daniel Dugarte, Adolfo Martínez, Fernando Medina, Geovanni Silva, Romina Hernandez, Marinés Martínez, Mariale Bulart, Luis Scremin, Lenny



Viscaya, Ana Daniela Rattia Mujica, Rossana Popa, Maria José Perez, Johana Blanco, Enna Rosales, Raimundo Castro, Karla Bermudez, Miguel Galindo, Giovanni Conforte, Lesly Tovar, Raúl Rojas, Andrés Basil, Hosam Ankah, Ingemar Quintero, Damastes Sinic y Jhoxa Nahily de Sinic... gracias a todos por los grandes momentos, buenas vivencias y apoyo... se les quiere.

Agradezco a mi novia, Ebony Rodríguez Echezuría, por ser fuente de inspiración, darme lo mejor de sí y apoyarme en buenas y malas... Este y muchos otros logros viviremos juntos.

Agradecimientos especiales a todo el personal del Ivic, en especial a la Técnico Elaine Severino (especialista en Análisis Químico Elemental) por los servicios prestados, Yraida Díaz por su gran apoyo y al Dr. Joaquín Brito.

Agradezco también a mi tutora Dra. Carolina Pfaff, por apoyarnos a lo largo de la realización de este trabajo especial de grado... por los conocimientos invaluablemente obtenidos y la paciencia, gracias de verdad.

Por último, a mi compañero de Tesis, Carlos La Maida, por realizar de la mano conmigo este trabajo especial de grado... ¡lo logramos!.

*Manuel A. Antelo*

Antelo M., Manuel A.

La Maida S., Carlos M.

***ESTUDIO DE CARBUROS Y NITRUROS DE VANADIO Y MOLIBDENO  
COMO CATALIZADORES SOPORTADOS PARA REACCIONES DE  
HIDROTRATAMIENTO.***

**Tutora Académica: Profa. Carolina Pfaff. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de  
Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2013. 113 pág.**

**Palabras Claves:** Catalizadores, vanadio, molibdeno, carburos, nitruros, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrogenación, actividad catalítica.

**Resumen:** Se sintetizaron carburos y nitruros de Mo:V soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  con diferentes relaciones másicas (2:1 , 3:1 , 4:1) y se evaluaron estos sólidos en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, hidrodesnitrogenación (HDN) de piridina e hidrogenación (HYD) de tolueno. Para ello se emplearon como sales precursoras, metavanadato de amonio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) y heptamolibdato de amonio ( $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Dichas sales fueron impregnadas de forma sucesiva sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , agregando hexametilentetramina ( $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ) como agente acomplejante, para luego ser secadas para remover el exceso de humedad. Estos sólidos fueron sometidos a carburación y nitruración con una mezcla  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  a  $900^\circ\text{C}$ , y  $\text{NH}_3$  a  $700^\circ\text{C}$  respectivamente, por 2 horas con una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Sintetizados los precursores y catalizadores, estos fueron sometidos a diferentes técnicas de caracterización como: Difracción de Rayos X (DRX), Fisisorción de Nitrógeno y Análisis Químico Elemental (AQE), Infrarrojo (IR) y análisis termogravimétrico (TGA) con el fin de conocer sus características fisicoquímicas, entre las cuales destaca la formación de fases nitruradas y carburadas mixtas adicional a las monometálicas. El AQE muestra la presencia de carbono y nitrógeno en todas las muestras. En IR se evidenció la presencia del HMTA comportándose como ligando bidentado. En cuanto a las propiedades texturales se evidenció una diferencia en el área específica entre los sólidos con diferentes soportes, a través de MEB se pudo observar que los catalizadores presentan zonas amorfas en donde se cumplen las relaciones deseadas entre los metales. En cuanto a la actividad catalítica se evidenció una alta conversión en la reacción de HDS de tiofeno logrando valores superiores al 75% siendo la mejor fase el óxido estudiado, HYD de tolueno no presento valores superiores del 10% de conversión y los sólidos en estudio no presentaron conversión en HDN de piridina, lo cual se atribuye al bajo poder hidrogenante de los catalizadores sintetizados.

---



---

**Índice**
**Tabla de contenido**

<i>Introducción</i> .....	1
<i>CAPÍTULO I.- Planteamiento del Problema</i> .....	2
<i>CAPÍTULO II.- Objetivos</i> .....	4
Objetivos Específicos.....	4
<i>CAPÍTULO III.- Marco teórico referencial</i> .....	5
Panorama energético a nivel mundial.....	5
Petróleo, Refinación e Industria Petrolera en el ámbito nacional.....	6
Hidrotratamiento Catalítico (HDT).....	11
Hidrodesulfuración (HDS).....	14
Hidrodesnitrogenación (HDN).....	17
Hidrogenación (HYD).....	19
Carburos y nitruros de metales de transición.....	23
<i>CAPÍTULO IV.- Antecedentes</i> .....	27
<i>CAPÍTULO V.- Marco Metodológico</i> .....	32
Preparación de los precursores.....	32
Caracterización de los precursores soportados.....	35
Síntesis de los carburos y nitruros.....	36
Caracterización de los catalizadores.....	37
Evaluación de los catalizadores en las reacciones de hidrotratamiento (Caracterización catalítica).....	38
<i>CAPÍTULO VI.- Resultados y discusión</i> .....	42
Caracterización de los precursores de vanadio-molibdeno.....	43
- Análisis químico elemental (AQE).....	43
- Espectroscopia Infrarrojo (IR).....	43
- Análisis Termogravimétrico (ATG).....	45
- Difracción de Rayos X (DRX).....	47
Caracterización de los catalizadores (nitruros, carburos y óxidos).....	48
- Difracción de Rayos X (DRX).....	48
- Análisis químico elemental (AQE).....	53
- Área específica (BET).....	55

- Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) .....	56
Medición de la actividad catalítica en las reacciones de hidrotratamiento .....	62
- Comparación de diversas relaciones empleadas .....	62
- Comparación entre las diversas fases formadas.....	65
- Comparación entre los diversos soportes empleados.....	66
<i>CAPÍTULO VII.- Conclusiones.....</i>	68
<i>CAPÍTULO VIII.- Recomendaciones .....</i>	69
<i>CAPÍTULO IX.- Referencias bibliográficas .....</i>	70
<i>CAPÍTULO X.- Anexos .....</i>	76
Apéndice A.- Espectros infrarrojo (IR) de los precursores soportados sobre alúmina y sílica .....	76
Apéndice B.- Cálculos tipo de porcentajes teóricos de análisis químico elemental. ....	81
Apéndice C.- Tarjetas de la base de datos empleadas en el análisis de los difractogramas.....	83
Apéndice D.- Gráficos de difracción de rayos X de todas las muestras sintetizadas....	90
Apéndice E.- Espectroscopia de Dispersión de Electrones (EDX) de los catalizadores estudiados.....	92

## Índice de figuras

Figura N° 1.- Mercado mundial del consumo de energía por región periodo 1970-2025 [Energy Information administration (EIA), International Energy Annual] .....	5
Figura N° 2.- Consumo de energía por alternativa a nivel mundial [British Petroleum]....	6
Figura N° 3.- Reservas probadas de crudo a nivel mundial incorporando las reservas de la Faja Petrolífera del Orinoco [BP Statistical Review of World Energy].....	8
Figura N° 4.- Cuencas petrolíferas de Venezuela, basadas en la distribución de sus provincias sedimentarias [Singer, J.M. (1997)] .....	8
Figura N° 5.- Esquema de una refinería ilustrando las aplicaciones de hidrotratamiento [Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003. “Concepts of modern catalysis and kinetics”]	12
Figura N° 6.- Mecanismo de reacción de HDS de tiofeno [Hidrotratamiento catálisis ciencia y tecnología, Topsøe et al., 1996].....	16
Figura N° 7.- Mecanismo de reacción HDN de piridina [Topsoe, H., Clausen, B. S., Massoth, 1996].....	19
Figura N° 8.- Esquema propuesto para la hidrogenación de moléculas modelo.....	22
Figura N° 9.- Estructuras cristalinas adoptadas por carburos y nitruros [The chemistry of transition metals carbides and nitrides, Ted Oyama, 1996] .....	23
Figura N° 10.- Equipos empleados y su disposición en el método de impregnaciones sucesivas .....	35
Figura N° 11.- Horno vertical THERMOLYNE TUBE FURNANCE 21100.....	37
Figura N° 12.- Montaje de síntesis de los catalizadores .....	37
Figura N° 13.- Equipo empleado para la ejecución de los ensayos catalíticos .....	39
Figura N° 14.- Montaje del sistema de pre-sulfuración de los catalizadores.....	40
Figura N° 15.- Montaje del sistema de reacción .....	41
Figura N° 16.- Espectros Infrarrojo de los precursores soportados sobre alúmina.....	44
Figura N° 17.- Espectros Infrarrojo de los precursores soportados sobre sílica .....	45
Figura N° 18.- Termograma de descomposición del precursor V1Mo3A-P .....	46
Figura N° 19.- Termograma de descomposición del precursor V1Mo3S-P .....	46
Figura N° 20.- Difractogramas de los precursores de vanadio-molibdeno soportados sobre alúmina.....	47
Figura N° 21.- Difractogramas de los precursores de vanadio-molibdeno soportados sobre sílica.....	48
Figura N° 22.- Difractogramas de los carburos de vanadio-molibdeno soportados sobre alúmina.....	49

Figura N° 23.- Difractogramas del carburo de vanadio-molibdeno soportados sobre sílica .....	50
Figura N° 24.- Difractogramas de los nitruros de vanadio-molibdeno soportados sobre alúmina.....	51
Figura N° 25.- Difractogramas del nitruro de vanadio-molibdeno soportados sobre sílica .....	52
Figura N° 26.- Difractogramas del óxido de vanadio-molibdeno soportado sobre alúmina .....	53
Figura N° 27.- Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo2A-C a una magnificación de 500 con su amplificación de zona a 1500.....	56
Figura N° 28.- Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo2A-C a una magnificación de 5000.....	57
Figura N° 29.- Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo3A-C (a) y del sólido V1Mo4 (b) a una magnificación de 500 con su amplificación de zona a 5000 .....	57
Figura N° 30.- Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo3S-C a una magnificación de 500 con su amplificación de zona a 2000.....	58
Figura N° 31.- Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo2A-N a una magnificación de 500 con su amplificación de zona a 5000.....	59
Figura N° 32.- Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo3A-N a una magnificación de 500 con su amplificación de zona a 5000.....	60
Figura N° 33.- Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo3S-N a una magnificación de 500 con su amplificación de zona a 2000.....	60
Figura N° 34.- Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo3A-O a una magnificación de 500 con su amplificación de zona a 5000.....	61
Figura N° 35.- Variación de la conversión con respecto al tiempo para la reacción de HDS de tiofeno de las diferentes relaciones de los carburos soportados sobre alúmina ..	62
Figura N° 36.- Variación de la conversión con respecto al tiempo para la reacción de HDS de tiofeno de las diferentes relaciones de los nitruros soportados sobre alúmina....	64
Figura N° 37.- Variación de la conversión con respecto al tiempo para la reacción de HDS de tiofeno de fases formadas soportadas sobre alúmina .....	65
Figura N° 38.- Variación de la conversión con respecto al tiempo para la reacción de HDS de tiofeno de los carburos de relación 1:3 soportados sobre alúmina y sílica.....	66
Figura N° 39.- Variación de la conversión con respecto al tiempo para la reacción de HYD de tolueno de los catalizadores estudiados .....	67

## *Índice de tablas*

Tabla N° 1.- Propiedades físicas y químicas de diversos crudos pesados y extrapesados venezolanos.....	9
Tabla N° 2.- Evolución de las especificaciones de contaminantes de los principales combustibles según la comunidad europea [CC-CEM] .....	11
Tabla N° 3.- Compuestos sulfurados presentes en el petróleo y sus derivados .....	14
Tabla N° 4.- Algunos compuestos nitrogenados presentes en el petróleo y sus derivados .....	17
Tabla N° 5.- Algunos compuestos insaturados y aromáticos presentes en el petróleo y sus derivados .....	20
Tabla N° 6.- Especificaciones de los reactivos empleados para la síntesis de los precursores .....	32
Tabla N° 7.- Especificaciones de los soportes empleados para la síntesis de los precursores .....	32
Tabla N° 8.- Cantidad de reactivos empleados en la elaboración de los diversos precursores .....	33
Tabla N° 9.- Masa empleada de HTMA en cada precursor .....	34
Tabla N° 10.- Condiciones de síntesis de los carburos y los nitruros .....	36
Tabla N° 11.- Condiciones de pre-sulfuración de los ensayos catalíticos .....	39
Tabla N° 12.- Condiciones de reacción de los ensayos catalíticos .....	40
Tabla N° 13.- Nomenclatura empleada para los precursores y nitruros elaborados .....	42
Tabla N° 14.- Nomenclatura empleada para los carburos y óxidos elaborados.....	42
Tabla N° 15.- Composición de carbono, nitrógeno e hidrogeno de los precursores bimetalicos soportados.....	43
Tabla N° 16.- Resultados obtenidos del análisis elemental de los nitruros soportados sobre alúmina y sílica.....	54
Tabla N° 17.- Resultados obtenidos del análisis elemental de los carburos soportados sobre alúmina y sílica.....	54
Tabla N° 18.- Resultados obtenidos mediante el ensayo de adsorción de nitrógeno.....	55

### *Lista de Abreviaturas*

- ATG: Análisis Termogravimétrico.
- AQE: Análisis Químico Elemental.
- bcc: cubica centrada en el cuerpo.
- BET: Brunauer-Emmett-Teller.
- BP: British Petroleum.
- CAA: Acta de Aire Limpio.
- CP: Crudo Pesado.
- CRP: Complejo Refinador Paraguaná.
- DRX: Difracción de Rayos X.
- EDX: Espectroscopia de Dispersión de Electrones.
- EIA: Agencia Internacional de Energía.
- FCC: Craqueo Catalítico Fluidizado.
- fcc: cubica centrada en las caras.
- FPO: Faja Petrolífera del Orinoco.
- HDM: Hidrodesmetalización.
- HDN: Hidrodesnitrogenación.
- HDO: Hidrodesoxigenación.
- HDS: Hidrodesulfuración.
- HDT: Hidrotratamiento.
- hex: hexagonal.
- HMTA: Hexametilentetramina.
- HYD: Hidrogenación.
- IR: Espectroscopia Infrarrojo.
- RTP: Reacción a Temperatura Programada.
- SEM: Microscopia Electrónica de Barrido.
- XP: Crudo Extrapesado.



## *Introducción*

En los últimos años el consumo de petróleo a nivel mundial se ha incrementado vertiginosamente, esto se debe al aumento en la demanda de energía a nivel mundial por causa del acelerado crecimiento poblacional que se presenta en el planeta, lo que ha originado diversos problemas ambientales fundamentalmente por la emisión de gases contaminantes tales como el  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  provenientes de las reacciones de combustión, los cuales determinan la calidad del aire, principalmente de las grandes urbes que poseen grandes parques de vehículos automotores. Por razones de índole ambiental se han creado e implementado diversas legislaciones a nivel mundial que establecen y regulan los límites máximos de agentes tóxicos permitidos en los combustibles. Actualmente en Venezuela el Plan Siembra Petrolera plantea la disminución de contenido de azufre en las gasolinas y diésel a valores de 10 ppm o menos.

En la industria de la refinación de petróleo se emplean los procesos de hidrotratamiento (HDT), con la finalidad de disminuir el contenido de contaminantes dentro de los cortes de refinería y en los combustibles, entre los de mayor relevancia se encuentra la hidrosulfuración (HDS) que tiene como finalidad la reducción del contenido de azufre, la hidrogenación (HDN) que posee como objetivo la disminución del nitrógeno y la hidrogenación (HYD) que busca llevar la cantidad de aromáticos presentes al mínimo. Uno de los aspectos más resaltantes de todos estos procesos de HDT son los catalizadores, sustancia de la cual depende la eficiencia de la reacción y por ello es importante la selección del mismo para este tipo de tratamiento, por lo cual, se han realizado investigaciones a fin de sintetizar nuevos sólidos que disminuyan el contenido de los contaminantes hasta alcanzar las nuevas regulaciones ambientales.

Por todo lo antes mencionado el presente trabajo propone la síntesis y caracterización de carburos y nitruros de molibdeno (Mo) promovidos con vanadio (V) empleando técnicas de caracterización fisicoquímicas con el fin de estudiar diversas propiedades, tales como fases cristalinas, composición, así como su relación con los valores de actividad presentados por los sólidos en la reacción de HDS de tiofeno, HDN de piridina y HYD de tolueno.

## *CAPÍTULO I.- Planteamiento del Problema*

La creciente necesidad por los combustibles de motor ha estimulado la producción y posterior refinación del petróleo, sobre todo en países como Venezuela que poseen grandes cantidades de este recurso, principalmente pesado y extra-pesado, los cuales requieren de conversión profunda en las refinerías para ser procesados en sus derivados de alto valor agregado.

Los crudos venezolanos poseen muchos retos de refinación, entre los cuales se pueden mencionar el alto contenido de contaminantes presentes en forma de compuestos orgánicos con heteroátomos de azufre, nitrógeno, oxígeno, además de otros compuestos indeseables que deben ser reducidos para garantizar que el producto cumpla con las exigentes restricciones medioambientales actuales; por tanto Venezuela orientada en este ámbito se encuentra en el estudio y desarrollo de nuevas tecnologías más eficientes y nuevas técnicas de refinación, para poder abordar la problemática que existe al extraer los crudos pesado y extra-pesado del país; este hecho, sumado a que en los últimos 30 años se ha experimentado una gran variación en los requisitos de calidad de los combustibles y carburantes, hacen imperativo el desarrollo de catalizadores más eficientes para los procesos de hidrot ratamiento (HDT). No obstante es de suma importancia controlar la cantidad contaminantes presentes en el petróleo y sus derivados, ya que al emplear combustibles con alto contenido de impurezas en motores de combustión interna, se generan diversos problemas al ambiente, a través de las emisiones de los vehículos automotores, lo que hace necesario llevar el contenido de estos compuestos al mínimo para que los combustibles y demás derivados se encuentren en especificación.

Entre los problemas asociados a la presencia de compuestos contaminantes en los cortes de refinería y los productos finales, se pueden mencionar:

- a) Los compuestos de azufre y nitrógeno ( $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$ ) emitidos en los gases de escape de los vehículos son responsables de la polución del aire.

- b) El azufre y nitrógeno presentes en las corrientes de refinería inducen la corrosión en los equipos y tuberías de la planta, así como también del equipamiento de los vehículos automotores.
- c) Los compuestos de azufre y nitrógeno envenenan los catalizadores de procesos de refinería, siendo los responsables de su desactivación.
- d) Los vehículos que emplean gasolina como combustible se encuentran provistos de convertidores catalíticos diseñados para reducir emisiones de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno en un 90%, el empleo de combustibles con alto contenido de azufre y nitrógeno disminuye la eficiencia de los mismos.

Las regulaciones ambientales han generado que la producción de combustibles sea orientada a la disminución de los compuestos de azufre, nitrógeno y aromáticos presentes en los combustibles; por tanto, se han realizado estudios para el desarrollo de nuevos catalizadores para ser empleados en los diversos procesos de HDT, ya que los actuales catalizadores comerciales no logran los objetivos de reducción de contaminantes de cargas más pesadas, hasta el valor que establece la norma ambiental vigente; por lo que se hace necesario la investigación de tecnologías alternas que permitan obtener productos derivados del petróleo que cumplan con las rigurosas especificaciones actuales.

Los catalizadores convencionales utilizados actualmente en los procesos de HDT contienen dos metales de transición, de alta área específica soportados sobre alúmina, los cuales poseen una alta actividad y selectividad para las reacciones de HDS y HDN. Sin embargo los catalizadores comerciales actuales se ven afectados al procesar cargas con mayor contenido de contaminantes, por tanto para garantizar el cumplimiento de las normas ambientales se deben desarrollar nuevos sólidos que sean empleados en los reactores actuales de HDT que puedan remover mayor cantidad de contaminantes y con menor consumo de hidrógeno. Por lo que se plantea como objetivo principal de la investigación en la elaboración y síntesis de nitruros y carburos de vanadio-molibdeno, utilizando diferentes relaciones másicas y diversos soportes para ser empleados como catalizadores en los diversos procesos de HDT.

### *CAPÍTULO II.- Objetivos*

Con el fin de resolver el problema planteado en el postulado anterior se formulan los siguientes objetivos.

#### **Objetivo General**

Estudiar las propiedades catalíticas de carburos y nitruros de molibdeno-vanadio a diferentes relaciones másicas y distintos soportes en diversos procesos de Hidrotratamiento.

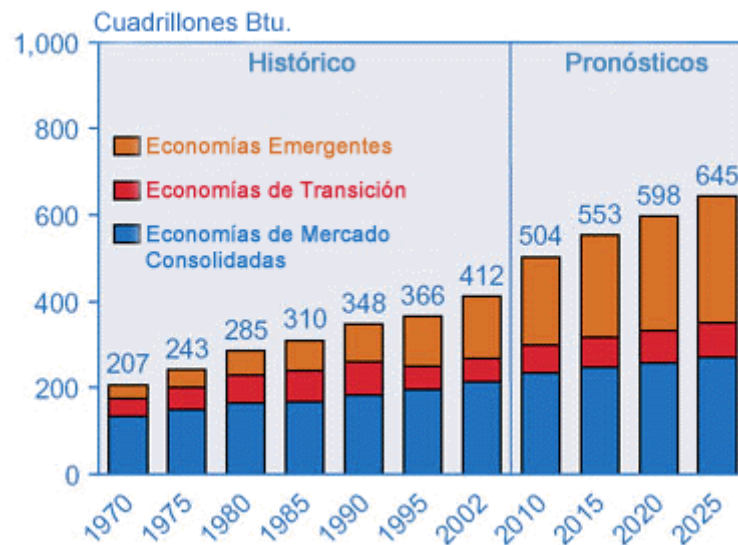
#### **Objetivos Específicos**

- 1) Sintetizar y caracterizar complejos de molibdeno-vanadio, empleando diferentes sales de los metales y hexametilentetramina (HMTA) como agente acomplexante.
- 2) Sintetizar y caracterizar carburos y nitruros de molibdeno-vanadio por el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP), empleando como gases  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  y  $\text{NH}_3$ , respectivamente.
- 3) Evaluar los catalizadores obtenidos en las reacciones de HDN de Piridina, HYD de Tolueno y HDS de tiofeno.
- 4) Comparar el efecto de emplear distintas relaciones másicas (4:1, 3:1 y 2:1) sobre las propiedades catalíticas de carburos y nitruros de molibdeno-vanadio.
- 5) Comparar el efecto de emplear distintos soportes (sílica y alúmina) sobre las propiedades catalíticas de carburos y nitruros de molibdeno-vanadio.

**CAPÍTULO III.- Marco teórico referencial**

**Panorama energético a nivel mundial**

El sistema mundial de energía actualmente se encuentra en una paradoja, ya que las tendencias actuales de suministro y consumo de energía llegan a niveles de insostenibilidad, tanto desde el punto de vista ambiental como desde el punto de vista económico. En la Figura 1 se puede apreciar cómo ha aumentado la demanda energética a través de los años hasta llegar a una previsión hasta año 2025.



**Figura N° 1.-** Mercado mundial del consumo de energía por región periodo 1970-2025 [Energy Information administration (EIA), International Energy Annual]

Se puede apreciar por tanto que la búsqueda de mayores fuentes de energía es una prioridad, ya que la demanda mundial tiene previsto un gran incremento para los próximos 10 años y la tendencia sigue creciendo, esta tendencia ha traído como consecuencia que el petróleo siga tomando mayor importancia y siga siendo el principal componente que proporciona energía a nivel mundial. Las previsiones de la Agencia Internacional de Energía (EIA) son que la demanda mundial de energía primaria va a crecer a un ritmo de 1.6% anual pasando de 11.730 millones de toneladas equivalentes de petróleo a 17.010 millones, es decir un aumento del 45% para el año 2030 [Worldenergyoutlook.org/2009.asp].

El consumo de los diferentes tipos de energía para el año 2008 y 2009 se presenta en la Figura 2, en donde se aprecia que el petróleo es una fuente importante con el 35% de la cantidad de energía que se consume a nivel mundial.

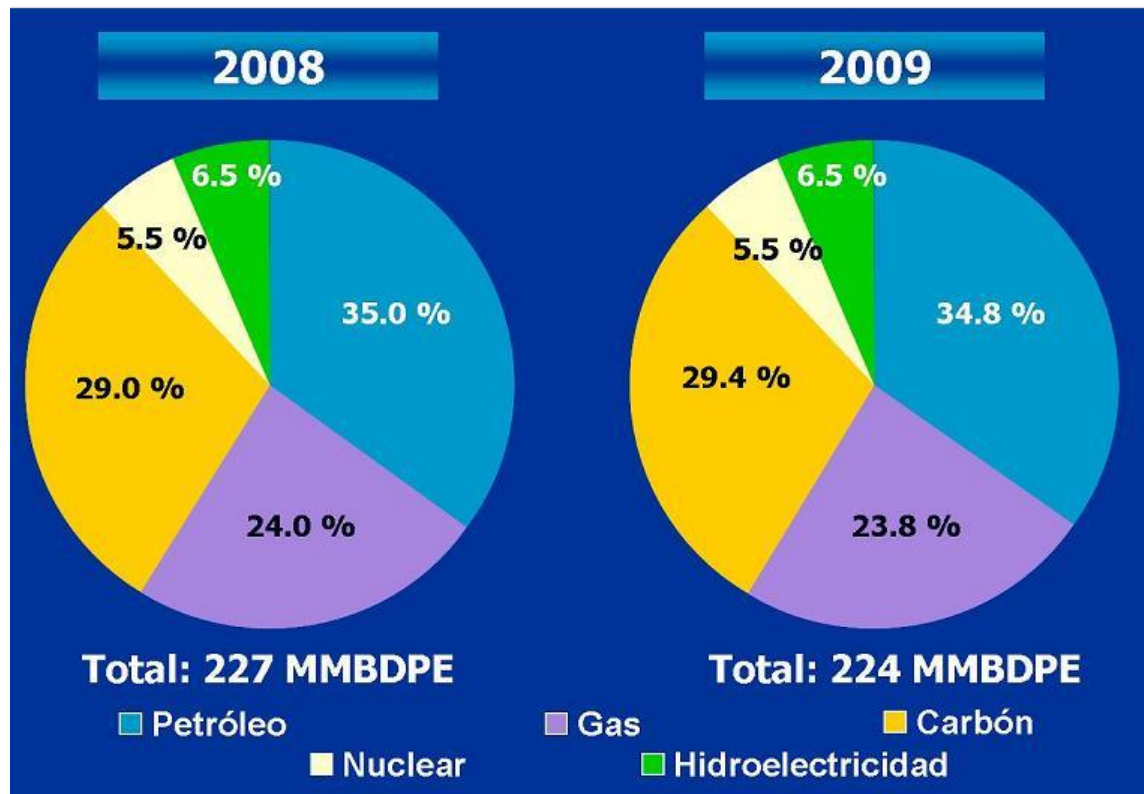


Figura N° 2.- Consumo de energía por alternativa a nivel mundial [British Petroleum]

Por tanto el empleo del petróleo como fuente de energía no solo es de suma importancia actualmente sino que con el crecimiento del consumo de energía se prevé un aumento en el uso y explotación del petróleo, el cual traería como consecuencia una elevación en las emisiones de gases de efecto invernadero llevando a duplicar la concentración de estos en la atmosfera a fines de este siglo, lo que conllevaría un incremento de la temperatura media del planeta de hasta seis (6) grados centígrados (°C).

### Petróleo, Refinación e Industria Petrolera en el ámbito nacional

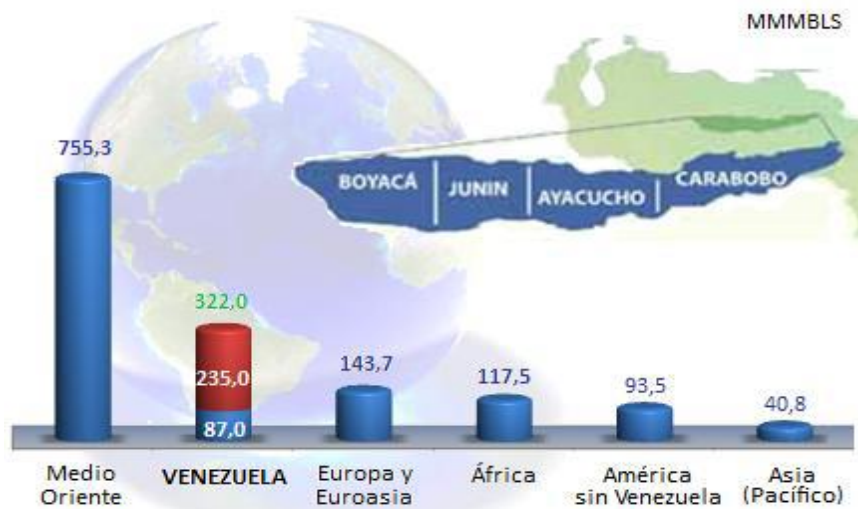
El petróleo crudo es producto de la acumulación de restos orgánicos depositados junto con grandes masas de sedimentos en el fondo de los mares, a lo largo de millones de años. Desde la antigüedad, el petróleo ha aparecido de forma natural en algunas regiones continentales como la que hoy ocupan los países del Oriente Medio. En la antigüedad, los asirios y babilonios lo usaban para pegar ladrillos y piedras; y los egipcios, para engrasar pieles. En ese entonces, era utilizado con fines medicinales, en el embalsamamiento y para lubricar las ruedas de los carruajes [www.PDVSA.com]. Sin embargo, la producción de este recurso no

llegaría sino hasta el año 100 antes de Cristo, cuando los chinos lograron extraer el petróleo de la tierra perforando el suelo con cañas de bambú, Sin embargo no es sino hasta el año 1850 que empieza su producción y comercialización como producto tanto en Venezuela como en el mundo.

Actualmente se sabe que el petróleo crudo es una mezcla compleja constituida mayoritariamente por hidrocarburos (HC) gaseosos y líquidos tales como parafinas, naftenos y aromáticos. Al poseer una gran diversidad de compuestos entonces no posee un único punto de ebullición, a su vez posee en su composición otras moléculas que tienen dentro de su estructura átomos de elementos como el azufre, nitrógeno, oxígeno y/o metales formando diferentes compuestos orgánicos como mercaptanos, sulfuros, tiofenos, aminas, ácidos nafténicos y compuestos organometálicos. En el crudo también se puede encontrar algunas trazas de H<sub>2</sub>S, agua (libre y emulsionada) y diferentes sales (NaCl, CaCl<sub>2</sub> y MgCl<sub>2</sub>). Todo crudo cuya densidad medida en términos de Gravedad API es menor que 10°API es considerado crudo extra pesado [Gary, J. H. and Handwerk, 1984].

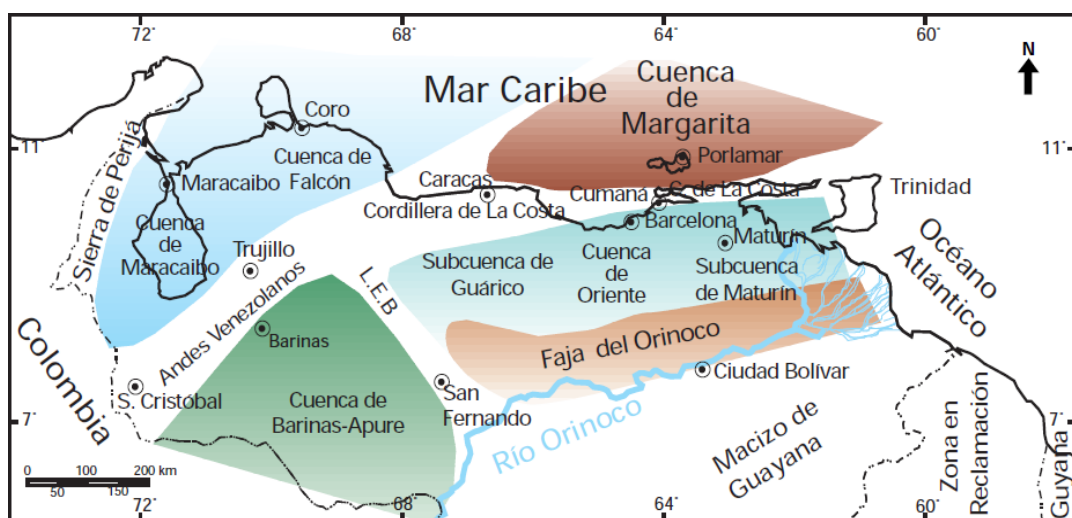
De las reservas de crudos a nivel mundial aproximadamente un 30% en volumen corresponde a crudos livianos y medianos mientras que el restante corresponde a crudos pesados, extra pesados (CP/XP) y bitúmenes. Las proyecciones relativas indican que las reservas de crudos convencionales han venido declinando gradualmente mientras que las de los CP y XP se han ido incrementando [www.PDVSA.com]. Tanto los crudos pesados como los extra pesados y los bitúmenes se caracterizan por su elevado contenido de fracciones residuales y elevados niveles de contaminantes presentes.

En Venezuela, El Proyecto Magna Reserva, ha logrado la cuantificación y la certificación de las reservas de petróleo existentes en la Faja Petrolífera del Orinoco, las cuales ascienden aproximadamente a 322 millones de barriles de petróleo principalmente pesado y extrapesado. Con esta certificación, Venezuela pasa a ocupar el primer lugar entre los países con mayores reservas petroleras, cuyas características se muestran en la Figura 3 [www.PDVSA.com].



**Figura N° 3.-** Reservas probadas de crudo a nivel mundial incorporando las reservas de la Faja Petrolífera del Orinoco [BP Statistical Review of World Energy]

Como se puede apreciar mediante el proyecto Magna Reserva, se pretende cuantificar y certificar alrededor de 235 mil millones de barriles de la Faja Petrolífera del Orinoco, luego de lo cual Venezuela dispondría de las mayores reservas de petróleo del mundo al sumar 322 mil millones de barriles [www.PDVSA.com]. Estas se encuentran distribuidas en las diferentes cuencas petroleras que son explotadas en el país como lo son la cuenca del Lago de Maracaibo, cuenca de Falcón, cuenca Barinas-Apure, cuenca Tuy-Cariaco y cuenca Oriental, en esta última donde se encuentra incluida la Faja Petrolífera del Orinoco, las cuales se presentan en la Figura 4.



**Figura N° 4.-** Cuencas petrolíferas de Venezuela, basadas en la distribución de sus provincias sedimentarias [Singer, J.M. (1997)]



El petróleo en la faja concentra las mayores reservas mundiales de crudos pesados y extrapesados, los cuales poseen grandes cantidades de moléculas de elevado peso molecular como asfaltenos, compuestos aromáticos condensados y contaminantes en forma de compuestos orgánicos con nitrógeno, azufre, oxígeno y metales pesados, con alto contenido de V y Ni enlazados a diferentes moléculas de tipo porfirina que se encuentran en las fracciones más pesadas del petróleo, generando depósitos metálicos sobre los catalizadores de hidrodesulfuración y craqueo; con la consecuente disminución del tiempo de vida de los catalizadores por la formación de coque y la alteración de la selectividad. Algunas características de los crudos pesados y extrapesados venezolanos, se muestran en la Tabla 1.

**Tabla N° 1.-** Propiedades físicas y químicas de diversos crudos pesados y extrapesados venezolanos

Características	Carabobo	Morichal	Ayacucho	Boscán	Tía Juana
°API	8,9	9,0	9,0	10,1	11,1
Gravedad Especifica (60/60 °F)	1,0078	1,0071	1,0080	0,9993	0,9920
C conradson (%p)	15,20	11,80	19,70	15,00	12,30
Vanadio (ppm)	430	390	450	1220	397
Azufre (%p)	3,99	3,92	3,75	5,66	2,53
Nitrógeno (%p)	0,76	0,52	0,75	0,44	0,30
Asfaltenos (%p)	10,10	8,60	14,30	15,20	7,50

En la actualidad Venezuela se encuentra en octavo lugar a nivel mundial entre los países productores de petróleo, con una producción promedio de unos 2,6–3,2 MMBPD, de los cuales aproximadamente 1,3 MMBPD se procesan en las refinerías del país, mientras que el resto se exporta; esta producción rica en crudos livianos bajos en contaminantes ha disminuido gradualmente, lo que se traduce en el aumento de la oferta de crudos pesados y extra pesados con un mayor contenido de impurezas, los cuales requieren de técnicas de refinación más complejas [[www.PDVSA.com](http://www.PDVSA.com)].

La refinación de petróleo es la etapa fundamental en la cadena de negocios de la Industria Petrolera, esta se centra en la transformación del crudo en productos de mayor utilidad y valor comercial. Este proceso se lleva a cabo en refinerías, que no son más que instalaciones industriales complejas conformadas por una serie de plantas e infraestructura adecuada de procesos y servicios, dispuestas e integradas

de manera lógica para lograr el mayor rendimiento del crudo en productos de mayor valor agregado, como lo son los combustibles.

En Venezuela la capacidad de refinación de crudos es de unos 1290 MBPD distribuida en 6 refinerías, las cuales son Amuay/Cardón/Bajo Grande (CRP), El Palito, Pto. La Cruz y San Roque, en estas se producen diversos derivados del petróleo, entre los que se pueden mencionar [www.PDVSA.com]:

- Combustibles: Gas Licuado de Petróleo (LPG), Gasolina, Kerosene, Diesel, Gasoil, Residuales (Fuel Oil).
- Especialidades: Solventes, Lubricantes, Ceras, Asfaltos, otros.
- Insumos Petroquímicos: Naftas, Olefinas, Aromáticos.
- Otros Sub-productos: Coque y Azufre.

Existen planes de construcción de nuevas refinerías y de adecuación de las existentes para el procesamiento de los crudos pesados y extrapesados de la FPO, pero la industria de la refinación de petróleo venezolana enfrenta problemas, tales como las continuas restricciones ambientales orientadas a la disminución de las emisiones a la atmósfera, la reducción de contaminantes presentes en los combustibles y derivados del petróleo así como el aumento gradual de la producción de los crudos de baja gravedad API, en el caso de los crudos CP y XP la alternativa que se ha manejado es la de implementar tecnologías de conversión profunda de fracciones residuales, para producir componentes más valiosos y crudos sintéticos que puedan ser procesados en refinerías convencionales.

En resumen la declinación de las reservas de crudos convencionales conduce a la necesidad de incorporar una proporción cada vez mayor de crudos pesados en las dietas a las refinerías actuales. Esta situación se complica cuando se consideran las restricciones ambientales que día a día se tornan más exigentes, obliga al refinador a incrementar la severidad de procesamiento en las unidades de refinería (mayores costos) y llevar a cabo grandes inversiones para adaptar las refinerías a procesar de manera rentable cargas de menor calidad.

Ante la existencia y la gravedad del problema de la presencia de los contaminantes en el petróleo, han sido creadas y modificadas algunas

legislaciones como la del Acta de Aire Limpio (CAA) y el protocolo de Kyoto que establecen los límites máximos de agentes tóxicos permitidos en los diversos combustibles usados a nivel mundial, las cuales se presentan en la Tabla 2 para la gasolina y el diésel.

**Tabla N° 2.-** Evolución de las especificaciones de contaminantes de los principales combustibles según la comunidad europea [CC-CEM]

Especificaciones	1996-99	2000	2005	2010 (Proyección)
<b>Gasolina</b>				
S (ppm)	500	150	50	< 10
Benceno (% vol)	5	1	<1	< 1
Aromáticos	---	42	35	< 35
Olefinas	---	18	14-18	< 10
Oxígeno	2,7	2,7	< 2,7	< 2,7
Metales pesados	No metales	No metales	No metales	No metales
<b>Diésel</b>				
Densidad máxima	0,860	0,845	0,840-0,845	0,842-0,840
S (ppm)	500	350	50	< 10
Número de cetano	49	51	51-53	>55
Índice de cetano	46	46	48-50	>52
Destilado (95%-vol)	370	360	340-360	<340
Poliaromáticos (% peso)	---	11	3-11	< 2
Total de aromáticos	---	---	---	< 15

Ante la realidad de las nuevas regulaciones ambientales PDVSA contempla en el Plan Siembra Petrolera vigente las acciones para cumplir con los límites de contaminantes, lo que involucra la producción de combustibles con un contenido de 15 ppm de azufre, siendo estos los llamados combustibles de “ultra bajo azufre”.

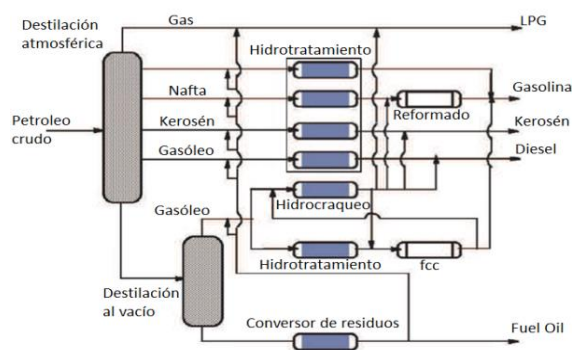
Para alcanzar estas rigurosas especificaciones en los productos y efluentes de refinería es necesario llevar a cabo un tratamiento para lograr la disminución de los diversos compuestos indeseables, este proceso se le conoce como hidrotratamiento y varía dependiendo del contaminante que se quiera reducir.

### **Hidrotratamiento Catalítico (HDT)**

Las refinerías de hoy en día enfrentan dos grandes problemas, las crecientes restricciones ambientales, generadas a raíz del impacto que tiene el uso indiscriminado de los combustibles fósiles y la disminución de la calidad de los

crudos disponibles. Para disminuir la descarga de contaminantes por esta combustión existen dos vías: las medidas preventivas y las medidas correctivas. Las medidas correctivas involucran el tratamiento de los efluentes de las chimeneas y de escapes de automóviles por medio de convertidores catalíticos. Los tratamientos preventivos involucran la remoción de los precursores de los contaminantes durante el proceso de elaboración de los combustibles en las refinerías de petróleo en un proceso llamado hidrotratamiento.

El hidrotratamiento catalítico se refiere a una variedad de procesos de hidrogenación de hidrocarburos y remoción diversos contaminantes, tales como azufre (hidrodesulfuración o HDS), nitrógeno (hidrodenitrogenación o HDN), oxígeno (hidrodesoxigenación o HDO) y metales (hidrodesmetalización o HDM), de las diferentes corrientes de petróleo en la refinería [Topsoe, H., Clausen, B. S., Massoth, F.E. (1996)]. El propósito de estos procesos es el de saturar las moléculas que se encuentran en la fracción a tratar y remover los heteroátomos no deseados, sin cambiar significativamente el intervalo de puntos de ebullición ni la distribución del tamaño molecular. Actualmente el hidrotratamiento es utilizado ampliamente tanto para la conversión de corrientes pesadas, como para mejorar la calidad de los productos finales. Adicionalmente, juega un papel fundamental en el pre-tratamiento de alimentaciones para otros procesos de refinación, como es el caso de la reformación catalítica, el craqueo catalítico de efluentes (FCC) e hidrocrqueo, el esquema que muestra dichas unidades se puede apreciar en la Figura 5.



**Figura N° 5.-** Esquema de una refinería ilustrando las aplicaciones de hidrotratamiento [Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003. “Concepts of modern catalysis and kinetics”]

El hidrotratamiento catalítico estabiliza productos derivados del petróleo. Además, se eliminan átomos no deseables, tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, y trazas de metales a partir una reacción con hidrógeno; en consecuencia, los compuestos nitrogenados, sulfurados y oxigenados son sometidos a hidrogenólisis para convertirse en amoníaco, sulfuro de hidrogeno y agua respectivamente, además se estabilizan las olefinas y se convierten los anillos aromáticos en parafinas [Gary, J. H. and Handwerk, 1984].

Históricamente, los procesos de HDT se han desarrollado desde la introducción de los procesos de craqueo e hidrogenación, hacia 1930. El proceso de mayor importancia es el de remoción de azufre en varias fracciones de combustibles (HDS). Los catalizadores empleados con mayor frecuencia en los procesos de HDT, son los sulfuros metálicos de molibdeno (Mo) y tungsteno (W) promovidos por sulfuros de cobalto (Co), níquel (Ni) o hierro (Fe) soportados sobre  $\gamma$ -alúmina, sílica o zeolitas de alta área específica. La combinación de los pares metálicos de sulfuros en forma adecuada, garantiza diversas actividades de acuerdo a la reacción que se desee llevar a cabo. Así, para las reacciones de HDS los catalizadores empleados están basados en sulfuros de Co-Mo, mientras que para HDN son los sulfuros de Ni-Mo y la HYD utiliza Ni-W, esto se debe principalmente al efecto sinérgico que se genera entre estos metales. La necesidad de reducir los niveles de contaminantes de los combustibles, lubricantes y otros derivados, así como la explotación de crudos cada vez más pesados, hacen prever que el hidrotratamiento (HDT) cobrará aún más importancia [Lippolis, L. (2011)].


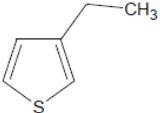
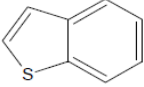
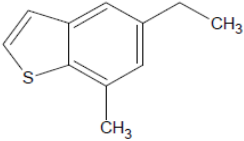
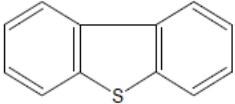
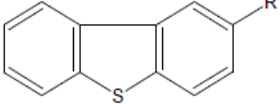
El proceso de hidrotratamiento catalítico de los gasóleos alimentados a la unidad de FCC, ha cobrado mayor importancia a nivel mundial, ya que además de mejorar la calidad de dichas fracciones mediante la reducción de los compuestos de azufre, nitrógeno, metales y aromáticos, incrementa la producción de gasolina y con ello la rentabilidad del proceso, de tal manera que la inclusión de unidades de HDT en los esquemas de refinación, conllevan ventajas tanto económicas como ambientales.

### Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración fue empleada inicialmente durante la segunda guerra mundial en la producción de petróleo y es un proceso químico catalítico en el que se lleva a cabo la hidrogenación para remover el azufre del gas natural y de los productos de la refinación de petróleo. El propósito de dicha remoción es reducir las emisiones de óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) resultantes del uso de los combustibles fósiles y evitar el envenenamiento de los catalizadores de metales nobles empleados en los equipos aguas abajo en el proceso de refinación.

El azufre constituye la impureza más abundante en el crudo variando su contenido según el origen del petróleo. La cantidad de S puede ser tan baja como 0,1% en peso, como es el caso del norte de África e Indonesia, o puede incrementarse entre 2-5% en peso como en Arabia Saudita y Venezuela. En la fracción de naftas de bajo punto de ebullición, el azufre se encuentra principalmente en la forma de tioles (mercaptanos), sulfuros, disulfuros o tiofenos, para las fracciones de kerosene y gasoil, de destilado intermedio, los compuestos tiofénicos están principalmente constituidos por estructuras tipo benzo- y dibenzo-tiofeno, las cuales se presentan su estructura en la Tabla 3.

**Tabla N° 3.-** Compuestos sulfurados presentes en el petróleo y sus derivados

Compuesto	Estructura		
	R-SH	R-S-R'	R-S-S-R'
Tiofenos			
Benzotiofenos			
Dibenzotiofenos			

El proceso de hidrodesulfuración es el más empleado en las refinerías, el cual consiste en reaccionar hidrógeno con los compuestos sulfurados presentes en las fracciones destiladas del crudo, para producir un producto libre de azufre y sulfuro de hidrógeno. El proceso de HDS se lleva a cabo a temperaturas en el rango de 290-450°C, bajo presiones de 1 - 20,7 MPa, con el empleo de catalizadores de alta área (200-300m<sup>2</sup>/g) de metales como cobalto (Co), molibdeno (Mo), níquel (Ni) y tungsteno (W), soportados sobre alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [Speight & Ozum, 2002].

Actualmente la rigurosidad del proceso de hidrodesulfuración está sujeto al país en donde se emplee el combustible, ya que países como Estados Unidos y Canadá emplean combustibles de ultra bajo azufre de entre 10-15 ppm, Europa con contenidos de 10-50 ppm, Australia 50 ppm y el resto del mundo superior a 300 ppm.

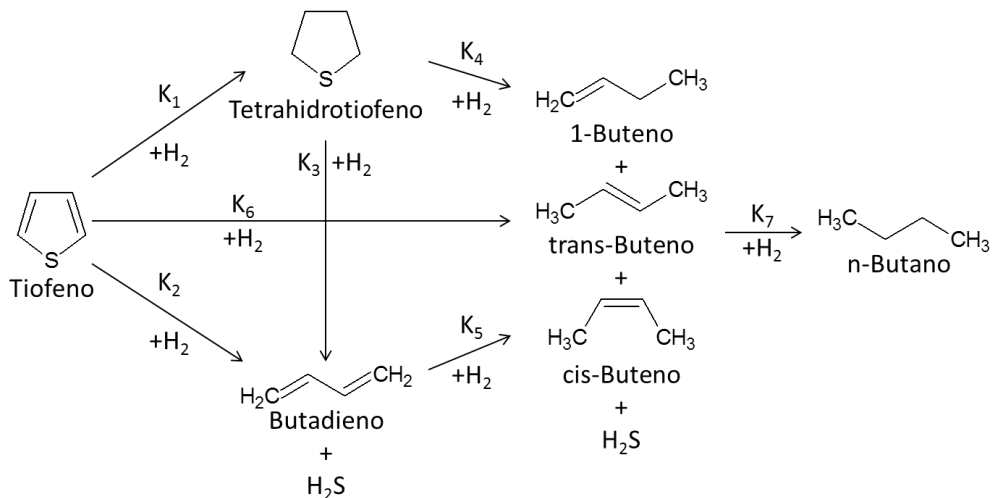
La reactividad de los compuestos orgánicos sulfurados varía según el tamaño y estructura de la molécula del compuesto que contiene el azufre, en las distintas fracciones destiladas del crudo. Se ha reportado el siguiente orden de velocidades de desulfuración [Song 2003]:

*Tiofeno > Benzotiofeno > Dibenzotiofeno.*

Grupos sustituyentes adyacentes al átomo de azufre generalmente retardan la HDS, mientras que si estos se encuentran distantes aumentan la reactividad, este efecto se atribuye, a un incremento de la densidad electrónica en el átomo de azufre (por efecto inductivo) al encontrarse alejados los sustituyentes, en cambio al ser adyacentes se genera un efecto estérico que dificulta la reacción, este comportamiento es especialmente marcado para el 4,6-dimetildibenzotiofeno, el cual es cerca de diez veces menos reactivo que el compuesto sin los grupos metilo [Topsoe, Clausen y Massoth, 1996].

Se han sugerido diferentes vías para explicar la formación de butano a partir de la HDS de tiofeno. Basados en estudios realizados a presión atmosférica, en donde se determinó la presencia de butadieno y la ausencia de tetrahidrotiofeno en los productos de reacción, Owens y Amberg [Owens, P. J., Amberg., 1961], Hargreaves y Ross [Hargreaves, A. E., Ros, 1979] y más tarde McCarthy y Schrader [McCarthy, K. F., Schrader, 1987], han propuesto una ruta que comienza

con la ruptura del enlace C-S y la salida directa del azufre, generando butadieno que posteriormente es hidrogenado, hasta llegar a la formación del butano. Sin embargo, un tratamiento simplificado sobre el orbital molecular de tiofeno adsorbido en una sección hipotética de  $Mo_xS_y$ , ha sugerido que el mecanismo pasa por una hidrogenación parcial previa a la ruptura del enlace C-S [Ruette, F., Ludena, 1981; Rong, C., Qin, X., 1991]. Igualmente, se ha propuesto la HDS directa del tiofeno a buteno, basado en la ausencia de tetrahidrotiofeno en la fase gaseosa [Startsev, A. N., 1992]. Estas consideraciones suponen que los intermediarios son retenidos en los sitios de reacción sobre la superficie del catalizador a medida que transcurre la reacción, en otras palabras, estos autores proponen un mecanismo concertado. En un estudio de reactividad de tetrahidrotiofeno sobre  $MoS_2$  a baja presión [Blake, M. R., Eyre, M., Moyes, R. B., 1981], se detectó una cantidad importante de tiofeno y butadieno, lo que llevó a proponer tres rutas diferentes para la HDS del compuesto, siendo las mostradas en la Figura 6.



**Figura N° 6.-** Mecanismo de reacción de HDS de tiofeno [Hidrotratamiento catálisis ciencia y tecnología, Topsøe et al., 1996]

No hay una cantidad limitante para las propuestas de camino de reacción de HDS existiendo al menos entre 3-5 propuestas más, pero todas tienen en común la hidrogenación parcial de los intermediarios, siendo la naturaleza de todas estas no precisadas aún.

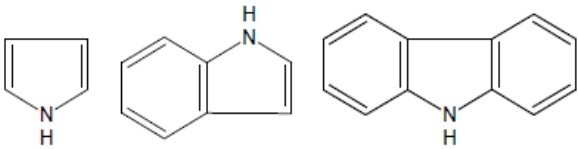
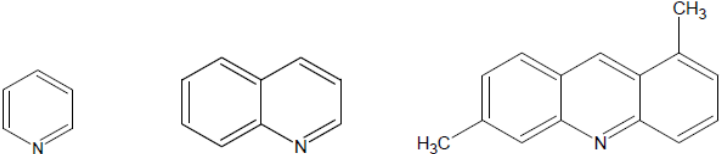


**Hidrodesnitrogenación (HDN)**

Es un proceso químico catalítico en el que se lleva a cabo la hidrogenación para la disminución del contenido de nitrógeno del gas natural y de los productos de la refinación de petróleo. El propósito del proceso es reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) resultantes del uso de los combustibles fósiles y evitar el envenenamiento de los catalizadores de metales nobles empleados en los equipos aguas abajo en el proceso de refinación.

El contenido de nitrógeno en el crudo se encuentra alrededor de 0,1%, se concentra en fracciones más pesadas que las que contienen azufre y en las fracciones más craqueadas. Generalmente, cerca de la tercera parte de los compuestos que contienen nitrógeno, están conformados por formas básicas de núcleos de piridina y el resto, se encuentra presente en compuestos más complejos de núcleo pirrolítico. Pueden encontrarse también metaloporfirinas, que estarían presentes en las fracciones pesadas, construidas por bloques de nitrógeno pirrolítico. Algunas de estas estructuras se presentan en la siguiente Tabla 4.

**Tabla N° 4.-** Algunos compuestos nitrogenados presentes en el petróleo y sus derivados

Compuesto	Estructura
Pirrol, indol y carbazol	 <p>The image shows three chemical structures: Pirrol (a five-membered ring with one nitrogen atom and two double bonds), Indol (a benzene ring fused to a pyrrole ring), and Carbazol (two benzene rings fused to a central pyrrole ring).</p>
Piridina, quinolina y acridina	 <p>The image shows three chemical structures: Piridina (a six-membered aromatic ring with one nitrogen atom), Quinolina (two benzene rings fused together), and Acridina (three benzene rings fused together, with two methyl groups attached to the central ring).</p>

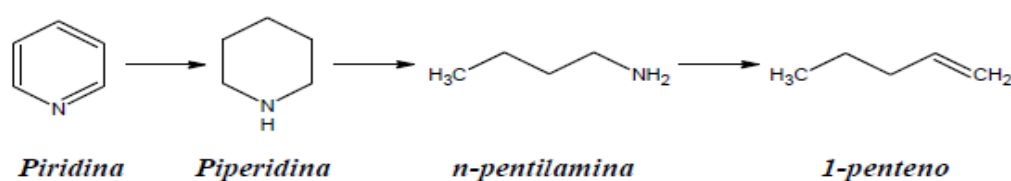
En contraste con las reacciones de HDS, las cuales no requieren la hidrogenación completa del anillo sulfurado, la HDN de compuestos nitrogenados heterocíclicos, generalmente requiere la hidrogenación previa del anillo nitrogenado [Topsoe, H., Clausen, B. S., Massoth, F.E., 1996]. Los catalizadores que contienen níquel son usualmente más activos para la HDN, ya que reportan mayor facilidad de

hidrogenar el anillo nitrogenado antes de que se produzca la ruptura del enlace C-N que los de cobalto, como ocurre en el caso de la difenilamina y la anilina. Así el HDN requiere de presiones de hidrógeno y temperaturas relativamente más altas que las empleadas en las reacciones de HDS y como resultado, se generan más productos de hidrogenación, debido a que las reacciones de hidrogenación son más susceptibles a la presión de H<sub>2</sub> que las de hidrogenólisis [Shih, S. R., Katzer, J.R., Kwart, H., Stiles<sup>1</sup> 1977]. Bajo las condiciones usuales de reacción, la saturación del anillo aromático es termodinámicamente más favorecida que la saturación del anillo nitrogenado; pero éste se hidrogena primero debido a factores cinéticos [Cocchetto, J. F., Satterfield, 1981; Stern, E. W, 1979]. El orden de reactividad para la hidrogenación del anillo nitrogenado, decrece de la siguiente manera [Schulz, H., Schon, M., Rahman, N. M., 1986]:



La velocidad de hidrogenación en la quinolina metil-sustituida, disminuye significativamente si el grupo metílico se encuentra adyacente al átomo de N, mientras que si se encuentra en cualquier otra posición, la velocidad es mayor que la de la quinolina [Shabtai J., Nag, N. K., Massoth, 1987]. Se han justificado estos resultados en términos de que los factores estéricos y electrónicos se disponen en direcciones opuestas.

Ahora bien, los estudios de HDN de varios compuestos N-heterocíclicos han mostrado que en general, la reacción transcurre a través de los siguientes pasos: hidrogenación del anillo nitrogenado, ruptura de uno de los enlaces C-N y por ultimo hidrogenólisis de la amina, generando el hidrocarburo correspondiente y amoniaco [Topsoe, H., Clausen, B. S., Massoth, 1996]. Uno de los ejemplos más sencillos es el de la HDN de la piridina, formando de manera secuencial el mecanismo presentado en la Figura 7.



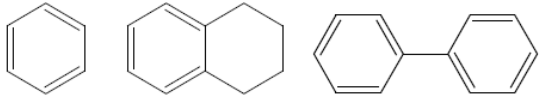
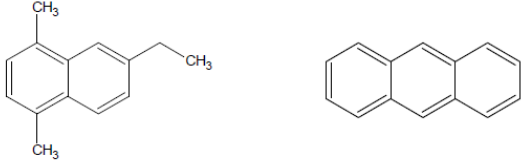
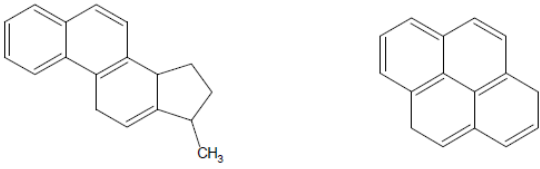
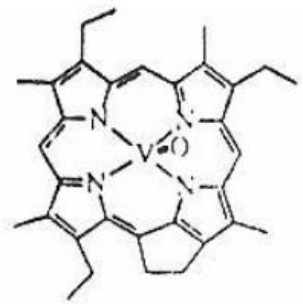
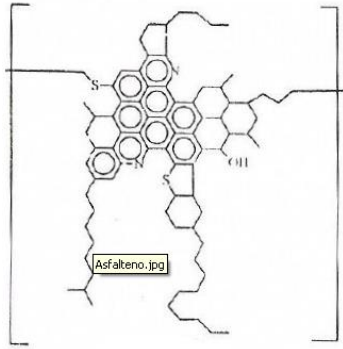
**Figura N° 7.-** Mecanismo de reacción HDN de piridina [Topsoe, H., Clausen, B. S., Massoth, 1996]

Para compuestos N-heterocíclicos análogos, se obtiene un mayor número de intermediarios parcialmente hidrogenados y saturados, la hidrogenación del anillo nitrogenado en la quinolina es muy rápida, mientras que la hidrogenación del anillo aromático es considerablemente más lenta. En cambio la hidrogenación de los intermediarios de la anilina es más lenta que la de los compuestos N-heterocíclicos originales y por ende que la piridina [Schulz, H., Schon, M., Rahman, 1986].

### Hidrogenación (HYD)

Los hidrocarburos en el crudo están constituidos principalmente por olefinas, compuestos aromáticos y naftenos. La proporción de parafinas disminuye al aumentar los puntos de ebullición de las fracciones de destilado, enriqueciéndose en compuestos aromáticos. Por tanto los procesos de hidrogenación son utilizados para disminuir la cantidad de olefinas y dioles indeseables que tienden a polimerizar en las líneas y corrientes de refinería, además de eliminar compuestos poliaromáticos que son precursores de la formación de coque sobre los catalizadores de procesos. Algunos de los principales compuestos que poseen insaturaciones dentro del petróleo así como en sus derivados se pueden observar en la Tabla 5.

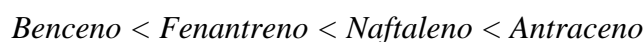
**Tabla N° 5.-** Algunos compuestos insaturados y aromáticos presentes en el petróleo y sus derivados

Compuesto	Estructura
Benceno, tetralina y bifenilo	
Naftaleno y antraceno	
Fenantrenos y pireno	
Porfirinas (Estructura básica)	
Asfaltenos (estructura hipotética)	

La hidrogenación de olefinas sobre catalizadores sulfurados de molibdeno, es relativamente simple y tiene lugar a una presión de 1 atmósfera de hidrógeno. La reactividad generalmente disminuye con el incremento del tamaño de la cadena y

la presencia de grupos sustituyentes adyacentes al doble enlace [Uchytíl, J., Jakubickova, E., Krauss, 1980]. Por el contrario, la hidrogenación de aromáticos requiere de altas presiones de hidrógeno a efecto de lograr la saturación. Esto se debe a la baja reactividad de las estructuras aromáticas, dada por la estabilización resonante de los sistemas conjugados y a las ajustadas condiciones de presión y temperatura a las que se lleva a cabo la reacción.

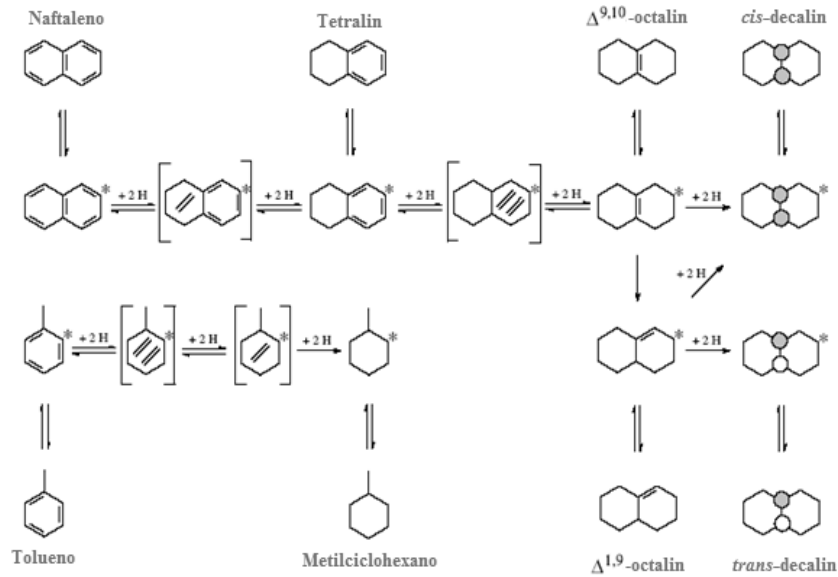
La velocidad de hidrogenación generalmente se incrementa con el número de anillos aromáticos presentes [Sapre, A. V., Gates, 1981], siendo particularmente baja para el benceno. En un estudio de hidrogenación para una serie de moléculas modelo poliaromáticas, utilizando sulfuro de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador [Moreau, C., Durand, R., Zmimita, N., 1988; Moreau, C., Geneste, P., 1990], se evidenció que la actividad relativa aumenta en el siguiente orden:



Por tanto mientras más anillos aromáticos posea en su estructura la molécula es más sencilla la hidrogenación en uno de ellos. Se cree que esto sucede por un efecto estérico, debido a que la hidrogenación de los anillos externos destruye la planaridad de la molécula, dificultando la adsorción del anillo central sobre el centro activo. Sin embargo, el fenantreno que tiene una configuración diferente al antraceno (ambos con tres anillos aromáticos), es mucho menos reactivo, lo cual probablemente se debe a la baja densidad electrónica, la cual debería dar lugar a una menor fuerza de adsorción en la molécula de fenantreno. Esto se encuentra soportado por el trabajo de Neurock y colaboradores [Neurock, M., Libanati, C., Klein, M. T, 1989], quienes identificaron una buena correlación entre la constante de velocidad de hidrogenación y la densidad electrónica. Adicionalmente, los sustituyentes sobre el anillo bencénico también incrementan la actividad en la hidrogenación como se indica en el siguiente orden [Franck, J. P., Marquois, J. C., Derrien, 1977; Dufresne, P., Bigeard, P. H., Billon, A, 1987]:



El esquema propuesto para la hidrogenación de moléculas modelo se presenta en la siguiente Figura 8.



**Figura N° 8.-** Esquema propuesto para la hidrogenación de moléculas modelo

Para activar los catalizadores comerciales que se emplean actualmente en las unidades de hidrotratamiento, de manera general se deben someter a un proceso previo de sulfuración que transforma a los precursores oxídicos en sulfuros, esta etapa lleva a la formación de la fase activa de un catalizador y se realiza “*in situ*” en el mismo reactor donde luego se ha de procesar el crudo [Komings y col 1978].

En las últimas décadas se ha dedicado mayor atención a los procesos de hidrotratamiento de las corrientes de crudo, dada la dificultad de disminuir los heteroátomos de los compuestos como dibenzotiofeno y la acridina, así como las fuertes restricciones ambientales se han planteado diversas consideraciones para actualizar estos procesos, estas incluyen:

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

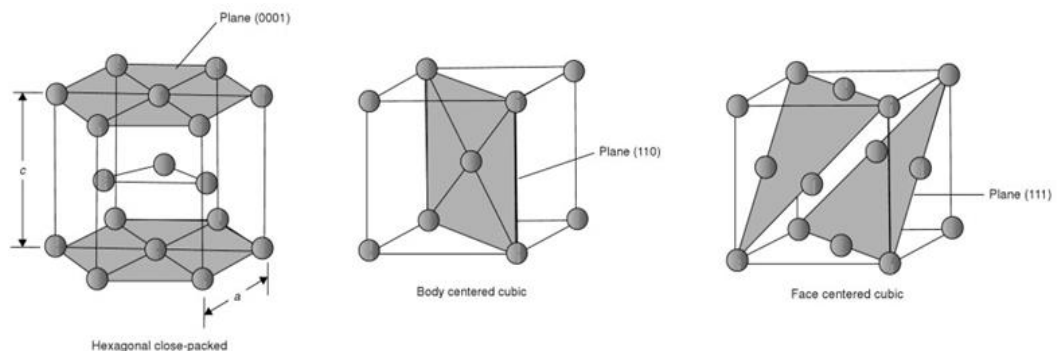
Sin lugar a dudas se requiere realizar la menor cantidad de modificaciones en las unidades de hidrotratamiento disponibles, es por ello, que es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores multifuncionales, que reemplacen a los convencionales, permitiendo el uso de los mismos reactores y unidades. En los

últimos años se han desarrollado nuevos catalizadores para el proceso de HDT, identificándose a los carburos y nitruros de metales como potenciales catalizadores para el proceso [Furimsky, 2003].

### Carburos y nitruros de metales de transición

En las últimas décadas se han realizado estudios a nivel mundial, acerca de la aplicación de nuevos metales en la elaboración de catalizadores, metales que logren aumentar la eficiencia, selectividad y resistencia al envenenamiento, pero sobre todo, que sean de fácil obtención y económicos.

Por tanto se proponen lo que son los carburos y nitruros de metales de transición ya que estos poseen excelentes propiedades físicas, químicas, electrónicas y catalíticas. Estos nuevos catalizadores son conocidos por su dureza, resistencia y los altos puntos de fusión característicos de los materiales cerámicos, también poseen propiedades magnéticas y electrónicas similares a la de los metales [Pierson, 1996]. Suelen adoptar estructuras cristalinas simples como la cubica centrada en las caras (fcc), cubico centrado en el cuerpo (bcc) o simple estructura hexagonal (hex), con los elementos metaloides que ocupan los espacios intersticiales entre los átomos de metal. Dichas estructuras cristalinas se presentan en la Figura 9.



**Figura N° 9.-** Estructuras cristalinas adoptadas por carburos y nitruros [The chemistry of transition metals carbides and nitrides, Ted Oyama, 1996]

La primera síntesis de carburos y nitruros de metales de transición deriva de los procesos metalúrgicos a altas temperaturas, pero como resultados se obtuvieron sólidos de baja área específica. El desarrollo de un método para la obtención de estos catalizadores fue de vital importancia, ya que al llevar a cabo la síntesis a

temperatura programada (RTP) en condiciones moderadas fue de vital importancia para la elaboración de estos nuevos sólidos [Boudar y Volpe, 1985].

Los carburos y nitruros de metales de transición han demostrado tener buena actividad catalítica en reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrogenación (HYD) en especial de moléculas modelo como dibenzotiofeno, quinoleína y tetralina [Dhandapaniet al. 1998, Markelet al. 1990]. Los carburos de W y Mo soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se han evaluado en la hidrogenación de tetralina a presión elevada, en ausencia y presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ , obteniendo resultados promisorios debido a estabilidad de la fase activa y resistencia al efecto de envenenamiento por azufre. Sin embargo, este tipo de catalizadores no se han evaluado con cargas reales de hidrocarburos como gasóleos o cargas similares.

Los parámetros más importantes, 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 ( $\text{MoO}_3$ ), empleando el método de reacción a temperatura programada. Adicionalmente probaron que los nitruros de molibdeno ( $\text{MoN}$ ) poseen una actividad superior a la de los catalizadores comerciales de cobalto molibdeno ( $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ ), en el proceso de HDN de piridina.

Ramanathan y Oyama continuaron con los estudios de estos sólidos y elaboraron catalizadores para procesos de hidrotratamiento (1995), sintetizaron una serie de carburos y nitruros a partir de óxidos de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ), tungsteno ( $\text{WO}_3$ ), niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) y titanio ( $\text{TiO}_2$ ) por el método de RTP, empleando como gases de reacción 20%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  para los carburos y  $\text{NH}_3$  para los nitruros, estudiando su actividad en los procesos de HDS y HDN. Se reportó el siguiente orden de actividad en el HDN de la quinolina para los carburos y nitruros: grupo 6 > grupo 5 > grupo 4; mostrando el  $\text{Mo}_2\text{C}$  una actividad superior



para el proceso de HDN, que el catalizador comercial de níquel-molibdeno (Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Extendiendo las investigaciones sobre el uso de carburos y nitruros en procesos catalíticos, Neylon y colaboradores (1999), sintetizaron carburos y nitruros con áreas superiores a 81m<sup>2</sup>/g de: vanadio (V), niobio (Nb), molibdeno (Mo) y tungsteno (W), vía RTP utilizando como gases de síntesis NH<sub>3</sub> y CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, para estudiar la hidrogenación, hidrogenólisis e isomerización de n-butano. De las pruebas realizadas encontraron conversiones de n-butano superiores a las del catalizador de platino-estaño (Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En este estudio también se estableció que los carburos y nitruros del grupo VI de la tabla periódica (Mo y W), son más activos que los del grupo V de la tabla periódica (V y Nb).

Los carburos y nitruros de metales de transición constituyen una diversa clase de materiales con numerosas aplicaciones tecnológicas. Debido a su gran resistencia y durabilidad, han sido utilizados tradicionalmente en condiciones extremas de temperatura y presión, por ejemplo, en toberas de cohetes y de brocas. Su dureza se ha dado en las aplicaciones de las herramientas de corte, puntas de golf de choque y los neumáticos para nieve. En aleaciones ferrosas son los componentes responsables de la dureza de los aceros. Sin embargo, también tienen interesantes propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas y se han utilizado para revestimientos ópticos, contactos electrónicos y otros usos.

Se puede apreciar que estos compuestos se han tornado muy importantes en gran cantidad de actividades de campo y la jerarquía que estos sólidos ha tomado en el proceso de hidrotatamiento es alta, por tanto las investigaciones presentes y futuras están orientadas principalmente al uso de estos como catalizadores en los procesos de refinería para obtener productos con bajo nivel de contaminantes y que a su vez sean financieramente amigables.

Se puede evidenciar por tanto que las refinerías de hoy en día enfrentan dos grandes problemas, las crecientes restricciones ambientales y la disminución de la calidad de los crudos disponibles, lo que implica que para que sean aprovechables es mayor la cantidad de contaminantes que deben reducir, tanto del petróleo como de los productos y cortes de refinería, principalmente porque disminuyen la

calidad de los combustibles y disminuyen la eficiencia de los procesos de conversión principalmente por envenenamiento de los catalizadores utilizados en los mismos. Todas las líneas de investigación para el desarrollo de nuevos catalizadores para HDT se han complementado en gran medida en la investigación y desarrollo de los carburos y nitruros de los metales de transición.

### *CAPÍTULO IV.- Antecedentes*

Muchas han sido las investigaciones realizadas en el área de hidrotratamiento (HDT) para la búsqueda de catalizadores más eficientes en la remoción de los contaminantes presentes en el crudo entre las cuales se pueden destacar:

**En septiembre de 1994, C. Charles Yu y S. Ted Oyama,** estudiaron la síntesis de oxinitruros bimetálicos de metales de transición empleando el método de reacción a temperatura programada (RTP). Prepararon oxinitruros de V-Mo y V-W, los cuales fueron obtenidos mediante la nitruración de los óxidos precursores con amoníaco mediante RTP. Los sólidos obtenidos (oxi-nitruros) presentaron una estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo, poseen altas áreas superficiales específicas (62-74 m<sup>2</sup>/g) y su piroforicidad sugiere alta actividad superficial.

**En agosto de 1995, Rajat Kapoor y S.T. Oyama,** estudiaron la síntesis de carburos de vanadio mediante el método de reacción a temperatura programada (RTP). Dicha síntesis involucra una primera etapa de formación de un intermediario (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), el cual es sintetizado mediante la reducción de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con hidrógeno a una temperatura de 800K. En una segunda etapa el V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es reducido y carburado con metano a 1180K, en esta etapa se evidencia un aumento del área superficial, los nitruros poseen mayores áreas superficiales (90 m<sup>2</sup>/g) que los carburos (60 m<sup>2</sup>/g) debido a la formación de sub-óxidos a bajas temperaturas. En el caso de los nitruros, el gas de reducción (NH<sub>3</sub>) provee mayor concentración de especies de hidrógeno activado a menores temperaturas que la mezcla gaseosa de carburación.

**En septiembre de 1997, C. Charles Yu, Sansagan Ramathan y S. Ted Oyama,** investigaron acerca de la síntesis y caracterización de nuevos catalizadores para hidrotratamiento, en base a oxi-nitruros bimetálicos, los cuales fueron sintetizados mediante nitruración de los óxidos precursores con gas de amonio vía RTP. Estos nuevos compuestos bimetálicos poseen una estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo (fcc) y altos valores de área superficial (37-121 m<sup>2</sup>/g). La reactivación superficial y la estabilidad térmica de los materiales fueron estudiadas mediante el método de reducción a temperatura programada y esto indicó que los compuestos

se pueden dividir en tres grupos de diferente deducibilidad. La preparación del nitruro consiste en hacer fluir una corriente de gas de amonio por un precursor oxídico, mientras que se aumenta la temperatura de forma controlada. El orden de deducibilidad es  $\text{Mo} > \text{W}$  y  $\text{V} > \text{Nb}$ , en esencia sigue la tendencia de los metales de transición, primera fila > segunda fila > tercera fila.

Las temperaturas requeridas para la síntesis son moderadas (<1120 K), los ciclos son cortos (tasa de calentamiento moderada) y los parámetros son fáciles de controlar. Las mediciones a alta temperatura del RTP indican que los compuestos son estables a temperaturas moderadas en ambientes reductores. Su actividad superficial combinada con los altos valores de área superficial hace de estos materiales excelentes candidatos como catalizadores.

**A mediados de septiembre de 1997, Sasangan Ramathan, C. Charles Yu y S Ted Oyama,** estudiaron la reactividad de nuevos catalizadores para hidroprocesamiento con oxi-nitruros bimetálicos, estos sólidos fueron preparados mediante nitruración con gas de amonio de los precursores oxídicos vía RTP. Las actividades de estos catalizadores fueron comparados con un catalizador comercial sulfurado Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> probado a las mismas condiciones. Los oxi-nitruros bimetálicos mostraron poseer excelente actividad a la hidrogenación de quinolina, en particular V-Mo-O-N evidenció mejor actividad que la del catalizador comercial. Los oxi-nitruros con molibdeno como uno de los metales mostraron mayor actividad que la correspondiente a los nitruros monometálicos. Aleaciones de molibdeno o tungsteno con otros metales de transición (V, Nb, Cr) fueron tolerantes al azufre.

**En noviembre de 1998, Jeong Gil Choi,** estudió la descomposición de amoniaco sobre catalizadores de carburos de vanadio, los cuales fueron sintetizados mediante carburación a RTP de precursores oxídicos de vanadio con una mezcla de metano e hidrógeno. Los carburos de metálicos probaron ser activos como catalizadores en la descomposición de amonio. La diferencia de actividades de los carburos de vanadio y molibdeno pueden estar relacionados al grado de transferencia de electrones entre el metal y el carbono y la similitud entre el comportamiento catalítico de los carburos de vanadio y el platino parecen ser

debido a la semejanza en las propiedades electrónicas y magnéticas de estos materiales.

**Transcurriendo el año 2002, Afanasiev,** reporto la formación de nitruro de molibdeno por medio de la descomposición térmica de un precursor químicamente homogéneo, obtenido a partir de una sal de amonio y molibdeno y hexametilentetramina (HMTA). Este sólido fue colocado en una atmosfera de argón y sucesivamente expuesto a la reacción a temperatura controlada de la cual se obtuvo el nitruro deseado con un área específica de  $71 \text{ m}^2/\text{g}$ , que aunque se observa que es menor a las reportadas anteriormente, fue obtenida por un método que no presenta las limitaciones de difusión de las reacciones gas-sólido utilizadas por otros investigadores, además las características de los compuestos formados previos al nitruro durante la reacción de descomposición permiten concluir que se pueden utilizar otros precursores para la obtención de este.

**A mediados de julio de 2003, Ettireddy P. Reddy y Rajender S. Varma,** investigaron la preparación, caracterización y actividad de los catalizadores de  $\text{V}_2\text{O}_5$  soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El presente estudio busca diseñar catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre alúmina activada y caracterizarlos mediante el método de área superficial, difracción de rayos X, quimisorción de oxígeno, reacción a temperatura programada (RTP) y espectroscopia de infrarrojo. El área superficial del soporte empleado decrece con el incremento de la cantidad del componente activo hasta que la cobertura de la monocapa del compuesto impregnado se ha completado.

**En diciembre de 2003, Patrick Rodriguez, Joaquin L. Brito, Alberto Albornoz, Mary Labadí, Carolina Pfaff, Santiago Marrero, Delfin Moronta y Paulino Betancourt,** compararon catalizadores de carburos y nitruros de vanadio, mediante el método de reacción a temperatura programada (RTP) de la sal de metavanadato de amonio con amoníaco puro y 20% de metano en hidrógeno, respectivamente. Las reacciones de hidrogenación, hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación fueron estudiadas y comparadas con el catalizador comercial de vanadio. Los materiales (VC, VN) exhibieron un comportamiento similar en la hidrogenación al sulfuro de vanadio. El carburo de vanadio mostró

ser el mejor catalizador para hidrodesnitrogenación, mientras que el catalizador de nitruro de vanadio presentó conversiones muy bajas. Estos catalizadores son estables bajo condiciones típicas de hidroprocesamiento, además no puede evitarse una sulfuración parcial de la superficie durante la hidrodesulfuración.

**Chouzier y colaboradores en el año 2006**, prepararon precursores empleando HMTA como fuente de carbono y nitrógeno, sin embargo al utilizar otras sales diferentes al heptamolibdato de amonio, se obtienen carburos y nitruros bimetalicos de cobalto y molibdeno, y luego sucesivamente descomponerlos térmicamente bajo una atmosfera de nitrógeno. Se pudo concluir que la naturaleza de las fases obtenidas depende de la composición del precursor y del gas utilizado durante la descomposición.

**En Enero del 2008, Piotr Krawiec, Rabi Nayan Panda, Emanuel Krockrick, Dorin Geiger y Stefan Kaskel**, estudiaron la síntesis de materiales con altas áreas superficiales de V-Mo-N de espumas de aminas intercaladas. Los nitruros de vanadio molibdeno fueron preparados vía nitruración de aminas intercaladas de espumas de óxidos. El área superficial específica obtenida fue de 40 a 198 m<sup>2</sup>/g y dependen fuertemente del método de preparación. Demostraron que los nitruros ternarios de V-Mo pueden ser eficientemente preparados mediante espumas precursoras. Este método es útil especialmente para materiales con una relación V-Mo alta, el área superficial específica es mayor que para los nitruros preparados vía nitruración directa, en cambio, aquellos materiales con una relación V-Mo baja, la ruta vía nitruración directa es recomendada cuando el área superficial obtenida es alta. La síntesis de espumas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no puede ser directamente aplicada para la preparación de espumas de MoO<sub>3</sub> y puede ser considerado de interés como sustrato para la preparación de carburos y nitruros de molibdeno con gran área superficial.

**En Noviembre de 2009, la Ing. Dayana Suarez**, sintetizo carburos y nitruros de vanadio-molibdeno soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>, empleando el método de reacción a temperatura programada para la síntesis de los catalizadores e impregnación incipiente sucesiva para la elaboración de los precursores, estos sólidos fueron caracterizados mediante análisis químico elemental (AEQ), análisis

termogravimétrico (ATG), espectroscopia infrarrojo (IR) y difracción de rayos X (DRX) con la cual se determinó que los sólidos tenían las relaciones V:Mo esperadas. Para la elaboración de los catalizadores en particular los carburos fueron sintetizados con un gas que consiste en una mezcla de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> al 20% molar y los nitruros a su vez con NH<sub>3</sub>, dichos catalizadores fueron caracterizados con las técnicas de análisis químico elemental (AEQ), difracción de rayos X (DRX), Área Superficial (BET) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Se logró evidenciar la presencia de fases monometálicas de nitruros y carburos poco cristalinos, amorfos y de baja porosidad con una alta área superficial, característica relevante al observar los carburos soportados sobre alúmina. En los análisis termogravimétricos se pudo evidenciar una pérdida de masa entre los 500-700°C lo que se puede atribuir a la reducción del óxido de vanadio que se pudo formar luego de la descomposición del complejo a temperaturas menores. Los sólidos presentaron una alta conversión en la HDS de tiofeno, siendo los más significativos los carburos y nitruros con relación V:Mo de 1:1.

**En Marzo 2010, Dra. Carolina Pfaff,** Comparó las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de carburos y nitruros máxicos de vanadio sintetizados por diferentes métodos. Las diferentes técnicas de caracterización permitieron determinar la formación de un nuevo complejo de vanadio obtenido por el método de precipitación simple de soluciones, utilizando como sal de vanadio el metavanadato de amonio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) y la hexametilentetramina (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>).

Las características de este complejo permite la formación de carburos y nitruros de vanadio, con buenas propiedades catalíticas, empleando la descomposición térmica con gases de reacción como N<sub>2</sub> y Ar a temperaturas inferiores a las utilizadas partiendo de otro tipo de precursor. La formación de fases únicas de nitruro de vanadio (VN) y carburo de vanadio (V<sub>8</sub>C<sub>7</sub>) con altas áreas específicas y características morfológicas de alta porosidad se obtuvo empleando el método de reacción a temperatura programada utilizando NH<sub>3</sub> y CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Las conversiones catalíticas medidas en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a presión atmosférica mostraron valores inferiores a los reportados para el catalizador comercial.

## *CAPÍTULO V.- Marco Metodológico*

Para llevar a cabo la investigación se debió diseñar una metodología de trabajo la cual se puede dividir en las siguientes etapas: preparación de precursores, síntesis de los catalizadores (carburos, nitruros y óxidos) y por último medición de la actividad catalítica en las reacciones de hidrotratamiento (HDS, HDN y HYD). Los precursores y catalizadores elaborados fueron caracterizados y estudiados bajo diversas técnicas analíticas.

### **Preparación de los precursores**

Para realizar la síntesis de los precursores necesarios se emplearon los siguientes reactivos, sus especificaciones se presentan en la Tabla 6.

**Tabla N° 6.-** Especificaciones de los reactivos empleados para la síntesis de los precursores

Compuesto	Fórmula	Empresa	Grado	Composición
Metavanadato de Amonio	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	AnalaR ®	Extra Puro	99%
Molibdato de Amonio	$(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	AnalaR ®	Extra Puro	99%
Hexametilentetramina (HMTA)	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	Loba Chemie	Extra Puro	99%
Metano/Hidrógeno	$\text{CH}_4/\text{H}_2$	AGA	Ultra Alta Pureza	20% $\text{CH}_4$ en $\text{H}_2$
Amoniaco	$\text{NH}_3$	AGA	Ultra Alta Pureza	100% $\text{NH}_3$
$\text{O}_2$ en Ar	$\text{O}_2/\text{Ar}$	AGA	Ultra Alta Pureza	1% de $\text{O}_2$ en Ar

Para los soportes empleados (sílica y alúmina) se presentan sus especificaciones en la Tabla 7.

**Tabla N° 7.-** Especificaciones de los soportes empleados para la síntesis de los precursores

Soporte	Fórmula	Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Empresa	Composición
Alúmina	$\text{Al}_2\text{O}_3$	255	Rhone Poulanc	100% $\text{Al}_2\text{O}_3$
Sílica	$\text{SiO}_2$	155	American CYANAMID	75% $\text{SiO}_2$ – 25% $\text{MgO}$

Para la formación de los precursores se procede en una primera etapa a preparar soluciones a una concentración definida de metavanadato de amonio (0,1 M) y de molibdato de amonio (0,35 M). Para preparar las soluciones de metavanadato de amonio y de heptamolibdato de amonio se usó una cantidad de 5,85 g y 31,05 g



respectivamente de sal, la cual fue disuelta en agua destilada para preparar la solución en un balón aforado de 500 ml.

Para poder realizar correctamente los precursores soportados se pesó una cantidad de 8g de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o sílica ( $\text{SiO}_2$ ) previamente molida y tamizada para asegurar un tamaño de partícula óptimo de 150  $\mu\text{m}$  para evitar el taponamiento de los poros de la alúmina. Luego se realizaron las impregnaciones correspondientes de los metales, esto con la finalidad de promover la dispersión de los metales sobre la totalidad de la superficie del soporte utilizado. Se prepararon precursores bimetálicos con las sales de vanadio y molibdeno, y precursores mono-metálicos con cada una de las sales antes mencionadas. En la Tabla 8 se expresa el volumen de cada solución utilizado en la impregnación, el porcentaje que representa del metal en el precursor y el peso empleado de cada soporte.

**Tabla N° 8.-** Cantidad de reactivos empleados en la elaboración de los diversos precursores

Muestra	Volumen de solución de metavanadato de amonio (mL)	Vanadio %	Volumen de solución de heptamolibdato de amonio (mL)	Molibdeno %	Masa del soporte (g)
Alúmina					
V1Mo2A-P	31,0	6	21,6	12	6,0373
V1Mo3A-P	20,5	4	21,5	12	6,0074
V1Mo4A-P	21,0	3	28,6	12	8,0066
MoA-P	0,0	0	28,7	12	8,0330
VA-P	41,2	6	0,0	0	8,0175
Sílica					
V1Mo2S-P	41,1	6	29,0	12	8,0078
V1Mo3S-P	28,0	4	28,7	12	8,0709
V1Mo4S-P	20,5	3	28,5	12	8,0050
MoS-P	0,0	0	29,0	12	8,0017
VS-P	41,5	6	0,0	12	8,0123

Para la preparación de los precursores bimetálicos se agregó la cantidad de soporte a emplear en un beaker con la cantidad de solución de heptamolibdato de amonio la cual fue calculada para agregar un 12% en masa de molibdeno al precursor, se procede a colocar la muestra en una plancha de calentamiento con agitación continua y expuesta a una temperatura promedio de entre 80-85°C por

dos horas para lograr la impregnación del molibdeno sobre el catalizador, luego se procede a realizar una evaporación progresiva del agua contenida con el fin de remover humedad, esto debe realizarse a temperatura moderada, puesto que al aumentar excesivamente la temperatura se podría producir la sinterización de los metales y por tanto una dispersión deficiente sobre el soporte; luego se repite el procedimiento con la solución de metavanadato de amonio, agregando diferentes volúmenes de solución de esta sal, para así cumplir las relaciones másicas requeridas (2:1, 3:1 y 4:1), añadiendo al mismo tiempo una cantidad de hexametilentetramina (HMTA) como agente acomplejante. El HMTA en los precursores interviene como una fuente adicional de carbono, nitrógeno e hidrógeno para favorecer la posterior formación de los carburos y nitruros, la cantidad requerida de este compuesto orgánico es tal que se cumpla una relación molar de 10:1 respecto al elemento que presentó mayor porcentaje entre vanadio y molibdeno para cada muestra bimetálica y la misma relación con respecto al metal presente para las muestras monometálicas. En la Tabla 9 se muestra la cantidad másica utilizada de HTMA por muestra.

**Tabla N° 9.-** Masa empleada de HTMA en cada precursor

Muestra	Masa de HTMA (g)	Muestra	Masa de HTMA (g)
Precursores de alúmina		Precursores de sílica	
V1Mo2A-P	10,5919	V1Mo2S-P	14,2984
V1Mo3A-P	10,5344	V1Mo3S-P	14,1504
V1Mo4A-P	14,0395	V1Mo4S-P	14,0519
MoA-P	14,0866	MoS-P	14,2984
VA-P	5,7676	VS-P	5,8179

Se procedió después a secar las muestras en una estufa a 80°C por 12h con el objetivo de retirar totalmente el contenido de humedad presente en los precursores. En la Figura 10 se presentan los equipos empleados y la disposición de los mismos para la elaboración de los precursores.



**Figura N° 10.-** Equipos empleados y su disposición en el método de impregnaciones sucesivas

Es importante destacar que se elaboraron dos muestras monometálicas las cuales se prepararon mediante el mismo procedimiento, una con 12% másico de molibdeno y otra con 6% másico de vanadio, con el objetivo de comparar y observar la influencia del posible efecto sinérgico presente en los catalizadores bimetálicos.

### **Caracterización de los precursores soportados**

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

**Análisis Químico Elemental (AEQ):** Esta técnica se emplea con el objetivo de determinar la composición química elemental presente en el sólido obtenido (N, C, H y S), lo cual permite determinar la estequiometría del mismo. El equipo empleado para este fin fue un analizador *Carlo Erba – FISONS* modelo EA 1108.

**Difracción de Rayos X (DRX):** Se empleó para estudiar las fases cristalinas formadas tanto en los precursores como los catalizadores. Estos patrones fueron obtenidos en un difractómetro SIEMENS D5005 usando radiación de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5456\text{\AA}$ ) y filtro de Ni, estos fueron evaluados entre 0-100°/2 $\theta$  con una velocidad de paso de 0,02°  $\theta$ /s, y se utilizó la librería *Powder Diffraction File* (PDF) para identificar las fases cristalinas presentes.

**Espectroscopía infrarrojo (IR):** Es un método de análisis basado en la absorción de rayos infrarrojos por la muestra a analizar. Se basa en las vibraciones moleculares que producen en la región del infrarrojo del espectro electromagnético los grupos

estructurales; estos tienen frecuencias características de absorción. Estos fenómenos están relacionados con las vibraciones interatómicas en las moléculas y los cristales y permiten identificar su composición. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron operando un espectrómetro Marca *Nicolet* Modelo MAGNA 560.

**Análisis Termo Gravimétrico (ATG):** Se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Ésta técnica se empleó para determinar la temperatura óptima para la síntesis de carburos y nitruros a partir de los precursores sintetizados. El equipo empleado es Marca *Dupont* Modelo 951 en una atmósfera reductora de H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.

### **Síntesis de los carburos y nitruros**

Posterior a los análisis que se realizaron a los precursores sintetizados por impregnación incipiente sucesiva, se procedió a sintetizar los carburos y los nitruros de molibdeno-vanadio por medio del método de reacción a temperatura programada (RTP). Para la síntesis de los catalizadores se procedió a agregar una cantidad determinada de sólido dentro de un reactor de cuarzo acoplado a una tubería de inyección de gases, el reactor luego fue colocado en un horno con rampa de calentamiento para ir aumentando progresivamente la temperatura de forma uniforme (10°C/min) hasta llegar a la temperatura óptima que se obtuvo en el análisis termo gravimétrico, las condiciones de síntesis de los carburos y los nitruros se resumen en la tabla que se presenta a continuación.

**Tabla N° 10.-** Condiciones de síntesis de los carburos y los nitruros

Parámetro	Nitruros	Carburos
Masa de precursor a emplear (g)	2,00	2,00
Temperatura de síntesis (°C)	700	900
Gas de síntesis	Amoniaco	Metano/Hidrógeno
Pureza del gas de síntesis	100%	20% / 80%
Rampa de calentamiento (°C / min)	10	10
Tiempo de reacción (h)	2	2
Tiempo de pasivación (min)	45	45
Gas de pasivación	1% O <sub>2</sub> /Ar	1% O <sub>2</sub> /Ar
Temperatura de pasivación	Ambiente	Ambiente

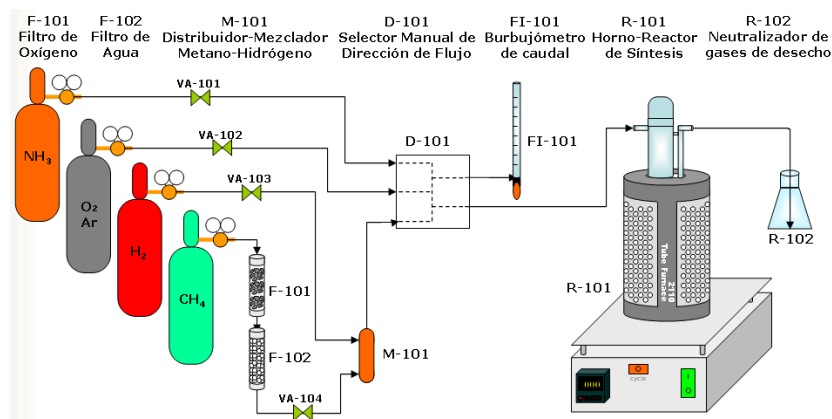
Posterior a la elaboración de los catalizadores se hizo un proceso de pasivación de los compuestos generados ya que estos son pirofóricos y pueden reaccionar con el

ambiente, por tanto se procede a recubrir los mismos con una fina capa de óxido para impedir que la superficie del catalizador se encuentre en contacto con el exterior. La condición de pasivación es la temperatura ambiente para favorecer la formación de una capa fina de óxido.

Las reacciones de síntesis de carburos y nitruros se llevaron a cabo en un horno tubular vertical THERMOLYNE TUBE FURNANCE 21100 (Figura 11) acoplado a un sistema de gases mostrado en la Figura 12.



**Figura N° 11.-** Horno vertical THERMOLYNE TUBE FURNANCE 21100



**Figura N° 12.-** Montaje de síntesis de los catalizadores

Para sintetizar los óxidos se calcinó a 700°C bajo una atmósfera inerte en una mufla durante aproximadamente 12 horas cada muestra.

### Caracterización de los catalizadores

Luego de la síntesis de los carburos y nitruros, se realizaron pruebas de caracterización a los catalizadores formados, las cuales corresponden a Análisis

Químico Elemental (AQE), Difracción de Rayos X (DRX), Área específica, Microscopia Electrónica de Barrido.

El análisis de Área Específica se realizó con el fin de determinar las áreas superficiales de los sólidos obtenidos, esto se realizó a través de la adsorción de nitrógeno empleando la Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET). El equipo empleado para dicho análisis es de marca QUANTACHROME modelo Quantasorb.

Mediante la microscopia electrónica de barrido se obtendrán las imágenes de los catalizadores que permiten determinar la morfología de cada uno de los sólidos sintetizados. El fundamento de este análisis se basa en hacer pasar gamma electrones a la muestra para poder ver su imagen y a través de EDX puedo ver el porcentaje de elementos con mayor peso que el boro. El equipo empleado para el análisis es el HITACHI modelo S-2400.

### **Evaluación de los catalizadores en las reacciones de hidrotratamiento (Caracterización catalítica).**

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor en flujo semi-continuo de volumen de 100 ml (0,3 g de catalizador), las muestras fueron presulfuradas *in situ* por 2 horas a 350°C. Como referencia, se utilizó el catalizador industrial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TK-545 de la casa HALDOR-TOPSØE. Los productos de las reacciones fueron analizados en un cromatógrafo de gases HP6890, con una columna Supelco, SPB<sup>TM</sup>-5, fused sílice column, 24032 (15m x 0,25mm x 0,25µm) y un detector FID. El equipo empleado se presenta en la Figura 13.

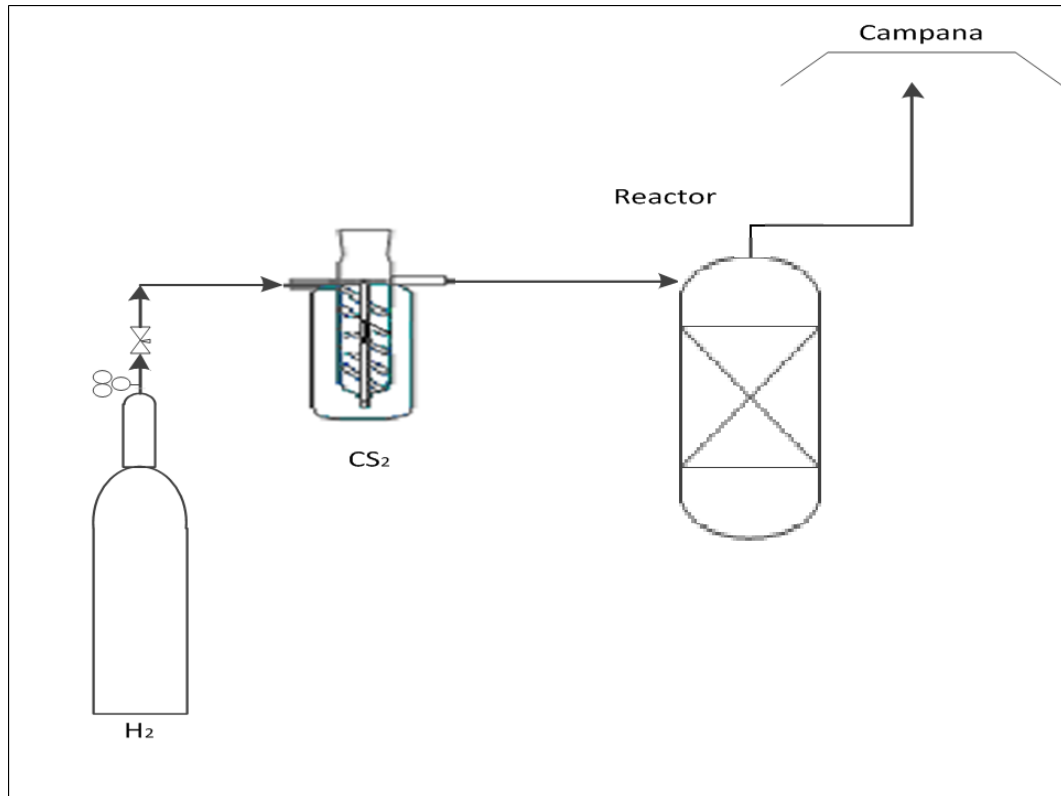


**Figura N° 13.-** Equipo empleado para la ejecución de los ensayos catalíticos

Para realizar los ensayos de hidrotratamiento se requiere una presulfuración previa de los catalizadores para que estos puedan ser activados, esto se realizó con una solución de 1% de CS<sub>2</sub> en heptano y con una presión superior a la atmosférica por lo que el reactor se llena con cierta cantidad de hidrógeno para realizar este procedimiento, en la Tabla 11 se resumen las condiciones de presulfuración de los catalizadores y en la Figura 14 la disposición de los equipos.

**Tabla N° 11.-** Condiciones de pre-sulfuración de los ensayos catalíticos

<i>Pre-Sulfuración</i>	
Solución 50 ml al 1% de CS <sub>2</sub> en Heptano	
Presión	4,1 atm
Temperaturas	
Rampa 1	de 25°C a 200°C 25°C/min
Rampa 2	de 200°C a 350°C 25°C/min
Tiempo	2 horas



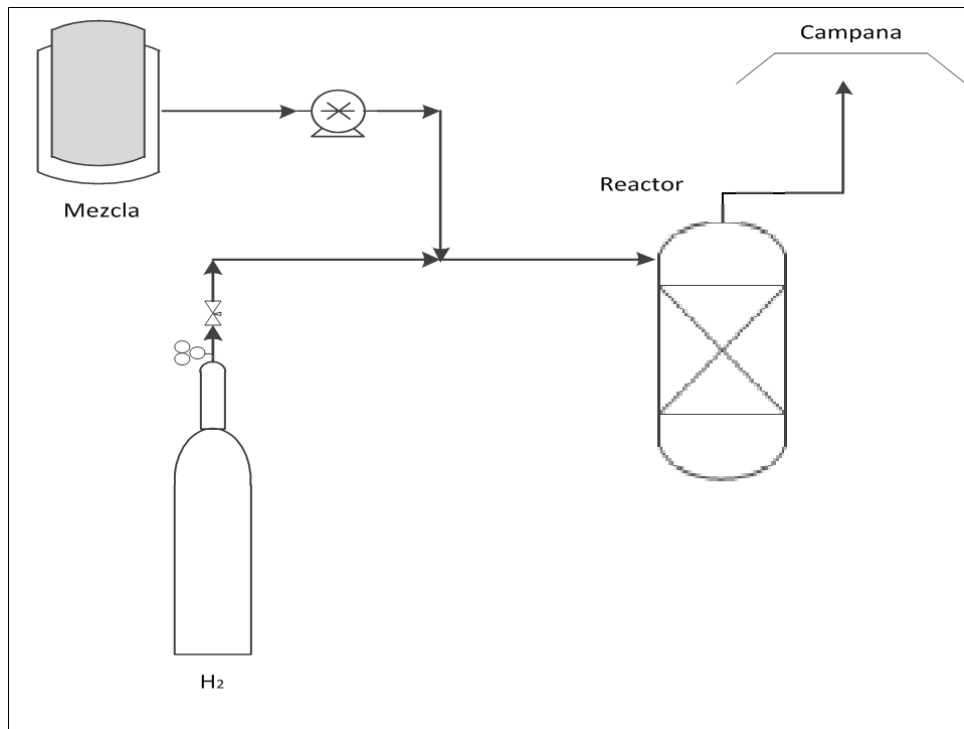
**Figura N° 14.-** Montaje del sistema de pre-sulfuración de los catalizadores

Posteriormente de realizar la presulfuración *in situ* se deben eliminar los gases sulfurados del equipo y colocar en el tanque la solución de reacción, luego que esta se encuentra en el reactor entonces se debe presurizar a una presión de 9,7 atm y esperar media hora para tomar la primera muestra la cual se inserta en el cromatógrafo para su análisis, se estudia una muestra cada 30 minutos hasta llegar a las 3 horas de reacción, se debe tener presente que luego de tomar cada muestra se debe presurizar el reactor nuevamente, al finalizar se eliminan los gases remanentes del equipo. En la Tabla 12 se resumen las condiciones de los ensayos catalíticos realizados y en la Figura 15 la disposición de los equipos.

**Tabla N° 12.-** Condiciones de reacción de los ensayos catalíticos

Reacción	
Solución 50 ml 400 ppm N (piridina); 1,4% S (Tiofeno); 40% aromáticos (Tolueno)	
Temperatura	350°C
Presión	9,7 atm





**Figura N° 15.-** Montaje del sistema de reacción

Es importante resaltar que los ensayos catalíticos se realizan de manera competitiva, es decir, todas las reacciones se llevan a cabo al mismo tiempo en el reactor, esto con la finalidad de observar el comportamiento de la variación de la conversión con respecto al tiempo de las reacciones al simular condiciones de un reactor de HDT real, así como el estudio de la selectividad.

## CAPÍTULO VI.- Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos así como el análisis de los mismos, los cuales se pueden dividir de la siguiente manera, en una primera etapa el análisis de los precursores de vanadio y molibdeno obtenidos, así como los nitruros y carburos sintetizados a partir de los precursores; Posteriormente se procede al análisis y la evaluación catalítica en las reacciones de HDS de tiofeno, HDN de piridina y HYD de tolueno. En las Tablas 13 y se muestra la nomenclatura que se tomó en consideración para la elaboración de este trabajo.

**Tabla N° 13.-** Nomenclatura empleada para los precursores y nitruros elaborados

Precursores			Nitruros		
Código	Relación Mo:V	Soporte	Código	Relación Mo:V	Soporte
V1Mo2A-P	2:1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V1Mo2A-N	2:1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
V1Mo3A-P	3:1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V1Mo3A-N	3:1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
V1Mo4A-P	4:1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V1Mo4A-N	4:1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MoA-P	Mo*	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoA-N	Mo*	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
VA-P	V*	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VA-N	V*	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
V1Mo2S-P	2:1	SiO <sub>2</sub>	V1Mo2S-N	2:1	SiO <sub>2</sub>
V1Mo3S-P	3:1	SiO <sub>2</sub>	V1Mo3S-N	3:1	SiO <sub>2</sub>
V1Mo4S-P	4:1	SiO <sub>2</sub>	V1Mo4S-N	4:1	SiO <sub>2</sub>
MoS-P	Mo*	SiO <sub>2</sub>	MoS-N	Mo*	SiO <sub>2</sub>
VS-P	V*	SiO <sub>2</sub>	VS-N	V*	SiO <sub>2</sub>

**Tabla N° 14.-** Nomenclatura empleada para los carburos y óxidos elaborados

Óxidos			Carburos		
Código	Código	Código	Código	Relación Mo:V	Soporte
V1Mo2A-O	2:1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V1Mo2A-C	2:1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
V1Mo3A-O	3:1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V1Mo3A-C	3:1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
V1Mo4A-O	4:1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V1Mo4A-C	4:1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MoA-O	Mo*	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoA-C	Mo*	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
VA-O	V*	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VA-C	V*	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
V1Mo2S-O	2:1	SiO <sub>2</sub>			
V1Mo3S-O	3:1	SiO <sub>2</sub>	V1Mo2S-C	2:1	SiO <sub>2</sub>
V1Mo4S-O	4:1	SiO <sub>2</sub>			
MoS-O	Mo*	SiO <sub>2</sub>	V1Mo3S-C	3:1	SiO <sub>2</sub>
VS-O	V*	SiO <sub>2</sub>			

Mo\*: Muestra mono-metálica que contiene 12% de molibdeno en su composición.

V\*: Muestra mono-metálica que contiene 12% de vanadio en su composición.

### Caracterización de los precursores de vanadio-molibdeno

#### - Análisis químico elemental (AQE)

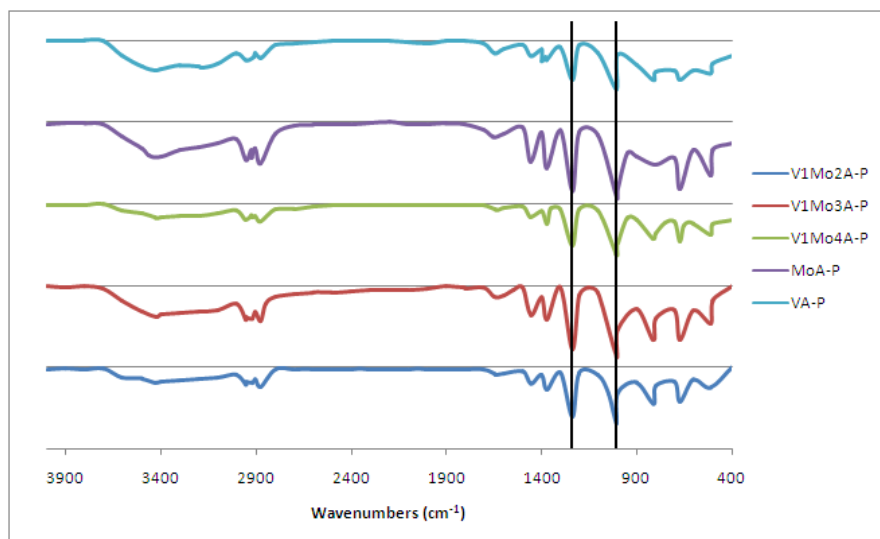
Esta técnica es empleada para la determinación experimental de los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno presentes en una determinada muestra. Los resultados obtenidos para los precursores bimetalicos soportados sobre alúmina y sílica se presentan en la Tabla 15, en esta se puede apreciar que las cantidades de nitrógeno y carbono se encuentran en porcentajes que indicarían la presencia del agente acomplejante HMTA, lo cual podría facilitar la formación de fases carburadas y/o nitruradas. Adicionalmente se resalta el hecho que a medida que aumenta la cantidad de vanadio se incrementa el porcentaje de estos elementos sugiriendo que la formación de el complejo precursor se estaría formando a través de este metal y este no se vería afectado significativamente por el soporte utilizado.

**Tabla N° 15-** Composición de carbono, nitrógeno e hidrogeno de los precursores bimetalicos soportados

Precursor	Relación Mo:V	% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrógeno
V1Mo2A-P	2:1	10,433	13,424	3,084
V1Mo3A-P	3:1	7,239	9,275	2,917
V1Mo2S-P	2:1	10,643	13,685	2,609
V1Mo3S-P	3:1	7,627	9,309	2,362

#### - Espectroscopia Infrarrojo (IR)

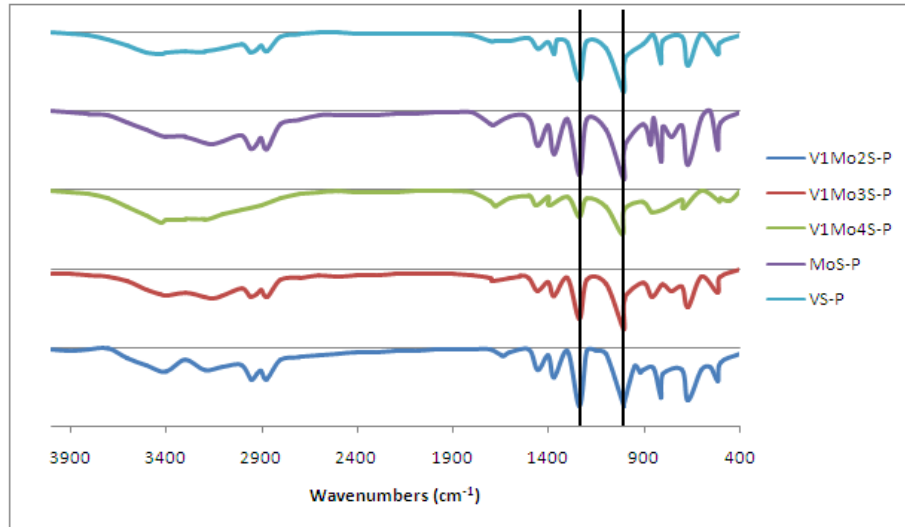
Se realizaron los espectros infra-rojo de todos los precursores realizados, esto con el objetivo de determinar los grupos funcionales en cada uno de los compuestos y determinar los cambios en la estructura que se podría presentar en la formación del precursor, lo importante a apreciar en esta técnica es la presencia de la hexametilentetramina (HMTA) y determinar la interacción de esta molécula con los metales que se encuentran en el precursor, es decir los enlaces de los compuestos presentes [Douglas A. Skoog, 2001].



**Figura N° 16.-** Espectros Infrarrojo de los precursores soportados sobre alúmina

En la Figura 16 y 17 se presentan los espectros IR de los precursores soportados sobre alúmina y sílica respectivamente. En todos los sólidos se puede apreciar que existen bandas bien definidas para el valor de aproximadamente  $1240\text{ cm}^{-1}$ , así como para el valor de  $1005\text{ cm}^{-1}$ , estas señales han sido reportadas por Ahuja (1981) al estiramiento de los enlaces C-N de la estructura cíclica del HMTA, las cuales son características del tipo de enlace que se estaría formando entre el nitrógeno y el metal, Presentando a través de diversos estudios en donde se obtuvo el cambio en los espectros infrarrojos para los complejos formados con HMTA y metales como manganeso, cobalto, níquel, zinc y cadmio, se logró demostrar que para complejos en donde el HMTA actúa como ligando bidentado las bandas de  $1234$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  se encuentran bien definidas, esto se debe a que el nitrógeno forma una especie de “puente” entre los metales, manteniendo inalterada la configuración del ligando y por tanto el metal recibe dos electrones de diferentes nitrógenos. Si, por el contrario, el ligando es monodentado entonces las bandas de absorción de  $1234$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  se encuentran menos definidas y por tanto irregulares lo que permite asumir que la relación entre el metal y HMTA en el complejo es de 1:1 y por tanto ambos electrones libres del átomo de nitrógeno ocupan los espacios de los metales presentes en el precursor.

La existencia de señales bien definidas a los valores antes reportados para todos los sólidos, indicarían la formación del complejo metal orgánico V-HMTA donde el ligando se estaría comportando bidentado.



**Figura N° 17.-** Espectros Infrarrojo de los precursores soportados sobre sílica

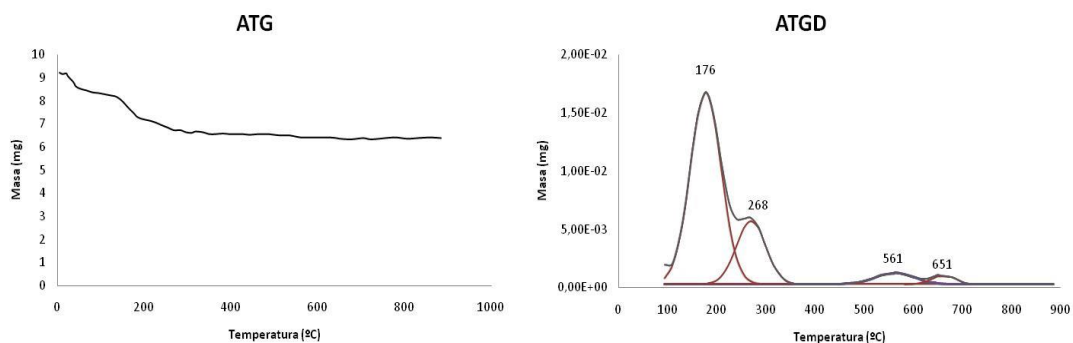
La región con bandas de absorción entre 3500 y 2800  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran asociadas al estiramiento de los enlaces y grupos O-H de moléculas de agua en hidratación, por lo tanto esta se puede asociar con la cantidad de agua o humedad que se encuentra presente en el precursor a analizar.

### - **Análisis Termogravimétrico (ATG)**

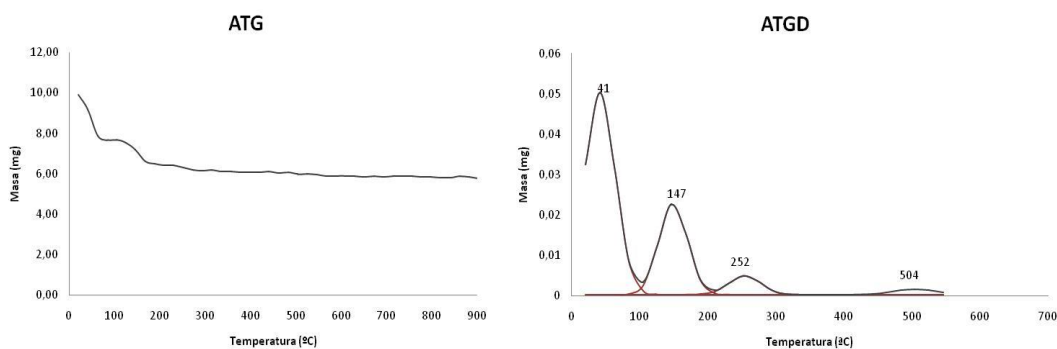
Para determinar la temperatura a la cual se obtendría el mejor rendimiento durante la descomposición térmica de los complejos precursores se analizaron los picos observados en los termogramas arrojados por el análisis termogravimétrico, estos muestran la pérdida de peso como consecuencia del aumento de la temperatura, sus inflexiones representan el punto en el cual el compuesto pierde o cambia de peso por producto de la volatilización de una fracción de los compuestos y elementos presentes en la muestra, todo esto se atribuye a una descomposición del compuesto original.

En los termogramas que se presentan a continuación se muestran dos curvas para cada compuesto, la primera es el ATG que muestra las pérdidas de peso del material como consecuencia del aumento progresivo de la temperatura, la segunda curva corresponde con la primera derivada de la curva de ATG en donde se puede apreciar que los puntos donde existe un máximo corresponden con los valores de temperatura a los cuales los sólidos experimentan pérdidas de peso. Los termogramas de descomposición fueron realizados bajo una atmósfera reductora

de 10% de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. En las Figuras 18 y 19 se presentan los termogramas de descomposición de los sólidos V1Mo3A-P y V1Mo3S-P.



**Figura N° 18.-** Termograma de descomposición del precursor V1Mo3A-P



**Figura N° 19.-** Termograma de descomposición del precursor V1Mo3S-P

De manera general se puede apreciar pérdidas de peso en ambas figuras, en particular se observa para el precursor V1Mo3A-P en la figura N° 18 la primera pérdida de peso que se puede observar que corresponde con el valor aproximado de 50°C la cual se asocia a la eliminación de las moléculas de agua por hidratación; la segunda liberación de masa ocurre aproximadamente a los 176°C y dicho cambio se asocia a la pérdida del ión amonio en forma de amoniaco; existe una tercera pérdida de peso en este precursor a los 268°C la cual se encuentra asociada a la pérdida o descomposición del HMTA en diferentes grupos.

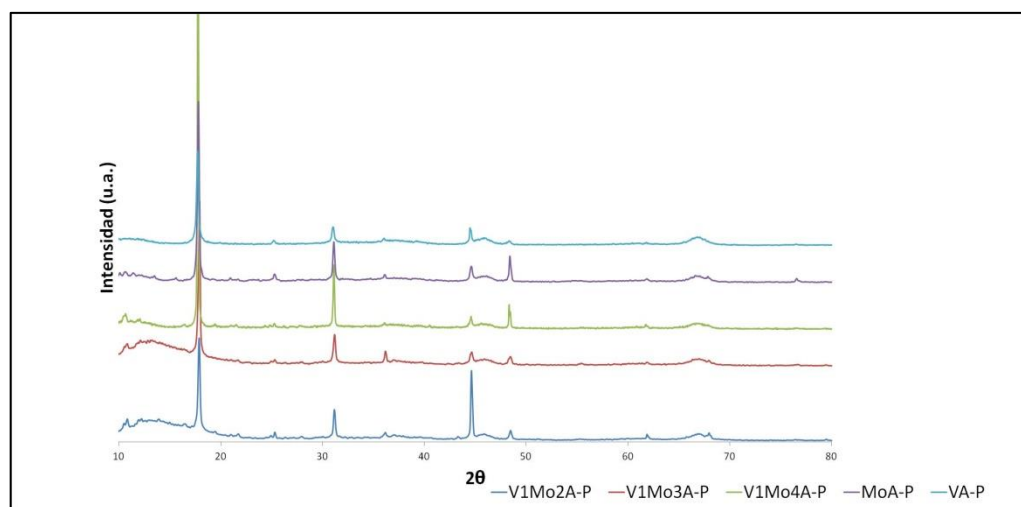
En cuanto al precursor V1Mo3S-P al igual que para el precursor V1Mo3A-P se pueden evidenciar 3 pérdidas de peso correspondientes a las temperaturas de aproximadamente 50°C donde se desprende el agua o humedad de la muestra, la segunda pérdida de peso se evidencia a los 147°C y corresponde con la pérdida del grupo amino y 252°C que corresponde con la pérdida del HMTA en diversos grupos de compuestos. Las pérdidas de peso asociadas a temperaturas menores a

100°C se deben a la humedad adsorbida por la sílica ya que esta tiene mayor capacidad de adsorción en comparación a la alúmina.

Para ambos precursores se pueden apreciar ligeras pérdidas de peso para temperaturas superiores a los 500°C. Las pérdidas de masa atribuidas para el rango de 500-700°C puede ser atribuido a la reducción del óxido de los metales presentes en la muestra que se puede formar luego de la descomposición del complejo a temperaturas menores, por lo que esta temperatura por lo general es la adecuada para la síntesis de carburos y nitruros [Afanasiev y col, 2002 ].

### - Difracción de Rayos X (DRX)

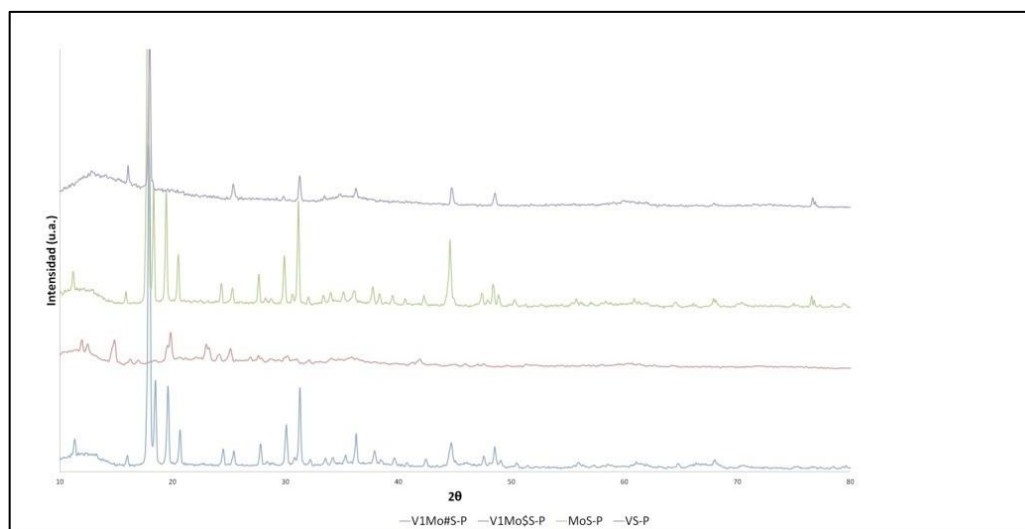
Se empleó la difracción de rayos X con el objetivo de identificar las diversas fases cristalinas de los compuestos presentes en los sólidos sintetizados por tanto en la Figura 20 se muestran los patrones de difracción de los complejos precursores soportados sobre alúmina.



**Figura N° 20.-** Difractogramas de los precursores de vanadio-molibdeno soportados sobre alúmina

En todos los patrones de difracción se presentan las señales características de la alúmina (JCPDF 490134) y las correspondientes al HMTA a valores  $2\theta$  entre 8 y 25° (JCPDF 030135). Es importante destacar que no se observan las señales de las sales de partidas, lo que se evidencia por la similitud de los difractogramas bimetalicos y monometalicos.

En lo que respecta a los precursores soportados sobre sílica, los patrones mostrados en la Figura 21 indican al igual que en los precursores sobre alúmina las señales características del agente acomplejante (HMTA), sin embargo en estos sólidos si se puede apreciar los patrones de las sales metálicas utilizadas en la formación de los precursores, heptamolibdato de amonio (JCPDF 271013) y metavanadato de amonio (770123).



**Figura N° 21.-** Difractogramas de los precursores de vanadio-molibdeno soportados sobre sílica. A diferencia de los difractogramas presentados referentes a los complejos precursores soportados sobre alúmina, se puede apreciar que las señales de las fases identificadas no se solapan con la señal característica de la sílica utilizada como soporte; por tanto se puede concluir que las señales identificadas corresponden a los complejos apreciados anteriormente.

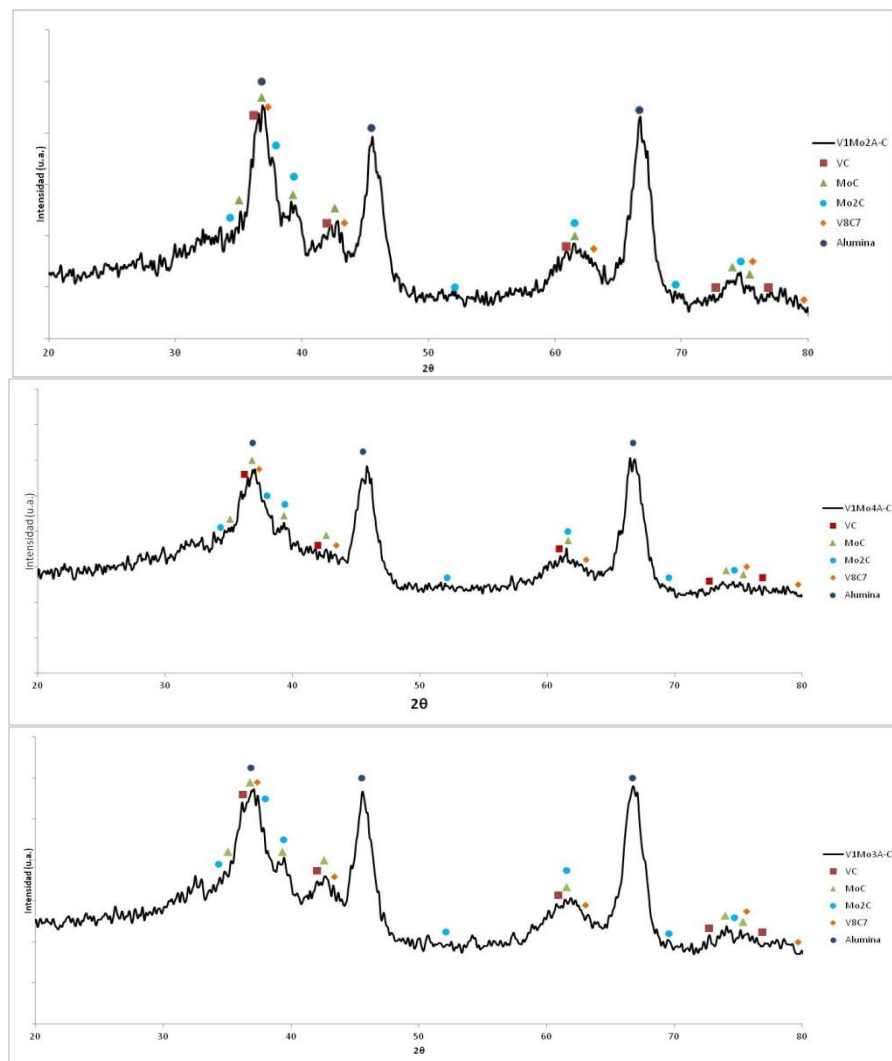
### Caracterización de los catalizadores (nitruros, carburos y óxidos)

#### - Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de DRX nos permite identificar las posibles fases obtenidas luego de los procedimientos de carburización y nitruración, es importante señalar que solo se presentan los patrones de difracción aquellos sólidos que fueron considerados relevantes para el análisis y discusión de los resultados de las técnicas disponibles.

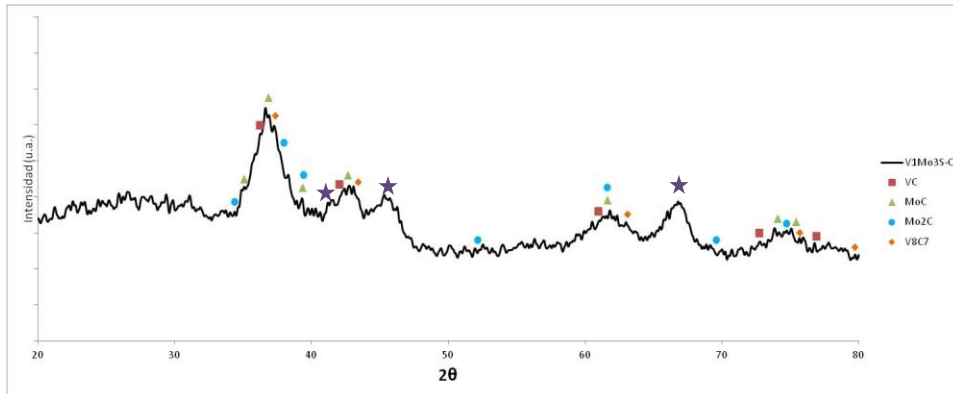


En la Figura 22 se muestran los patrones de difracción de los carburos soportados sobre alúmina, estos sólidos presentan principalmente las señales correspondientes a la alúmina, este resultado era de esperarse debido a que el precursor (VMo-HMTA) empleado permitiría la obtención de fases carburadas muy bien dispersas en el soporte o de muy bajo tamaño ( $< 4\text{nm}$ ) evitando la aparición de las señales características de estas. Adicionalmente, en la Figura 22 se presentan las posibles fases carburadas más estables para cada uno de los sólidos, evidenciando que todas ellas estarían solapadas por las señales de la alúmina, lo que no permite concluir que tipo de carburo se estaría formando.



**Figura N° 22.-** Difractogramas de los carburos de vanadio-molibdeno soportados sobre alúmina  
Con la finalidad de determinar qué tipo de carburos metálicos se podrían estar formando se presentan en la Figura 23 el patrón de difracción del carburo

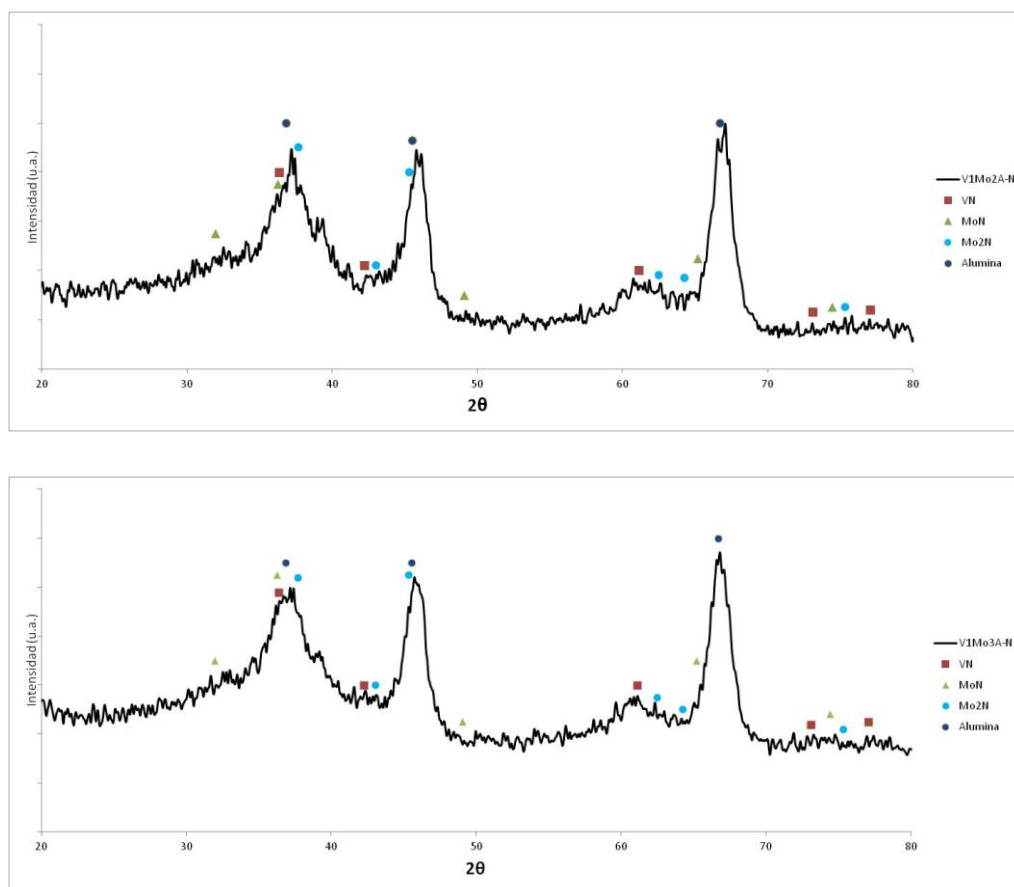
bimetálico con una relación V:Mo de 1:3 soportado sobre sílica, este soporte presenta un patrón que evita el solapamiento de las señales en los valores reportados para los carburos de vanadio y/o molibdeno.



**Figura N° 23.-** Difractogramas del carburo de vanadio-molibdeno soportados sobre sílica

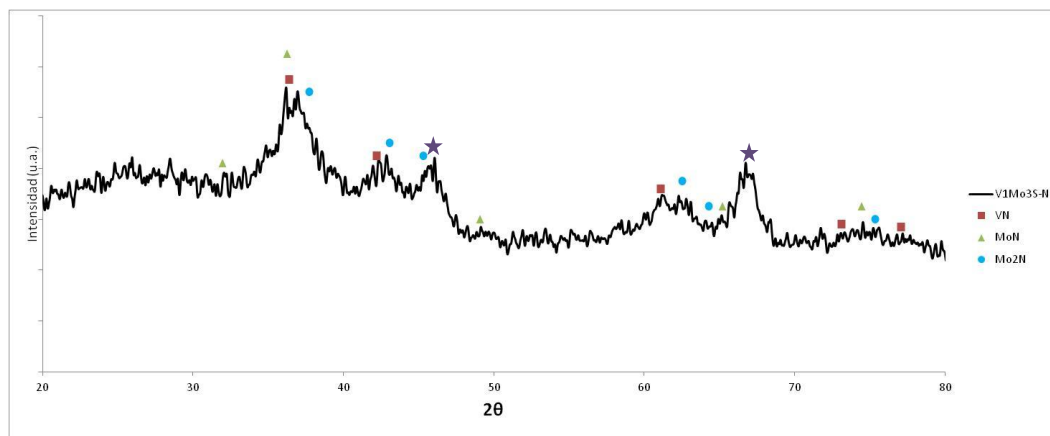
En este caso, podemos observar señales anchas a valores  $2\theta$  correspondientes a la fases del carburo de vanadio VC (JCPDF 21-063) así como los de  $V_8C_7$  (JCPDF 73-0394). La presencia de estas dos señales coinciden con lo reportado por Choi y col (1999) para la formación de carburos de vanadio utilizando como gas de síntesis la mezcla  $CH_4/H_2$ . De igual forma se observan las señales correspondientes al  $Mo_2C$  (79-0744) y el MoC (80-384). Adicional a estas señales, se presentan algunas que no han sido reportadas en la literatura, estas podrían deberse a fases mixtas  $V_xMo_yC_z$  que se estarían formando a partir del complejo bimetálico formado. Así mismo se hace importante resaltar que en todos los casos las señales son anchas, lo que indica que todas las fases obtenidas son amorfas, siendo esto una característica importante a la hora de obtener un catalizador activo hacía las reacciones de interés.

En lo que respecta a los catalizadores obtenidos por nitruración de los precursores utilizando como gas de síntesis una corriente de  $NH_3$ , la Figura 24 muestra los patrones de difracción de los nitruros soportados sobre alúmina.



**Figura N° 24.-** Difractogramas de los nitruros de vanadio-molibdeno soportados sobre alúmina. Al igual que en el caso de los carburos, las señales más evidentes son aquellas correspondientes a la alúmina, de igual manera se presentan los valores de  $2\theta$  de las posibles fases formadas, siendo las del VN (JCPDF 21064),  $\text{Mo}_2\text{N}$  (JCPDF 75-1150), el MoN (77-1999), las cuales encuentran solapadas indicando que estas fases se encontrarían bien dispersas o son muy pequeñas para ser detectadas por la técnica.

Con la finalidad de obtener patrones de difracción de los nitruros metálicos soportados sin la interferencia de las señales del soporte, en la Figura 25 se muestra el resultado obtenido para el catalizador VMo.

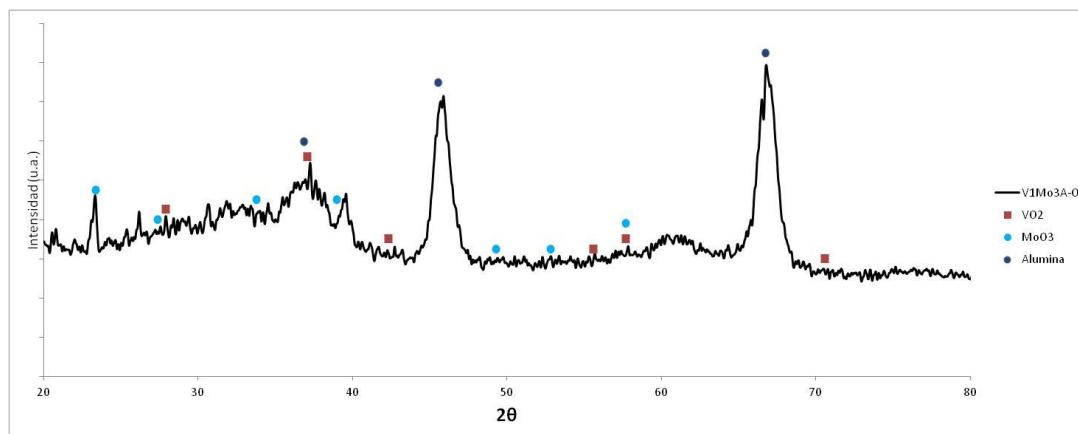


**Figura N° 25.-** Difractogramas del nitruro de vanadio-molibdeno soportados sobre sílica

En el patrón de difracción se pueden apreciar coincidencias con las señales características de fase cúbica nitruro de vanadio (VN) correspondiente a la tarjeta N° 21-064, al igual que se observan coincidencias con la fase tetraédrica nitruro de molibdeno ( $\text{Mo}_2\text{N}$ ) correspondiente a la tarjeta N° 75-1150 y la fase hexagonal del nitruro de molibdeno (MoN) correspondiente a la tarjeta N° 77-1999. Se observa predominancia de fases amorfas debido a la amplitud de los picos en el eje  $2\theta$  de los difractogramas mostrados. A diferencia de los presentados, referentes a los complejos nitruros soportados sobre alúmina, se puede apreciar que las señales de las fases identificadas no se solapan con la señal característica de la sílica utilizada como soporte; sin embargo al ser tan amplios los picos de los patrones de difracción, existe la posibilidad de que los complejos se hayan formado, pero no es totalmente concluyente. Adicionalmente se observan señales no reportadas, las cuales podrían ser asignadas a fases mixtas de nitruros de vanadio-molibdeno.

Uno de los grandes inconvenientes de la síntesis por el método de RTP es la formación de las fases carburadas o nitruradas vía intermedario oxídicos, que al ser fases muy estables se necesitarían condiciones severas para obtener los catalizadores de interés. Por esta razón se realizaron las síntesis de los respectivos óxidos a partir de los precursores iniciales.

En la Figura 26 se muestran los patrones de difracción de los óxidos soportados sobre alúmina.



**Figura N° 26.-** Difractogramas del óxido de vanadio-molibdeno soportado sobre alúmina

En el patrón de difracción se puede apreciar coincidencias con las señales características de las fases tetraédrica del complejo óxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ) correspondiente a la tarjeta N° 73-2362, al igual que se observan coincidencias con la fase ortorrómbica del complejo óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) correspondiente a la tarjeta N° 35-0609.

A diferencia de los carburos y nitruros, existen reportadas fases mixtas de óxidos de vanadio-molibdeno, las cuales no se evidenciaron en los patrones de difracción, indicándonos que podrían estar muy dispersas en el soporte o con un tamaño muy pequeño que no permite su detención por la técnica.

### - Análisis químico elemental (AQE)

En la Tabla N°16 se muestran los porcentajes experimentales de carbono, nitrógeno e hidrógeno de los nitruros soportados sobre alúmina y sílica que se obtuvieron mediante la técnica de análisis químico elemental, así como el porcentaje teórico de nitrógeno calculado a partir la formación de las fases nitruradas de  $\text{VN}$  y  $\text{Mo}_2\text{N}$ .

En todos los casos, los valores experimentales son mayores a los determinados teóricamente, esto podría deberse a la no completa eliminación del complejo M-HMTA, sin embargo los resultados de DRX no muestran la presencia característica del precursor luego de los procesos de nitruración o carburación. El otro factor que podría explicar el porcentaje nitrógeno sería el de la formación de fases mixtas metálicas tipo  $\text{V}_x\text{Mo}_y\text{N}_z$  no reportadas en DRX.

**Tabla N° 16.-** Resultados obtenidos del análisis elemental de los nitruros soportados sobre alúmina y sílica

Muestra	Relación	% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrogeno	% Nitrógeno teórico
V1Mo2A-N	2:1	4,088	9,723	0,666	2,099
V1Mo3A-N	3:1	3,146	5,837	0,797	1,674
V1Mo4A-N	4:1	3,105	8,662	0,734	1,457
MoA-N	12% Mo	3,539	9,516	0,762	0,776
VA-N	6% V	2,777	0,671	0,813	1,530
V1Mo2S-N	2:1	3,848	4,454	1,525	2,095
V1Mo3S-N	3:1	4,874	10,509	1,089	1,674
V1Mo4S-N	4:1	3,752	0,432	1,107	1,457
MoS-N	12% Mo	3,549	6,559	0,438	0,776
VS-N	6% V	3,899	3,044	1,238	1,536

Adicionalmente, se puede observar una cantidad significativa de carbono en los sólidos, esto podría ser atribuido a fases carburadas o carbonitruradas, que se estarían formando a partir del complejo metal-orgánico  $VMo-[(CH_2)_6N_4]$ , donde la presencia de átomos de carbono y el efecto reductor del  $NH_3$  estaría permitiendo este resultado, el cual podría ser corroborado por los análisis de DRX, sin embargo las señales asignadas a estos compuestos no se encuentran reportadas por debajo de los  $90^\circ\theta$  que fue realizado el análisis.

En la Tabla N° 17 se presentan los porcentajes de los elementos no metálicos para los sólidos sintetizados utilizando como gas de síntesis la mezcla  $CH_4/H_2$ , así como el porcentaje teórico de carbono tomando como base la formación de fases carburadas  $Mo_2C$  y  $V_8C_7$ . Las mayores cantidades de carbono experimentales podrían indicar la formación de fases monometálicas como mixtas en estos catalizadores, las cantidades de nitrógeno podrían indicar fases carbonitruradas metálicas, sin embargo estas fases no se evidencia en los resultados de DRX.

**Tabla N° 17.-** Resultados obtenidos del análisis elemental de los carburos soportados sobre alúmina y sílica

Muestra	Relación	% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrogeno	% Carbono teórico
V1Mo2A-C	2:1	2,072	12,412	0,591	1,661
V1Mo3A-C	3:1	2,523	16,414	0,460	1,339
V1Mo4A-C	4:1	2,237	6,960	0,557	1,176
MoA-C	12% Mo	2,484	12,727	0,727	0,666
VA-C	6% V	2,435	5,378	0,436	1,153
V1Mo2S-C	2:1	2,454	9,475	1,041	1,656
V1Mo3S-C	3:1	2,614	17,616	0,289	1,339

### - Área específica (BET)

El área específica es una propiedad de gran importancia para todo catalizador, ya que esta repercute en gran medida en la actividad del mismo por tanto en la Tabla N°18 se expresan los resultados del estudio obtenido mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno de los catalizadores que presentaron las mejores características para el estudio de actividad catalítica.

**Tabla N° 18.-** Resultados obtenidos mediante el ensayo de adsorción de nitrógeno

Muestra	Área (m <sup>2</sup> /g)
V1Mo2A-C	138
V1Mo3A-C	157
V1Mo4A-C	148
V1Mo3S-C	39
V1Mo2A-N	161
V1Mo3A-N	157
V1Mo3S-N	46
V1Mo3A-O	81

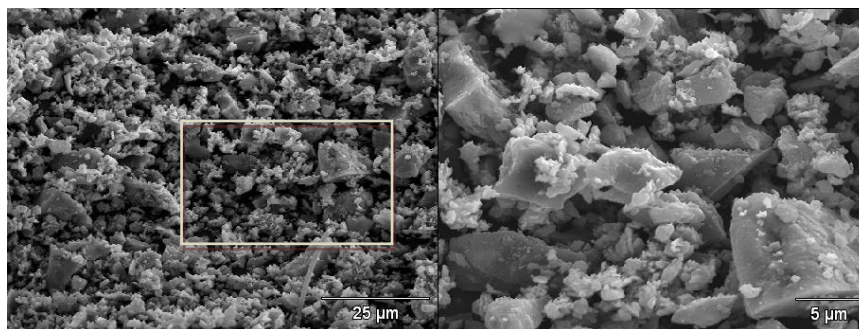
Esta propiedad se encuentra íntimamente ligada con la morfología y la cristalinidad de los sólidos, ya que mientras más ordenadas se encuentren la disposición de las moléculas en el catalizador entonces este será más cristalino con una porosidad no significativa y por ende poseerá menor área, en contraste con los catalizadores con configuración amorfa en donde estos presentan espacios y agujeros en la estructura que permiten que posean una mayor superficie; en este aspecto se puede apreciar en la Tabla N°18 que de manera particular para el carburo V1Mo3S-C y el nitruro V1Mo3S-N corresponden con áreas superficiales menores en comparación al resto de las muestras de esto se puede inferir que dichos sólidos pudiesen tener una morfología mayoritariamente cristalina. Así mismo cabe destacar que el agua producida durante la reacción, de carburación o nitruración, según sea el caso, debe ser evacuada del medio de reacción para disminuir su contacto con el carburo en formación y evitar la posible sinterización del mismo, la cual puede ocasionar una reducción en el área específica, por lo que se puede inferir la presencia de una cierta cantidad de humedad en los sólidos mencionados. De igual manera se puede observar que al variar la relación entre los metales presentes en el sólido el área no varía significativamente ya que esta depende principalmente del tipo de fase (amorfa o cristalina) y del soporte empleado. Al variar la fase se logra apreciar que entre carburos y nitruros no

existen diferencias significativas, pero en cuanto a los óxidos el área superficial del sólido es menor esto se debe al tamaño de las moléculas y la forma de los cristales formados facilitando la obstrucción de los poros presentes en la alúmina.

### - Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Con el objetivo de determinar las características texturales de los catalizadores bimetalicos se empleó Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) a varios de los sólidos sintetizados, adicionalmente se realizó un análisis de Espectroscopia de Dispersión de Electrones (EDX), que permite obtener las cantidades de los elementos en determinadas zonas.

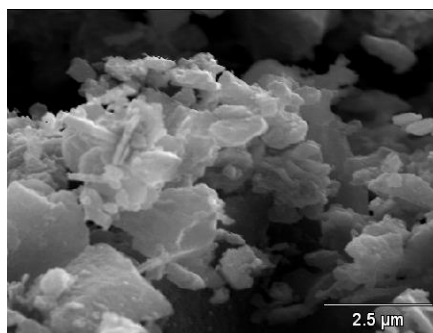
En la Figura 27 se muestra la imagen obtenida para el catalizador V1Mo2A-C en la cual se puede observar un barrido completo de la superficie del catalizador en estudio,



**Figura N° 27.-** Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo2A-C a una magnificación de 500 con su amplificación de zona a 1500

En la Figura 27 se logra apreciar la presencia de áreas cristalinas definidas y a su vez rodeados de grandes conglomerados de zonas amorfas mezcladas por toda el área de la muestra. En cuanto a las zonas cristalinas se puede apreciar en la magnificación a 1500 que no presentan simetría así como tampoco aristas definidas. En la Figura 28 se muestra la imagen del catalizador V1Mo2A-C a una magnificación de 5000.

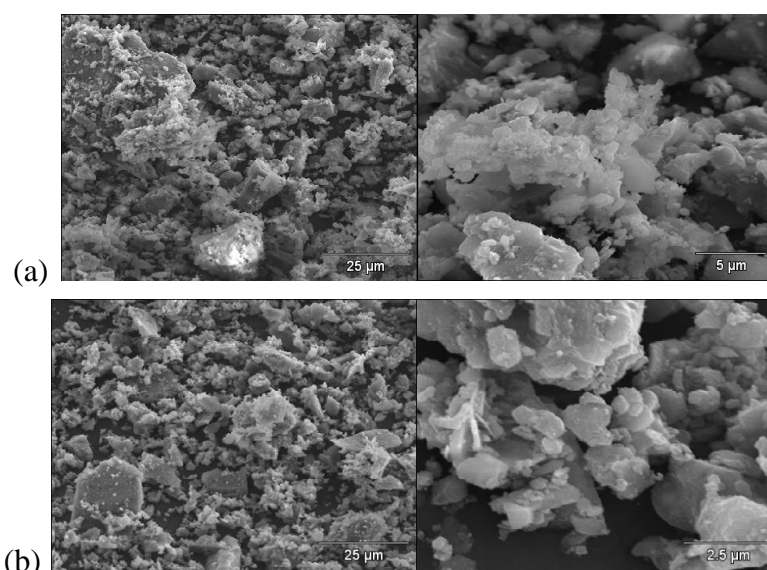




**Figura N° 28.**- Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo2A-C a una magnificación de 5000

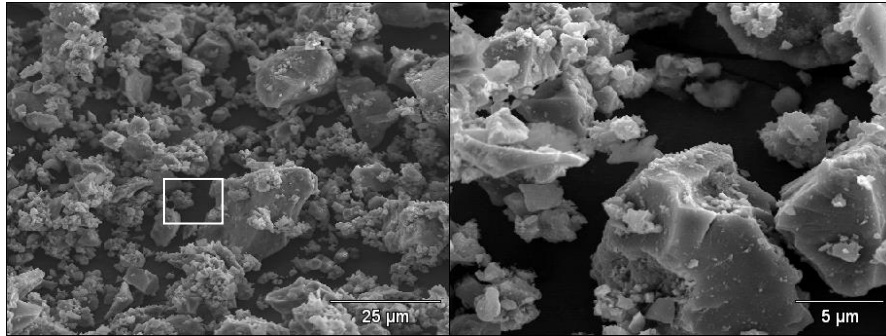
En la magnificación a 5000 se logra apreciar un conglomerado de estructuras amorfas de diversos tamaños. En el análisis EDX se pudo apreciar que los cristales están compuestos mayoritariamente por óxido de aluminio con diferentes porcentajes de molibdeno y vanadio en una relación promedio de Mo/V igual a 2, la cual fue la establecida teóricamente para este catalizador.

En la Figura 29 se presentan la microscopia para los carburos soportados sobre alúmina, en todos los sólidos se presentan morfologías amorfas predominando cristales en forma en “hojuelas”. En lo referente a las relaciones metálicas, estas son heterogéneas en todas las zonas estudiadas, predominando la presencia de ambos metales, lo que corrobora los resultados de DRX en donde se observaron señales no reportadas anteriormente y que pudiesen ser asignadas a fases mixtas.



**Figura N° 29.**- Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo3A-C (a) y del sólido V1Mo4 (b) a una magnificación de 500 con su amplificación de zona a 5000

En la Figura 30 se muestra la imagen obtenida para el catalizador V1Mo3S-C en la cual se puede observar un barrido completo de la superficie del catalizador en estudio a una magnificación de 1500 y 5000.



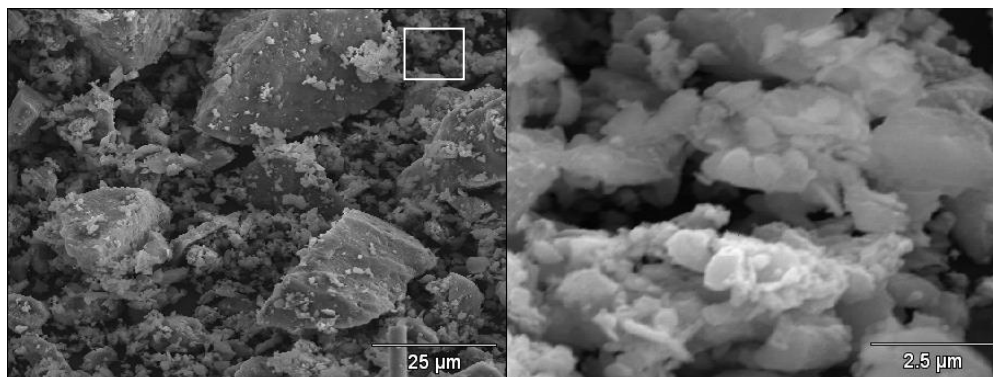
**Figura N° 30.-** Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo3S-C a una magnificación de 500 con su amplificación de zona a 2000

En este sólido predominan los conglomerados de zonas amorfas sobre las cristalinas, ya que se logran apreciar pocos cristales bien definidos. En la magnificación de 5000 se logra apreciar cristales sin aristas definidas con partículas amorfas sobre las caras de los mismos en comparación a las zonas cristalinas lo que concuerda con el valor de baja área específica reportado en el postulado anterior.

En el análisis de EDX se pudo determinar que las estructuras cristalinas son predominantes en silicio en ciertas partes de los cristales existe una pequeña cantidad de fases bimetálicas llegando a tener una relación Mo:V de 3:1 cumpliendo la proporción deseada entre ambos metales para este sólido, en otros cristales no se logra evidenciar la presencia de molibdeno en dicha estructura, por lo que se infiere que en algunos cristales existen únicamente fases monometálicas de vanadio. En cuantos a las áreas amorfas se logra apreciar que se encuentra gran cantidad de molibdeno y vanadio por lo que se puede inferir que hay mezclas de fases bimetálicas y monometálicas

En la Figura 31 se muestra la imagen obtenida para el catalizador V1Mo2A-N en la cual se puede observar un barrido completo de la superficie del catalizador en estudio a una magnificación de 1500 y 5000, para este sólido se puede apreciar varios cristales grandes con características rugosas y que no se encuentran bien definidos con conglomerados de zonas amorfas alrededor de ellos, durante el

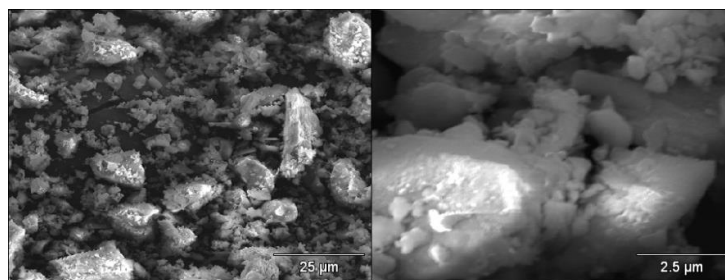
barrido total de la muestra se pudo apreciar que las zonas amorfas predominan sobre las cristalinas, lo que puede evidenciar una alta área superficial en el sólido en estudio. Se puede observar en la magnificación a 5000 el conglomerado amorfo de diversas formas y tamaños.



**Figura N° 31.-** Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo2A-N a una magnificación de 500 con su amplificación de zona a 5000

En el análisis EDX se logró apreciar que los cristales están compuestos mayoritariamente por el soporte de alúmina, también se logra observar tanto molibdeno como vanadio pero poca cantidad cumpliendo una relación entre los metales de 6:1 y 2:1 respectivamente; en cuanto a las zonas amorfas se puede apreciar que se encuentra molibdeno y vanadio en una mayor proporción en comparación a los puntos anteriores y en una relación entre ambos de 2:1 que es aproximadamente la incorporada en el catalizador, por lo que se puede decir que el vanadio y el molibdeno predominan principalmente en las zonas amorfas del catalizador, lo que evidencia la no identificación de señales intensas para valores de  $2\theta$  inferior a los  $90^\circ$  correspondientes a fases de nitruros.

En la Figura 32 se muestra la imagen obtenida para el catalizador V1Mo3A-N en la cual se puede observar un barrido completo de la superficie del catalizador en estudio a una magnificación de 1500 y 5000.

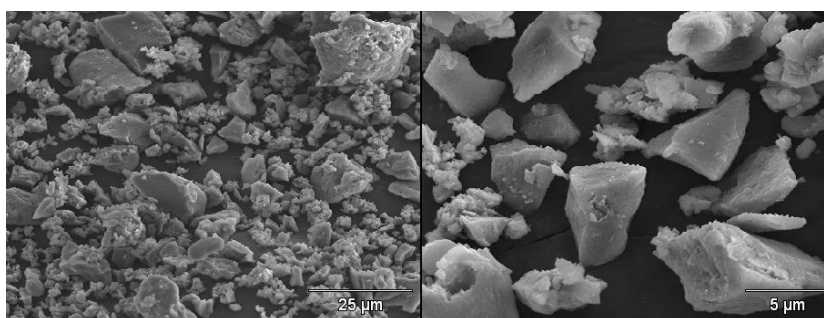


**Figura N° 32.-** Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo3A-N a una magnificación de 500 con su amplificación de zona a 5000

En Figura 32 se puede apreciar que para el nitruro V1Mo3A-N se encuentran partículas de tamaño reducido con grandes áreas de estructuras amorfas y de sólidos en forma de “hojuelas” de tamaño pequeño sin cristales bien definidos a lo largo del barrido del sólido.

En el análisis EDX se puede apreciar que para ambas zonas (cristalina y amorfa) se encuentran presentes los dos metales en una relación aproximada de 4:1, se tiene que para una zona predomina en una gran proporción la alúmina lo que corresponde con el soporte; en cuanto a las zonas más amorfas se puede apreciar que existe mayor cantidad de los metales por lo que se puede decir que en estas se concentra en mayor cantidad tanto el vanadio como el molibdeno.

En la Figura 33 se muestra la imagen obtenida para el catalizador V1Mo3S-N en la cual se puede observar un barrido completo de la superficie del catalizador en estudio a una magnificación de 1500 y 5000.



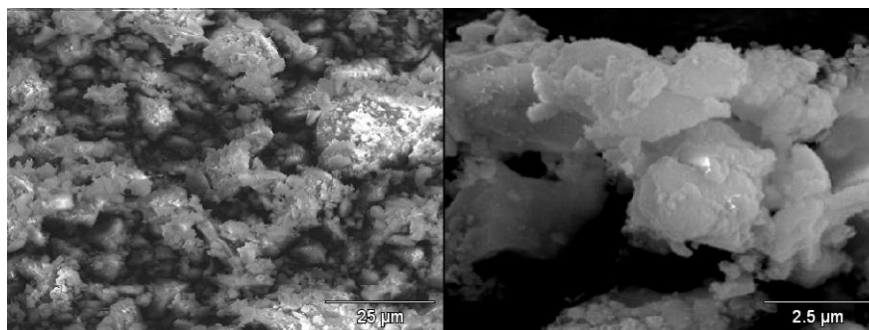
**Figura N° 33.-** Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo3S-N a una magnificación de 500 con su amplificación de zona a 2000

En contraparte con los catalizadores estudiados anteriormente en el nitruro V1Mo3S-N se puede apreciar que las zonas cristalinas predominan sobre las zonas amorfas con cristales de diversas formas y tamaños, además se logra

observar alrededor de algunos cristales zonas de conglomerados de estructuras amorfas pero en poca cantidad, esto concuerda con el valor bajo de área específica reportado.

En el análisis EDX se puede apreciar que en las estructuras cristalinas solo poseen en su estructura vanadio en una proporción considerable en comparación con el molibdeno, pero mayoritariamente presentan sílica por lo que se puede decir que en este sólido el vanadio es mas a fin con las estructuras cristalinas presentes; en cuanto a las estructuras amorfas estudiadas que se encuentran en el sólido se puede apreciar que poseen los dos metales en su composición con una gran cantidad de molibdeno especialmente el cual se encuentra en una relación de 5,3:1 con el vanadio por lo que se puede decir que los metales especialmente el molibdeno se encuentra aglomerado en las zonas amorfas del sólido.

En la Figura 34 se muestra la imagen obtenida para el catalizador V1Mo3A-O en la cual se puede observar un barrido completo de la superficie del catalizador en estudio a una magnificación de 1500 y 5000.



**Figura N° 34.-** Imagen obtenida mediante MEB del sólido V1Mo3A-O a una magnificación de 500 con su amplificación de zona a 5000

En la Figura 34 se puede apreciar que prácticamente no existen zonas cristalinas en el sólido si no que predominan totalmente las áreas amorfas en forma de hojuelas dispersas de diversos tamaños y formas. En el análisis EDX se pudo apreciar que se tiene una alta proporción de alúmina en su composición y una cantidad moderada de vanadio y molibdeno, por lo que se puede inferir que los metales están dispersos a lo largo de toda la superficie del sólido ya que la relación aproximada entre ellos es de 2:1.

Por tanto se puede decir que la menor cristalinidad que presentan la mayoría de los sólidos con la presencia de grandes conglomerados de estructuras amorfas de diferentes tamaños y formas explica los valores reportados anteriormente del área específica ya que los sólidos a medida de que son más amorfos presentan entonces mayor área. A su vez se pudo corroborar las diferentes relaciones en que se encuentran el vanadio y el molibdeno dentro de los sólidos estudiados, los cuales se reportan en el apéndice E de los anexos.

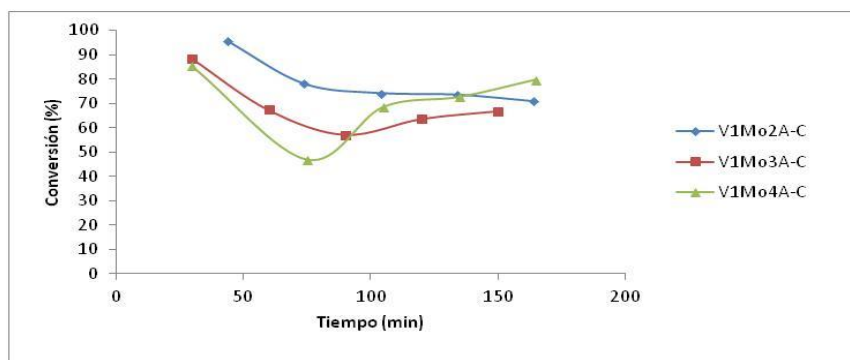
### Medición de la actividad catalítica en las reacciones de hidrotratamiento

Con la finalidad de estudiar el comportamiento catalítico de los catalizadores sintetizados se realizaron las reacciones de HDS de tiofeno, HDN de piridina y HYD de tolueno a una solución de 50 ml 400 ppm N (Piridina); 1,4% S (Tiofeno); 40% aromáticos (Tolueno) de manera competitiva a una temperatura de 350°C y una presión de 9,7 atm. Para un mejor entendimiento de los análisis de esta sección se divide la actividad catalítica por reacciones.

Para la reacción de HDS de tiofeno se realizará el análisis en 3 secciones explicadas detalladamente.

#### - Comparación de diversas relaciones empleadas

En la Figura 35 se muestra la variación de la conversión de tiofeno con respecto al tiempo en la reacción de HDS para los carburos soportados sobre alúmina sintetizados, esto con el fin de comparar las diversas relaciones empleadas en este estudio (1:2, 1:3, 1:4).

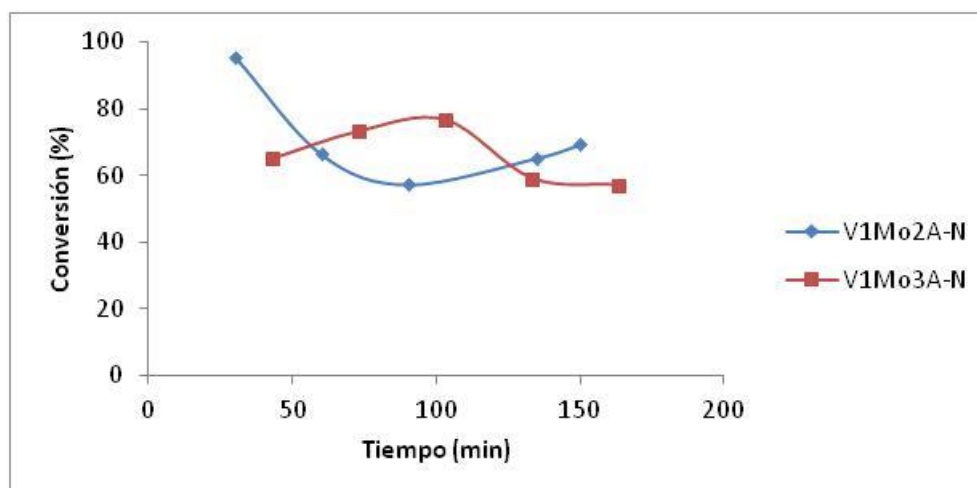


**Figura N° 35.-** Variación de la conversión con respecto al tiempo para la reacción de HDS de tiofeno de las diferentes relaciones de los carburos soportados sobre alúmina

Se puede apreciar en la Figura 35 que para los carburos soportados sobre alúmina la variación de la conversión con el tiempo presenta una tendencia similar para los tres sólidos en estudio en particular todas presentan un pico de conversión a los 30 minutos en donde las posibles fases formadas están totalmente activadas y luego baja la conversión con respecto a este tope ya que estas empiezan a desactivarse.

De manera particular se puede apreciar en la Figura N°35 que para el sólido V1Mo2A-C al comienzo de la reacción presenta una conversión 95,4% y luego y luego esta presenta un decrecimiento con respecto al tiempo en todo momento llegando a ser de 70,8% a los 164 minutos, por lo que se infiere que las fases presentes se desactivan a medida que transcurre la reacción. En cuanto al sólido V1Mo3A-C se puede apreciar que la conversión decrece a lo largo del tiempo desde un valor de 88,5% hasta 57,1% a los 90 minutos de reacción en donde se presenta un punto de inflexión y la conversión empieza a crecer, lo mismo ocurre con el sólido V1Mo4A-C en donde la inflexión en este caso se presenta al minuto 75 con una conversión mínima de 46,8%. En los análisis realizados a estos sólidos se pudo apreciar una morfología, valores de área y patrones de DRX similares no pudiendo ser atribuidas la diferencia de actividad a la presencia de fases diferentes en cada una de ellas, sin embargo es importante destacar que para el sólido con menor cantidad de vanadio (V1Mo4A-C) es mucho más pronunciada, lo que indicaría que la cantidad de una de las fases es menor en este catalizador, otra razón que explicaría este comportamiento es la posibilidad de una sulfuración por parte de los compuestos a reaccionar (tiofeno). Adicionalmente este sólido tiene una mayor conversión luego de 150 min de reacción, lo que podría ser explicado en términos de una mayor cantidad de molibdeno debido a que se ha reportado una elevada actividad hacia la reacción de HDS para el  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

En la Figura 36 se muestra la variación de la conversión de tiofeno con respecto al tiempo en la reacción de HDS para los nitruros soportados sobre alúmina sintetizados.



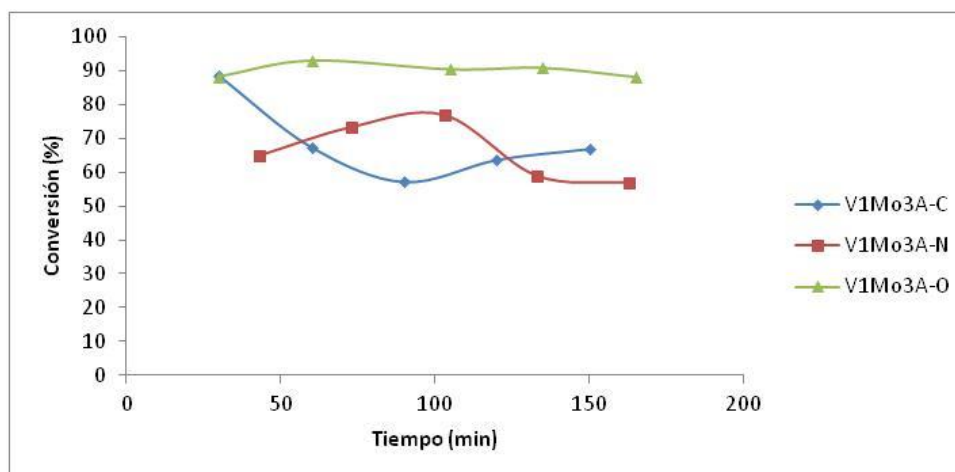
**Figura N° 36.-** Variación de la conversión con respecto al tiempo para la reacción de HDS de tiofeno de las diferentes relaciones de los nitruros soportados sobre alúmina

En la Figura 36 se puede apreciar que para los nitruros soportados sobre alúmina la tendencia de la variación de la conversión con respecto del tiempo es opuesta en ambos sólidos ya que en particular para el V1Mo2A-N presenta la tendencia observada en los carburos soportados sobre alúmina discutidos en el postulado anterior, en donde la conversión presenta un valor máximo 95,6% a los 30 minutos de reacción luego la conversión disminuye mientras las fases se desactivan llegando a un valor mínimo de 57,3% a los 90 minutos de reacción en donde se encuentra un punto de inflexión en lo que se presume se desactivan las fases menos estables y prevalecen aquellas con menor conversión pero de mayor resistencia al envenenamiento. En cuanto al sólido V1Mo3A-N se presenta un comportamiento opuesto al nitruro V1Mo2A-N ya que al principio de la reacción la variación de la conversión respecto del tiempo presenta una tendencia creciente hasta llegar a un máximo de 76,9% a los 103 minutos de reacción, se presume que ocurre totalmente lo contrario que el sólido anterior donde se activan las fases al principio de la reacción y luego del punto de inflexión se desactivan, esto se podría deber a la presencia en la superficie de fases poco activas. En los análisis realizados a estos sólidos se pudo apreciar una morfología similar y valores de área parecidos, los resultados obtenidos deben ser debido a la relación V:Mo.



### - Comparación entre las diversas fases formadas

En la Figura 37 se muestra la variación de la conversión de tiofeno con respecto al tiempo en la reacción de HDS para los nitruros soportados sobre alúmina sintetizados.



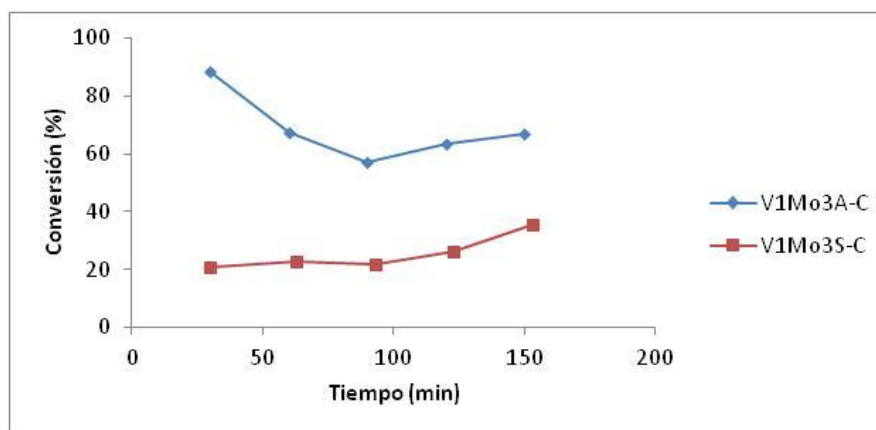
**Figura N° 37.-** Variación de la conversión con respecto al tiempo para la reacción de HDS de tiofeno de fases formadas soportadas sobre alúmina

En la Figura 37 se aprecia la variación de la conversión con respecto del tiempo de las diferentes fases formadas (carburo, nitruro y óxido) a una relación vanadio:molibdeno de 1:3 en esta se logra apreciar que en particular para el sólido V1Mo3A-O presenta una conversión prácticamente constante de alrededor de 90% siendo esta superior a la de los sólidos V1Mo3A-C y V1Mo3A-N, esto se atribuye a que los óxidos son compuestos más estables pero también presentan una mayor facilidad para sulfurar y resistencia al envenenamiento por parte de las fases formadas.

Por tanto se puede decir que el óxido es más favorable para realizar la reacción de HDS de tiofeno ya que a pesar de tener menor área y mayor cristalinidad que el carburo y nitruro estudiado tiende a formar fases con mayor facilidad de convertirse en “fases activas” a HDS y por ende presentan un mejor rendimiento a lo largo de las 3 horas de reacción.

### - Comparación entre los diversos soportes empleados

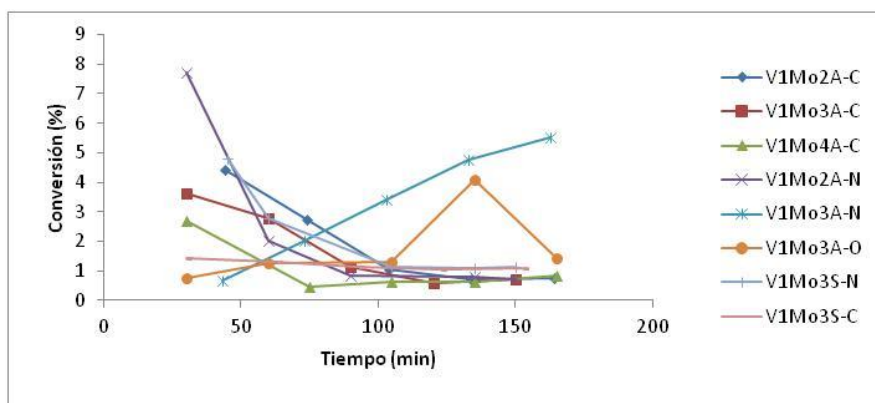
En la Figura 38 se muestra la variación de la conversión de tiofeno con respecto al tiempo en la reacción de HDS para los carburos de relación 1:3 soportados sobre alúmina y sílica sintetizados, esto con el fin de comparar el efecto de emplear diversos soportes en la reacción en estudio.



**Figura N° 38.**- Variación de la conversión con respecto al tiempo para la reacción de HDS de tiofeno de los carburos de relación 1:3 soportados sobre alúmina y sílica

Como se puede apreciar en la Figura 38, la actividad catalítica del sólido V1Mo3A-C presenta el comportamiento usual descrito anteriormente, en cuanto al sólido V1Mo3S-C se puede apreciar que la conversión es uniforme con un leve crecimiento de la conversión al minuto 123 con un valor de 26,0 % hasta llegar a un máximo de 35,4% a los 165 minutos de reacción. Se observa por tanto un mejor rendimiento en el sólido soportado sobre alúmina ya que el área superficial es significativamente mayor ( $156 \text{ m}^2/\text{g}$ ) con respecto al sólido soportado sobre sílica ( $39 \text{ m}^2/\text{g}$ ); En este caso, el área superficial influye de manera significativa en la actividad catalítica ya que al haber mayor espacio para disposición de sitios activos sobre la superficie de un catalizador aumenta el número de estos y ende por existe una mayor conversión.

Para la reacción de HYD de tolueno, el comportamiento de conversión en función del tiempo se presenta en la Figura 39.



**Figura N° 39.-** Variación de la conversión con respecto al tiempo para la reacción de HYD de tolueno de los catalizadores estudiados

En la Figura 39 se puede apreciar que la totalidad de los sólidos sintetizados no supera el 10%, esta baja conversión se puede atribuir a que las fases presentes en los sólidos poseen una baja capacidad hidrogenante, esto igualmente influye en la reacción de hidrogenación (HDN), ya que los mecanismos de reacción propuestos para la remoción de nitrógeno poseen en un primer paso la hidrogenación del anillo nitrogenado y luego la ruptura de los enlaces C-N, por tanto la baja conversión que se presenta en HYD nos indica una baja capacidad hidrogenante que causa que los catalizadores no remuevan nitrógeno y por ende no presentar hidrogenación.

Este resultado indica que el mecanismo de reacción para la HDS de tiofeno sería vía hidrogenólisis del enlace C-S con la posterior hidrogenación del butadieno que implica menos fuerza hidrogenante por parte de las fases activas presentes en el sólido.

### *CAPÍTULO VII.- Conclusiones*

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Se obtuvieron los precursores de molibdeno-vanadio a partir de las sales de los compuestos (heptamolibdato de amonio y metavanadato de amonio) y la hexametilentetramina, a través de la formación de un complejo con los metales y el HMTA comportándose de manera de ligando bidentado.
- El método de reacción a temperatura programada (RTP) es efectivo para sintetizar carburos y nitruros de molibdeno-vanadio, obteniendo una mezcla de fases dispersas en el soporte.
- Se reportó una alta conversión para la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, baja conversión hacia la reacción de hidrogenación (HYD) de tolueno y no presentó conversión hacia la hidrodesnitrogenación de piridina (HDN), esto indica un alto poder hidrogenolizante de los catalizadores en comparación con el hidrogenante.

### *CAPÍTULO VIII.- Recomendaciones*

Con la finalidad de mejorar futuras investigaciones en la cuales se utilice el presente trabajo investigativo como antecedente, tanto en la metodología de síntesis como en la caracterización de los sólidos obtenidos se plantean las siguientes observaciones:

- Realizar un estudio complementario de caracterización de los sólidos sintetizados (precursores, carburos y nitruros) a fin de identificar efectivamente la fase obtenida en cada uno de ellos, se recomienda realizar una técnica de XPS, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y microscopia electrónica de transmisión.
- Realizar el análisis cinético de las reacciones catalíticas con la finalidad de determinar el mecanismo de reacción para las fases formadas en los sólidos.

### *CAPÍTULO IX.- Referencias bibliográficas*

- Afanasiev, Pavel. (2002). *New single rout to the molybdenum nitride Mo<sub>2</sub>N*. Inorganic Chemistry. 47, 5317-5319.
- Ahuja I.S, Singht R., Yadava 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.
- Blake, M. R., Eyre, M., Moyes, R. B., Wells, P. B. Bulletin des Sociétés Chimiques Belges 90 (1981) 1293.
- BP Statistical Review of World Energy (Consultada en mayo de 2013).
- 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.
- 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.
- Choi, Jeong G. (1999) *Ammonia Decomposition over Vanadium Carbide Catalysts*. Journal of Catalysis, 182, 104-116.
- Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003. “Concepts of modern catalysis and kinetics”.
- Chouzier, S., Afanasiev, P, Vrinat, M. Cseri, T. Roy-Auberger M. (2006). *One setp Synthesis of Dispersed Bimetallic Carbides and Nitrides from Transition Metals Hexamethylenetetramine Complexes*. J. Solid State Chem., 179, 3314-3323.
- Coccheto, J. F., Satterfield, C. N. Industrial and Engineering Chemistry Research 20 (1981) 49.

- 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.
- Dufresne, P., Bigeard, P. H., Billon, A. *Catalysis Today* 1 (1987) 67.
- Energy Information Administration (EIA), *International Energy Annual*.
- Franck, J. P., Marquis, J. C., Derrien, M. C. R. *Hebdomadae Scances Acad Sci, Ser C*. 284 (1977) 97.
- 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.
- Gary, J. H.; Handwerk, G. “Petroleum Refining, Technology and Economics”. Marcel Dekker, Inc., 4ta edición, New York 2001.
- Grange, P., Vanhaeren, X. (1997). *Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges*. *Catalysis Today*, 36, 375-391.
- Hargreaves, A. E., Ross, J. R. H. *Journal of Catalysis* 56 (1979) 363.
- Ho, T. C. (2004). *Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis*. *Catalysis Today*, 98, 3–18.
- Kapoor, R. y Oyama, S. (1995) *Synthesis of Vanadium Carbide by Temperature Programmed Reaction*. *Journal of Solid State Chemistry*, 120, 320-326.
- Krawiec, P. Narayan, R., Kockrick, E., Geiger, D. y Kaskel, S. (2008) *High surface area V-Mo-N materials synthesized from amine intercalated foams*. *Solid State Chemistry* 181, 935-942.

- Lippolis, L. (2011) Tesis Doctoral: *Síntesis sonoquímica de sulfuros bimetálicos para ser empleadas como Catalizadores de Hidrotratamiento*. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- McCarthy, K. F., Schrader, G. L. *Journal of Catalysis* 103 (1987) 261.
- Moreau, C., Durand, R., Zmimita, N., Geneste, P. *Journal of Catalysis* 112 (1988) 411.
- Moreau, C., Geneste, P. (1990), en: Moffat, J. B. (Ed) *Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis*, Van Nostrand Reinhold, Catalysis Series, 256.
- Neurock, M., Libanati, C., Klein, M. T. *AIChE Symposium Series* 85 (1989) 7.
- Owens, P. J., Amberg, C. H. *Advances in Chemistry, Series* 33 (1961) 181.
- Oyama, S., Yu, C., Ramanathan, S. (1999) *Transition Metal Bimetallic Oxycarbides Synthesis, Characterization, and Activity Studies*. *Journal of Catalysis*, 184, 535-549.
- Petróleos de Venezuela, S.A. <http://www.pdvsa.com> (Consultada abril de 2013).
- Pierson Hugh (1996). *Handbook of refractory Carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications*. New Jersey: Noyes Publications. 340.
- 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., Yu, C. y Oyama, S. (1998) *New Catalysts for Hydroprocessing: Bimetallic Oxynitrides, Part II*. Reactivity Studies. Journal of Catalysis, 173, 10-16.
- Ramanathan, S. and Oyama, S. T. “*New Catalysts for Hydroprocessing: Transition metal Carbides and Nitrides*”, J.Phys.Chem (1995), 99.
- Reddy, E. y Varma, R. (2004) Preparation, characterization, and activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. Journal of Catalysis, 221, 93-101.
- 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.
- Rong, C., Qin, X. Journal of Molecular Catalysis 64 (1991) 321.
- Ruetze, F., Ludena, E. V. Journal of Catalysis 67 (1981) 266.
- Sapre, A. V., Gates, B. C. Industrial and Engineering Chemistry, Process Research and Development 20 (1981) 68.
- Schulz, H., Schon, M., Rahman, N. M. (1986), *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 27 “Catalytic Hydrogenation, a Modern Approach”*, Cerveny L (ed) Elsevier, Ansterdanm, 204.
- Shabtai J., Nag, N. K., Massoth, F. E. (1987) 10th North American Meeting of the Catalysis Society. San Diego.
- Shafi, R., Hutchings, G. J. (2000). *Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview*. Catalysis Today, 59, 423–442.
- Shih, S. R., Katzer, J.R., Kwart, H., Stiles, A.B. A.C.S. Division of Petroleum Chemistry, Preprints 22 (1977) 919.
- Singer, J.M. (1997) WEC Venezuela 1997- Evaluación de Pozos. Caracas. Capítulo 1.

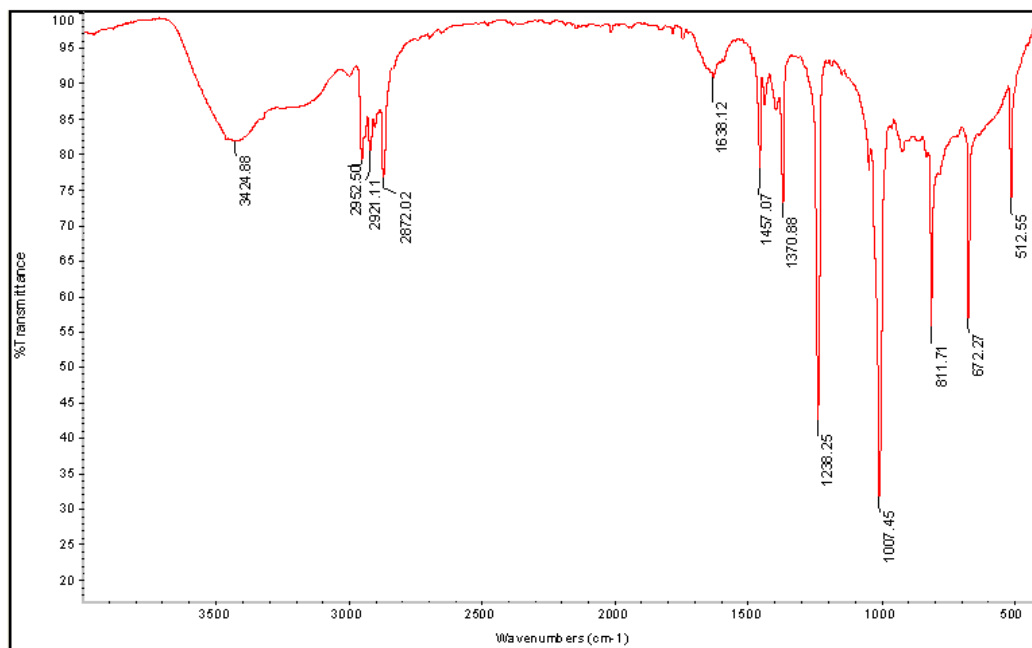
- Skoog, D; Holler, F; Nieman, T; “Principios de análisis instrumental”. Mc Graw Hill, Quinta edición, España, 2001.
- Song, C. (2003). *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. *Catalysis Today*, 86, 211–263.
- Speight, J. G. (2004). *New approaches to hydroprocessing*. *Catalysis Today*, 98, 55–60.
- Speight, J. G., Ozum, B. (2002). *Petroleum Refining Processes*. Dekker, 439-484.
- Startsev, A. N. (1992), en: Guzzi L *et al.* (eds) *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 108.
- Stern, E. W. *Journal of Catalysis* 57 (1979) 390.
- Suarez, D. “Síntesis y caracterización de carburos y nitruros de vanadio-molibdeno obtenidos mediante reacción a temperatura programada a partir de polioxometalatos, soportados en alúmina y sílica”, Trabajo Especial de Grado UCV, Caracas 2009.
- *The Chemistry of transition metals carbides and nitrides*, Ted Oyama, Chapman & Hall, 1996.
- Topsøe, H., Clausen, B. S., Massoth, F.E. (1996) *Hydrotreating Catalysis*. Springer, Berlin.
- Uchytíl, J., Jakubicková, E., Krauss, M. *Journal of Catalysis* 64 (1980) 143.
- US Environmental Protection Agency (consultada en Junio de 2013).
- Volpe, L. y Boudart M. (1985). *Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area*. *J. Solid State Chem.*, 59, 332-347.

- [Worldenergyoutlook.org/2009.asp](http://Worldenergyoutlook.org/2009.asp) (consultada en junio de 2013).
- Yu, C. y Oyama S. (1994) Synthesis of New Bimetallic Transition Metal Oxynitrides V-Me-O-N (Me-Mo and W) by Temperature Programmed Reaction. *Journal of Solid State Chemistry*, 116, 205-207.
- Yu, C., Ramanathan S. y Oyama, S. (1998) *New Catalysts for Hydroprocessing: Bimetallic Oxynitrides  $M_I-M_{II}-O-N$  ( $M_I, M_{II} = Mo, W, V, Nb, Cr, Mn, Co$ ), Part I. Synthesis and Characterization. *Journal of Catalysis*, 173, 1-9.*

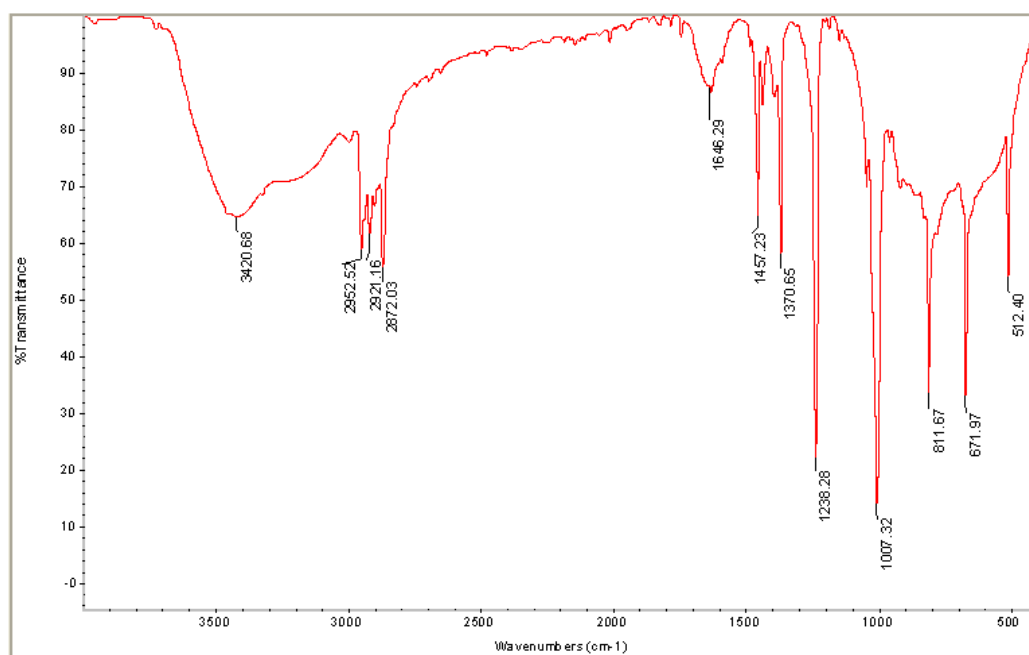
## CAPÍTULO X.- Anexos

**Apéndice A.-** Espectros infrarrojo (IR) de los precursores soportados sobre alúmina y sílica.

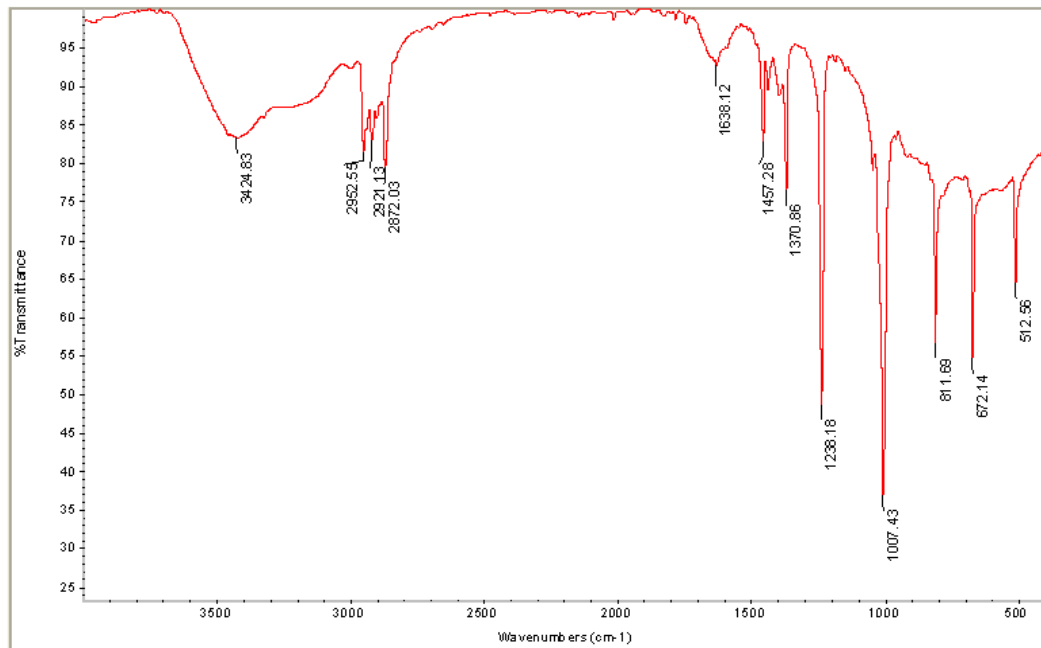
- Espectro infrarrojo del precursor V1Mo2A-P.



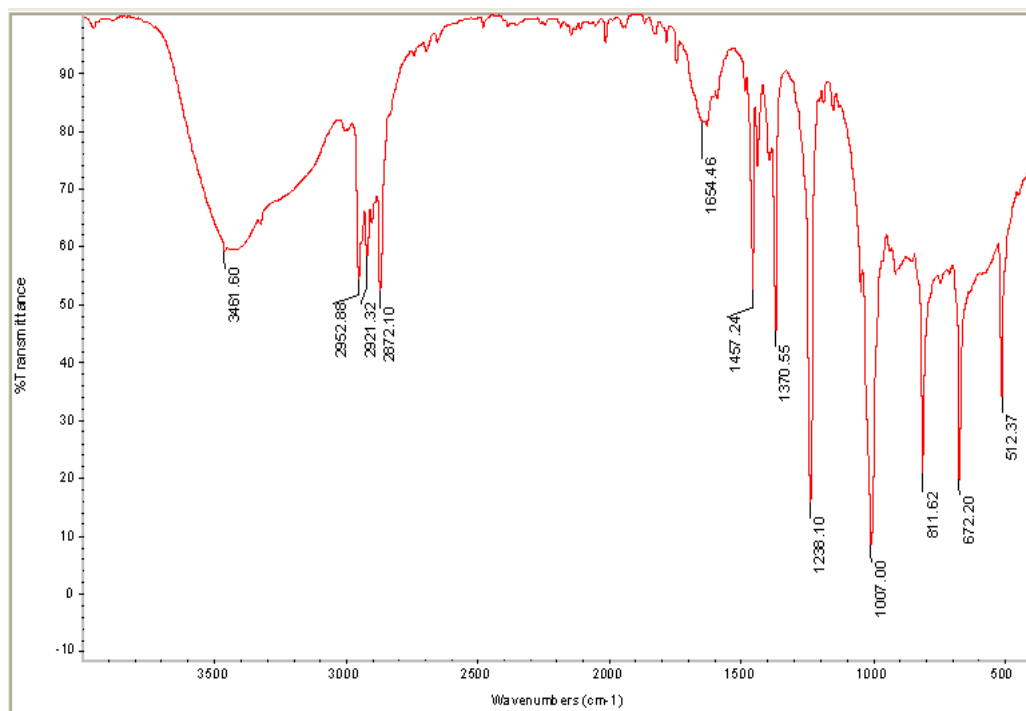
- Espectro infrarrojo del precursor V1Mo3A-P.



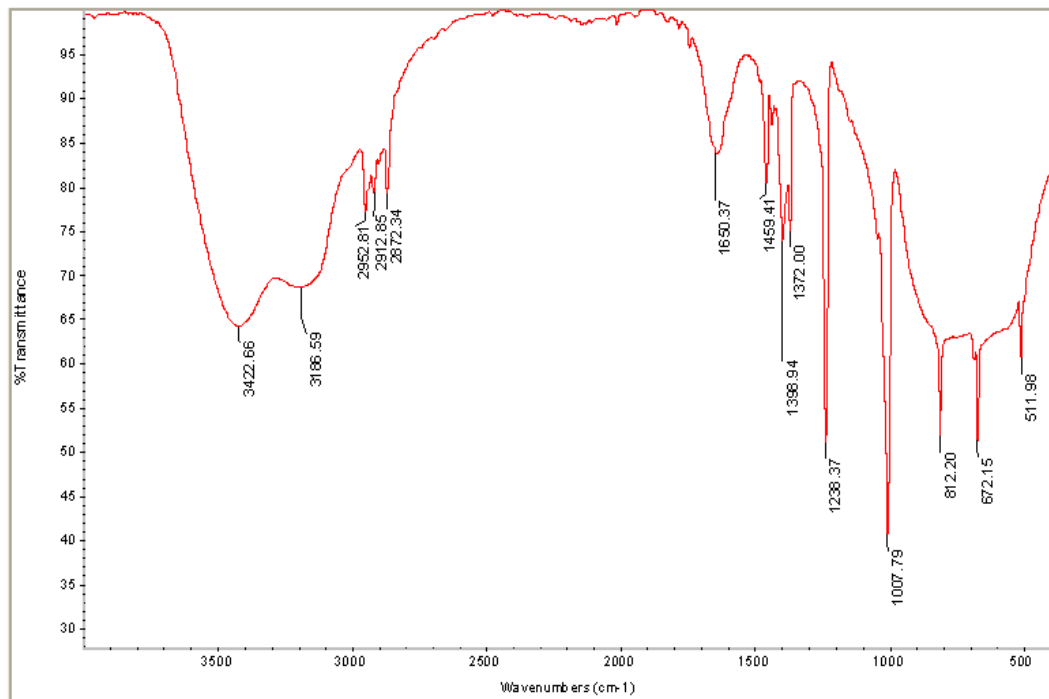
- Espectro infrarrojo del precursor V1Mo4A-P.



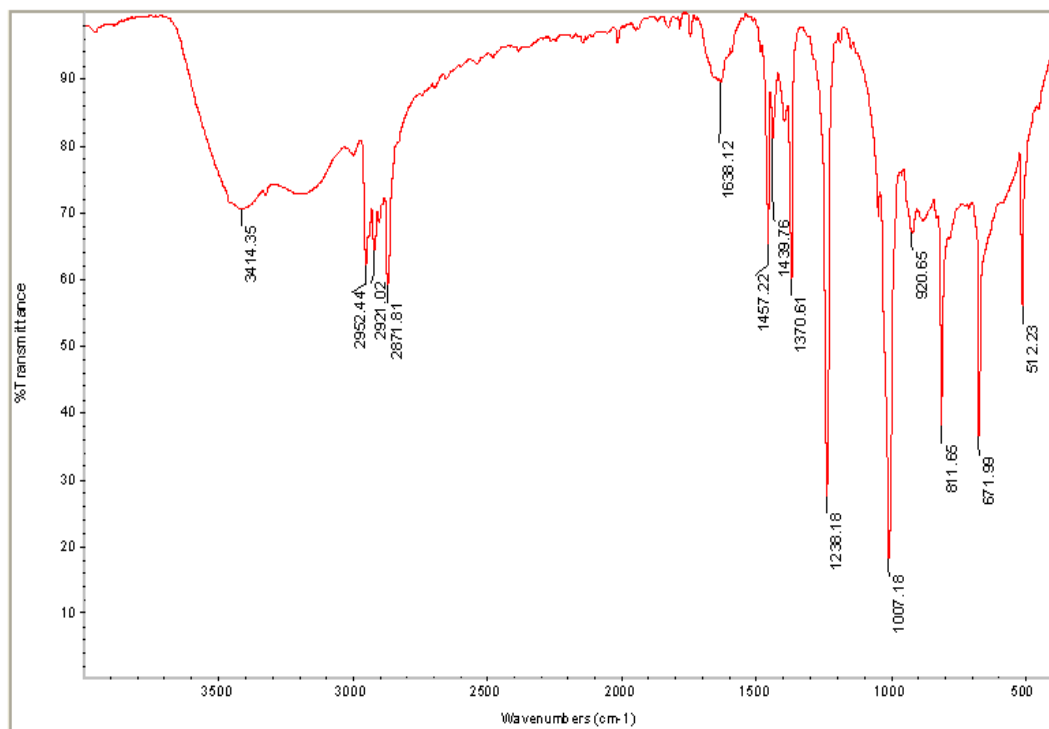
- Espectro infrarrojo del precursor MoA-P.



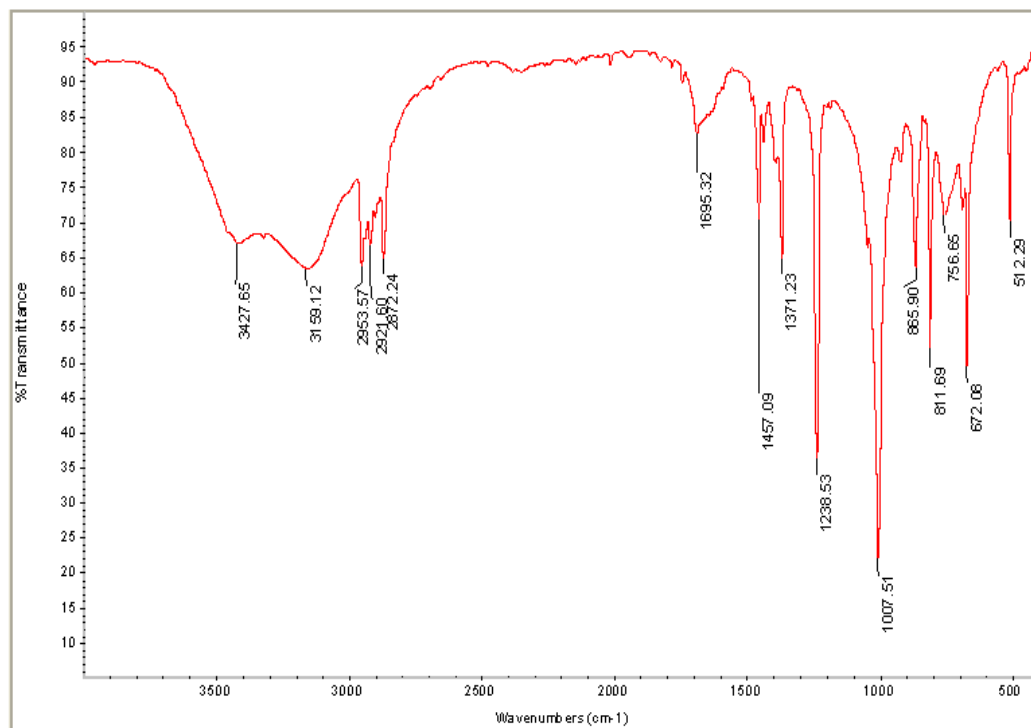
- Espectro infrarrojo del precursor VA-P.



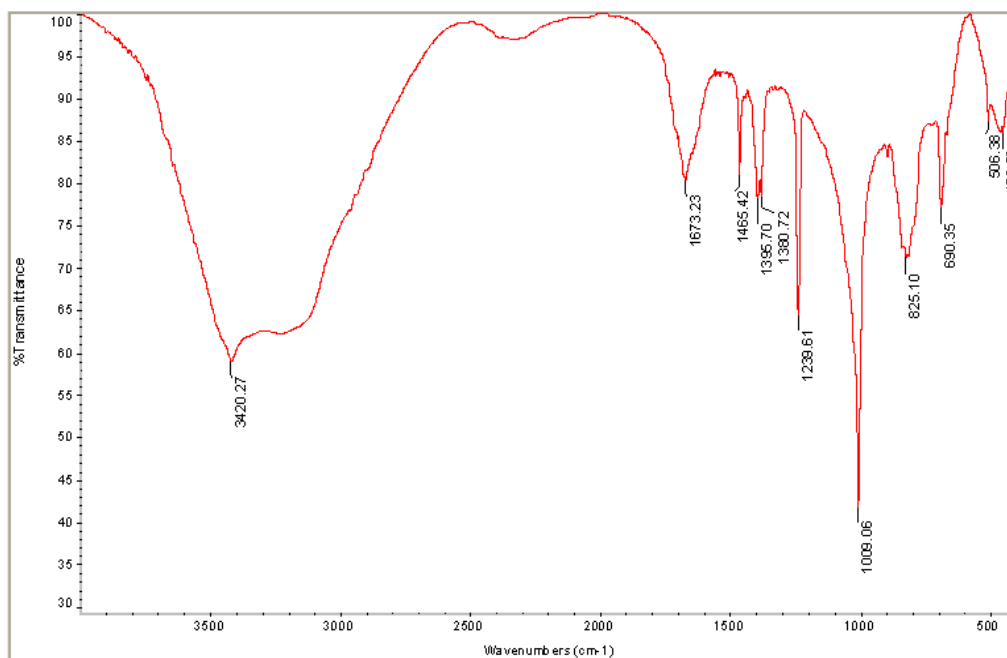
- Espectro infrarrojo del precursor V1Mo2S-P.



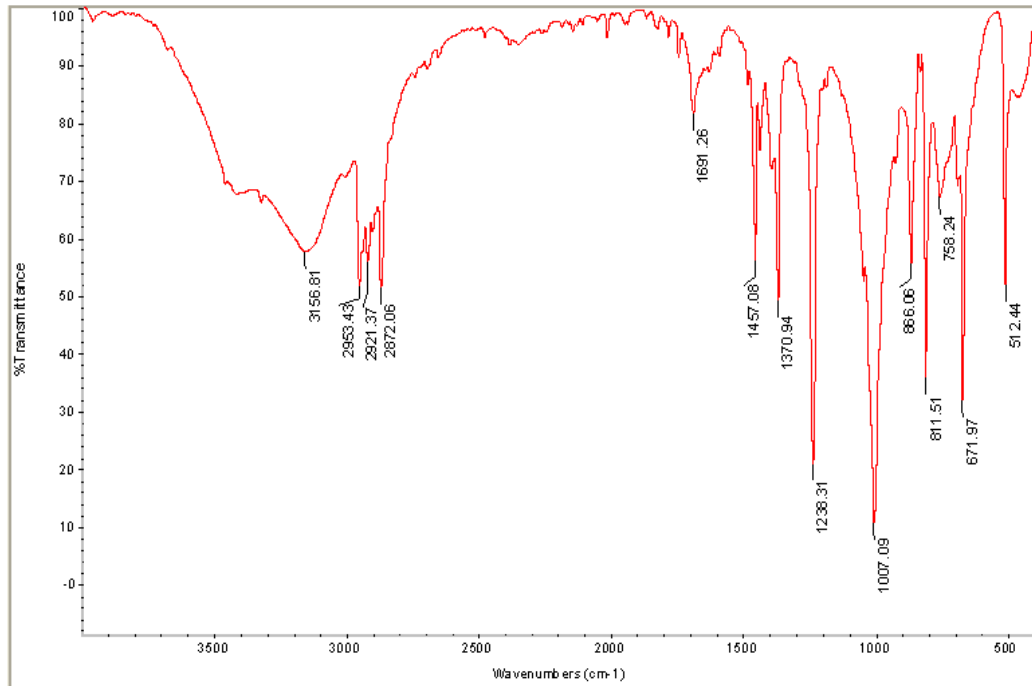
- Espectro infrarrojo del precursor V1Mo3S-P.



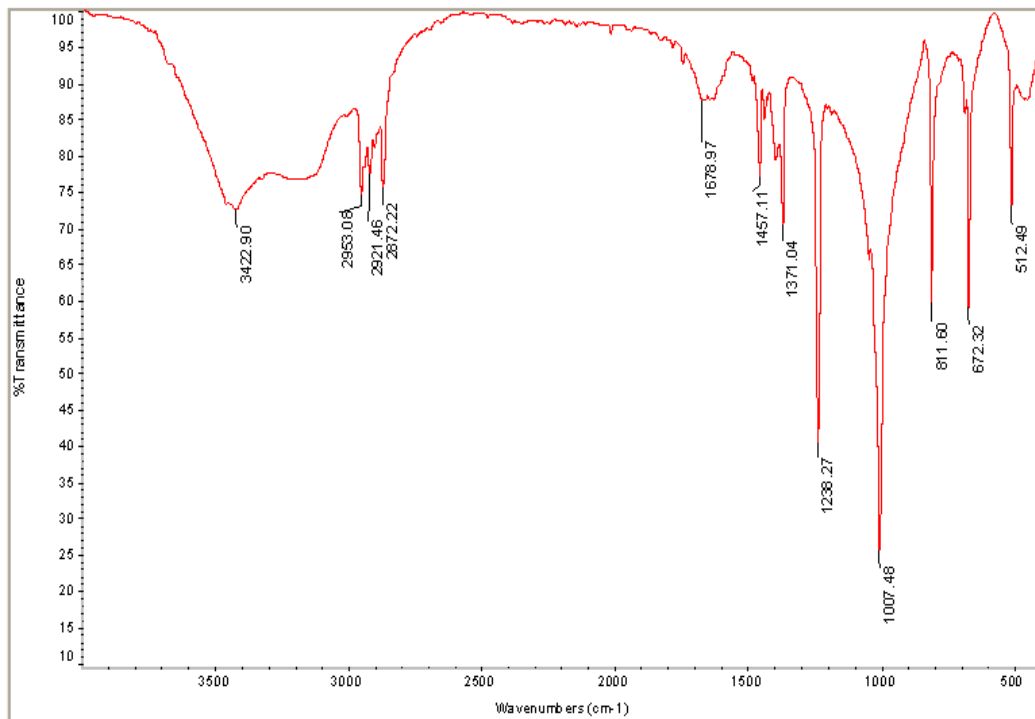
- Espectro infrarrojo del precursor V1Mo4S-P.



- Espectro infrarrojo del precursor MoS-P.



- Espectro infrarrojo del precursor VS-P.





**Apéndice B.-** Cálculos tipo de porcentajes teóricos de análisis químico elemental.

Cálculo tipo para la muestra V1Mo2A-N y V1Mo2A-C del porcentaje teórico de nitrógeno y carbono respectivamente contenido en la muestra.

Se saben los siguientes pesos:

$$Masa_{Al_2O_3} = 6,0373 \text{ g}$$

$$Masa_V = 0,3622 \text{ g}$$

$$Masa_{Mo} = 0,7317 \text{ g}$$

- Para el nitruro N-01

Se asume que todo el vanadio y el molibdeno se convirtieron en nitruro de vanadio (VN) y nitruro de molibdeno (Mo<sub>2</sub>N) respectivamente. Por lo que la masa de nitrógeno teórica se puede calcular de la siguiente manera.

$$Masa_N = \left( \frac{Masa_{Mo}}{2 * PA_{Mo}} + \frac{Masa_V}{PA_V} \right) * PA_N$$

Por tanto

$$Masa_N = \left( \frac{0,7317 \text{ g}}{2 * 95,94 \text{ g/mol}} + \frac{0,3622 \text{ g}}{50,94 \text{ g/mol}} \right) * 14 \text{ g/mol}$$

$$Masa_N = 0,153 \text{ g}$$

Luego de tener la masa de nitrógeno que se debió producir se puede calcular el porcentaje de nitrógeno teórico en base a la siguiente ecuación.

$$\%N_{teórico} = \left( \frac{Masa_N}{Masa_N + Masa_{Al_2O_3} + Masa_V + Masa_{Mo}} \right) * 100$$

Por tanto

$$\%N_{teórico} = \left( \frac{0,153 \text{ g}}{0,153 \text{ g} + 6,0373 \text{ g} + 0,3622 \text{ g} + 0,7317 \text{ g}} \right) * 100$$

$$\%N_{teórico} = 2,099 \%$$

- Para el carburo C-01

Se asume que todo el vanadio y el molibdeno se convirtieron en carburo de vanadio ( $V_8C_7$ ) y carburo de molibdeno ( $Mo_2C$ ) respectivamente. Por lo que la masa de carbono teórica se puede calcular de la siguiente manera.

$$Masa_c = \left( \frac{Masa_{Mo}}{2 * PA_{Mo}} + \frac{7 * Masa_v}{8 * PA_v} \right) * PA_c$$

Por tanto

$$Masa_c = \left( \frac{0,7317 g}{2 * 95,94 g/mol} + \frac{7 * 0,3622 g}{8 * 50,94 g/mol} \right) * 12 g/mol$$

$$Masa_c = 0,120 g$$

Luego de tener la masa de carbono que se debió producir se puede calcular el porcentaje de carbono teórico en base a la siguiente ecuación.

$$\%C_{teórico} = \left( \frac{Masa_c}{Masa_c + Masa_{Al_2O_3} + Masa_v + Masa_{Mo}} \right) * 100$$

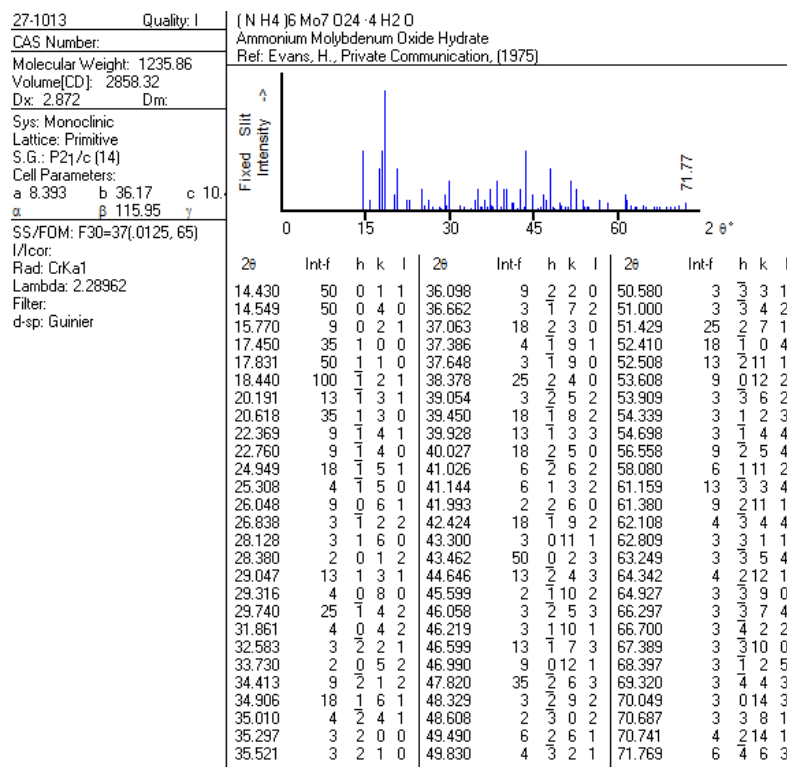
Por tanto

$$\%C_{teórico} = \left( \frac{0,120g}{0,120 g + 6,0373 g + 0,3622 g + 0,7317 g} \right) * 100$$

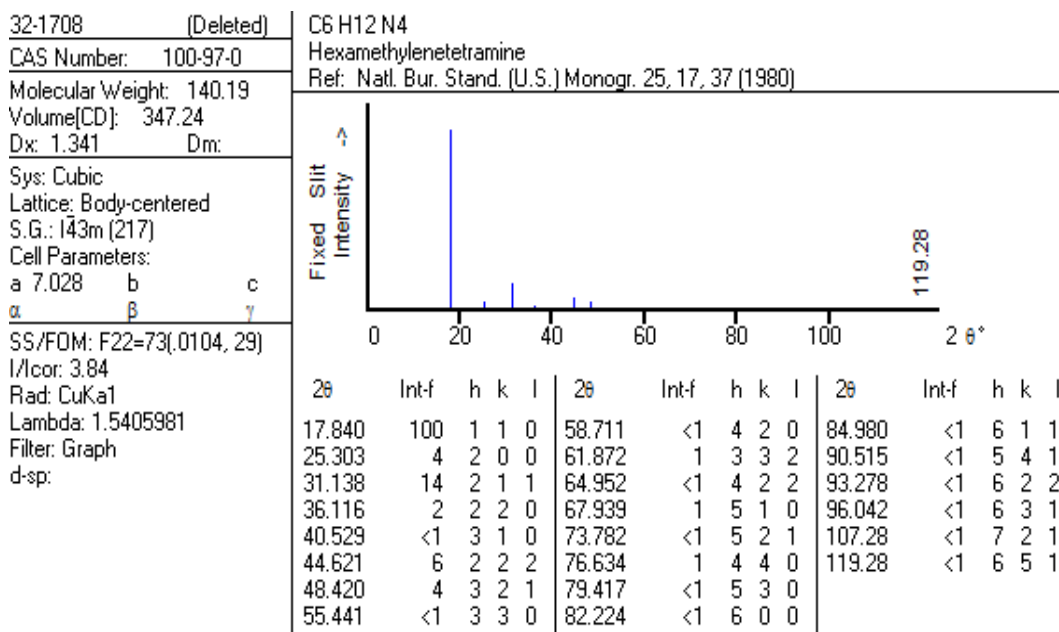
$$\%C_{teórico} = 1,661 \%$$

**Apéndice C.-** Tarjetas de la base de datos empleadas en el análisis de los difractogramas.

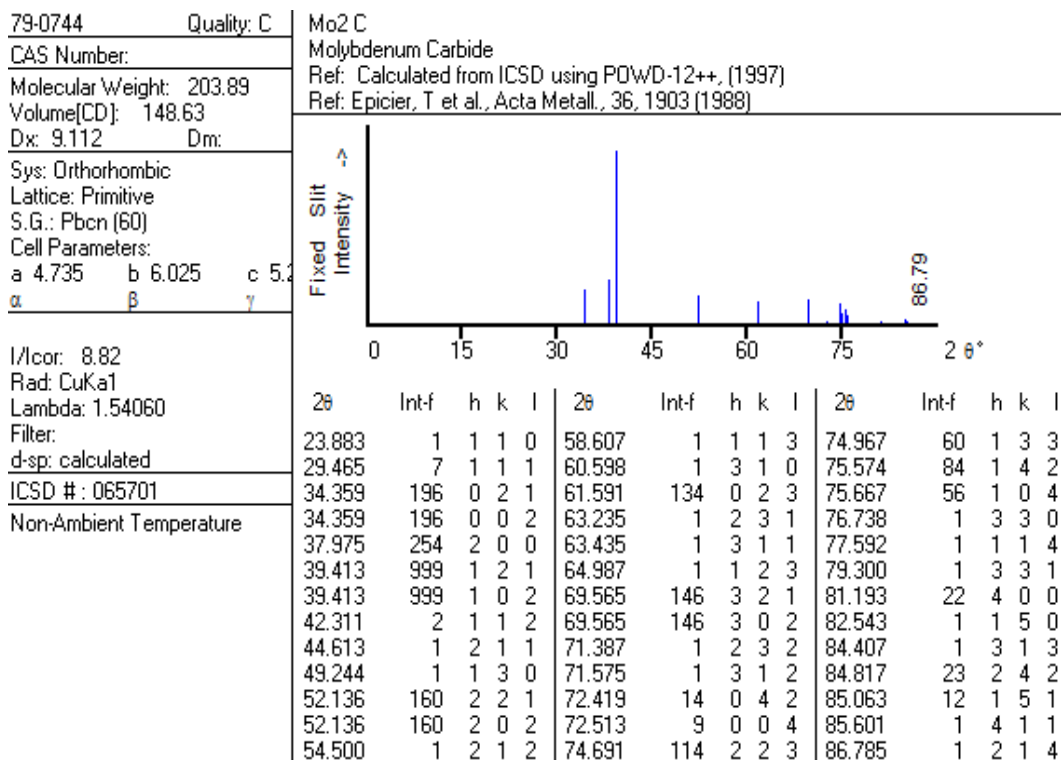
- Tarjeta del heptamolibdato de Amonio (JCPDF 27-1013)



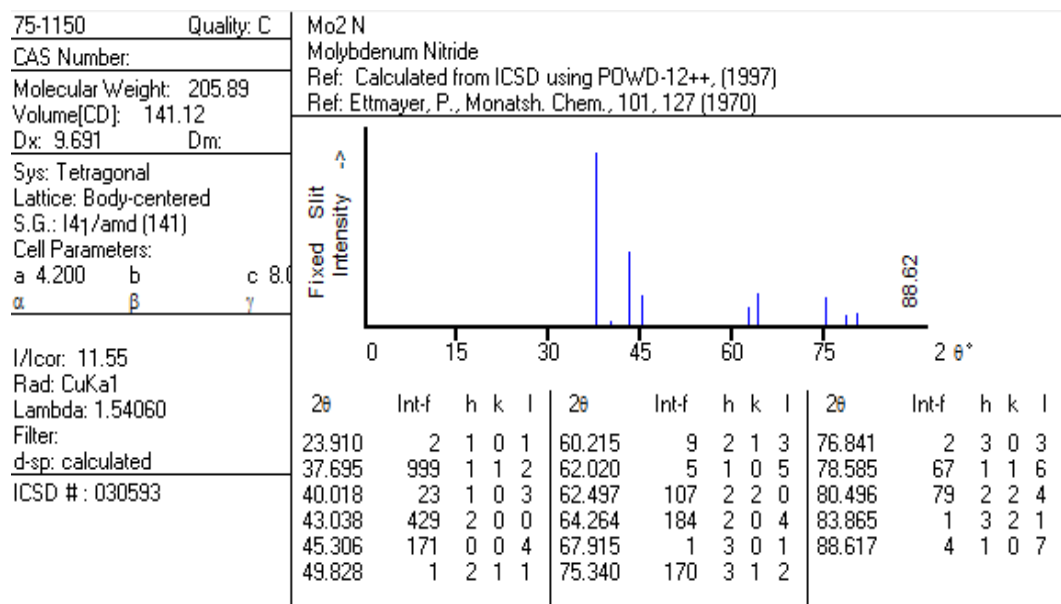
- Tarjeta de la hexametilentetramina (JCPDF 32-1708)



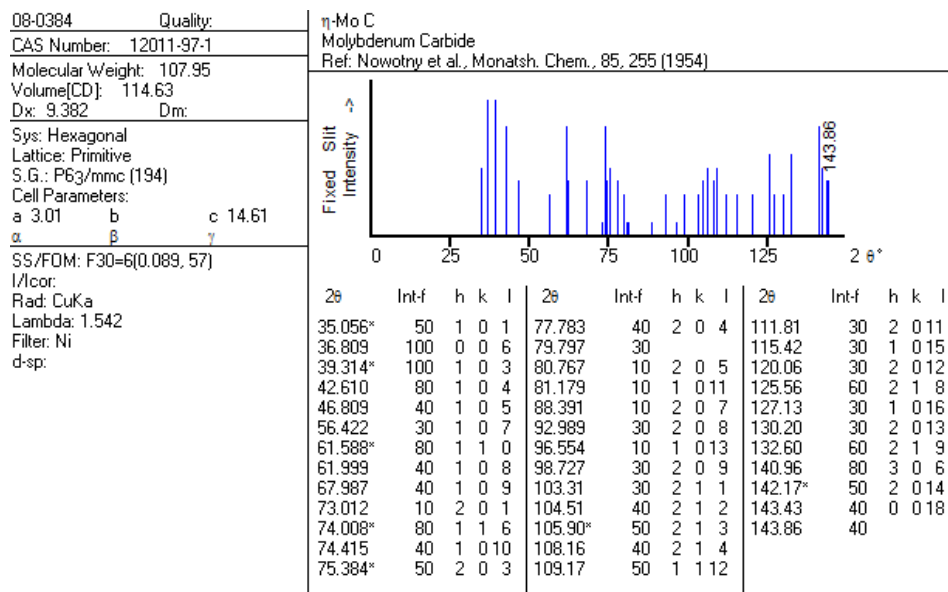
- Tarjeta del carburo de molibdeno (JCPDF 79-0744).



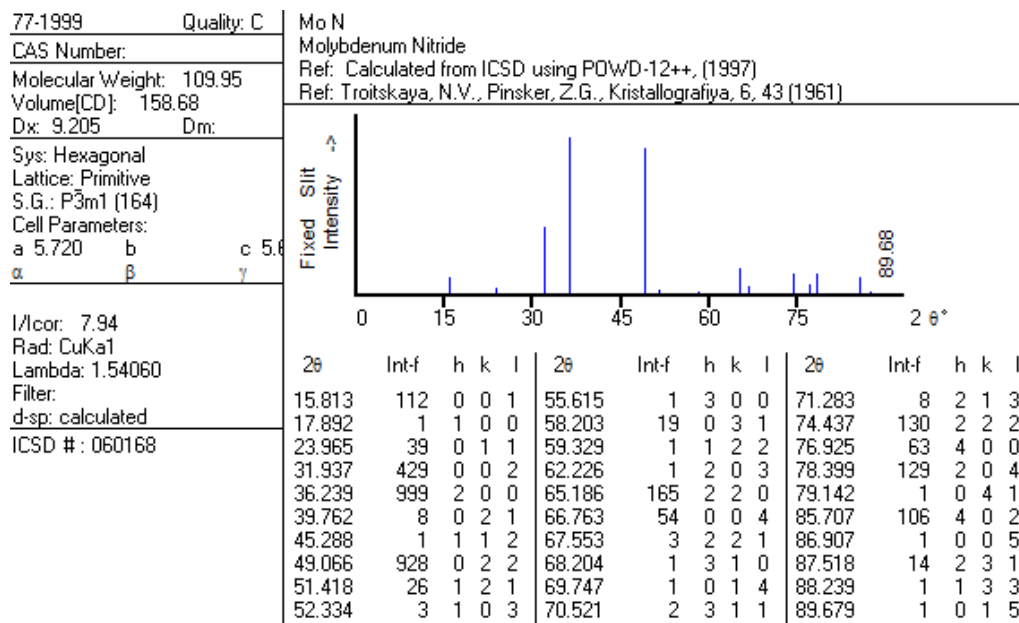
- Tarjeta del nitruro de molibdeno (JCPDF 75-1150).



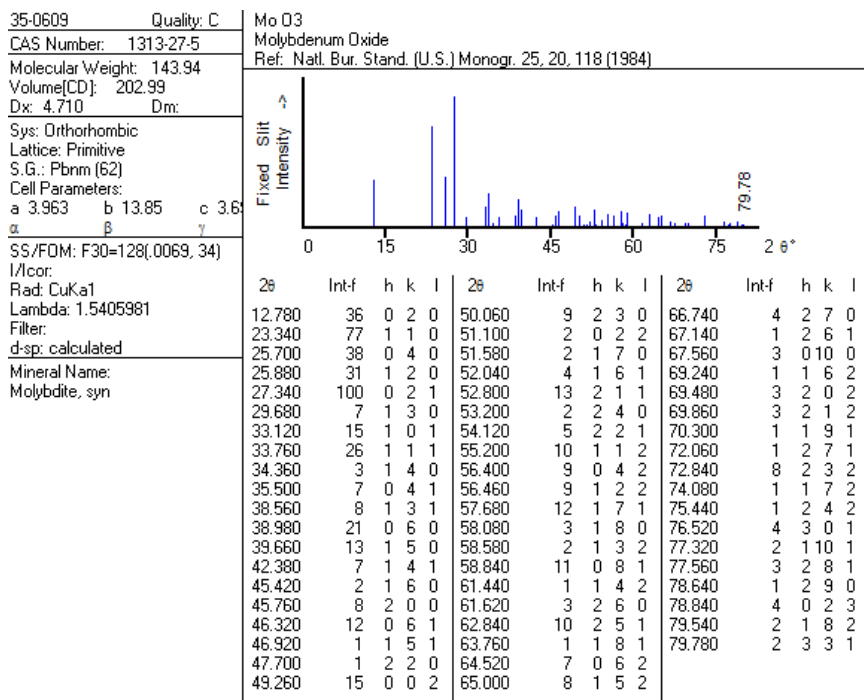
- Tarjeta del carburo de molibdeno (JCPDF 08-0384).



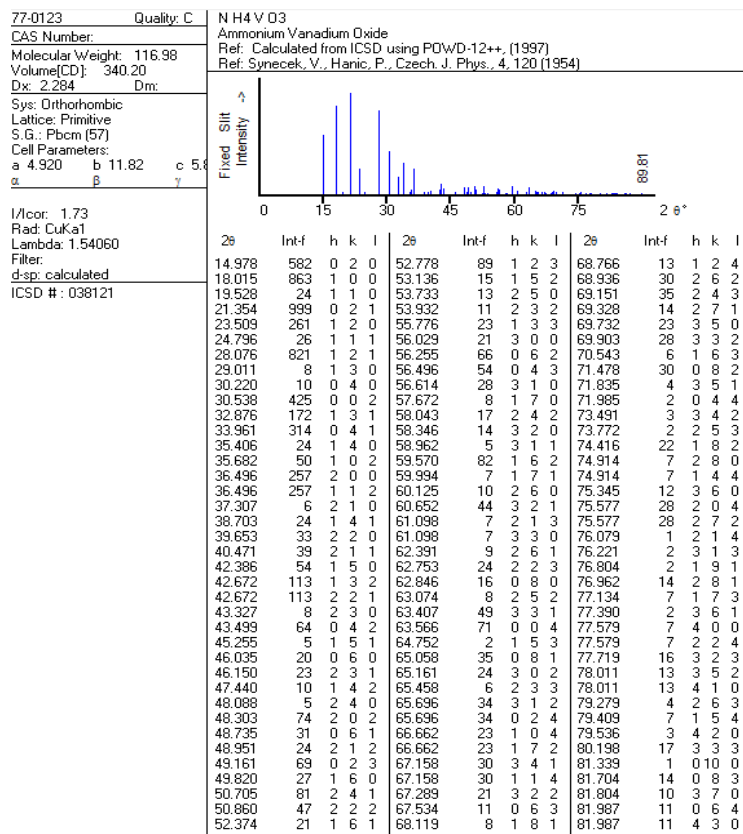
- Tarjeta del nitruro de molibdeno (JCPDF 77-1999).



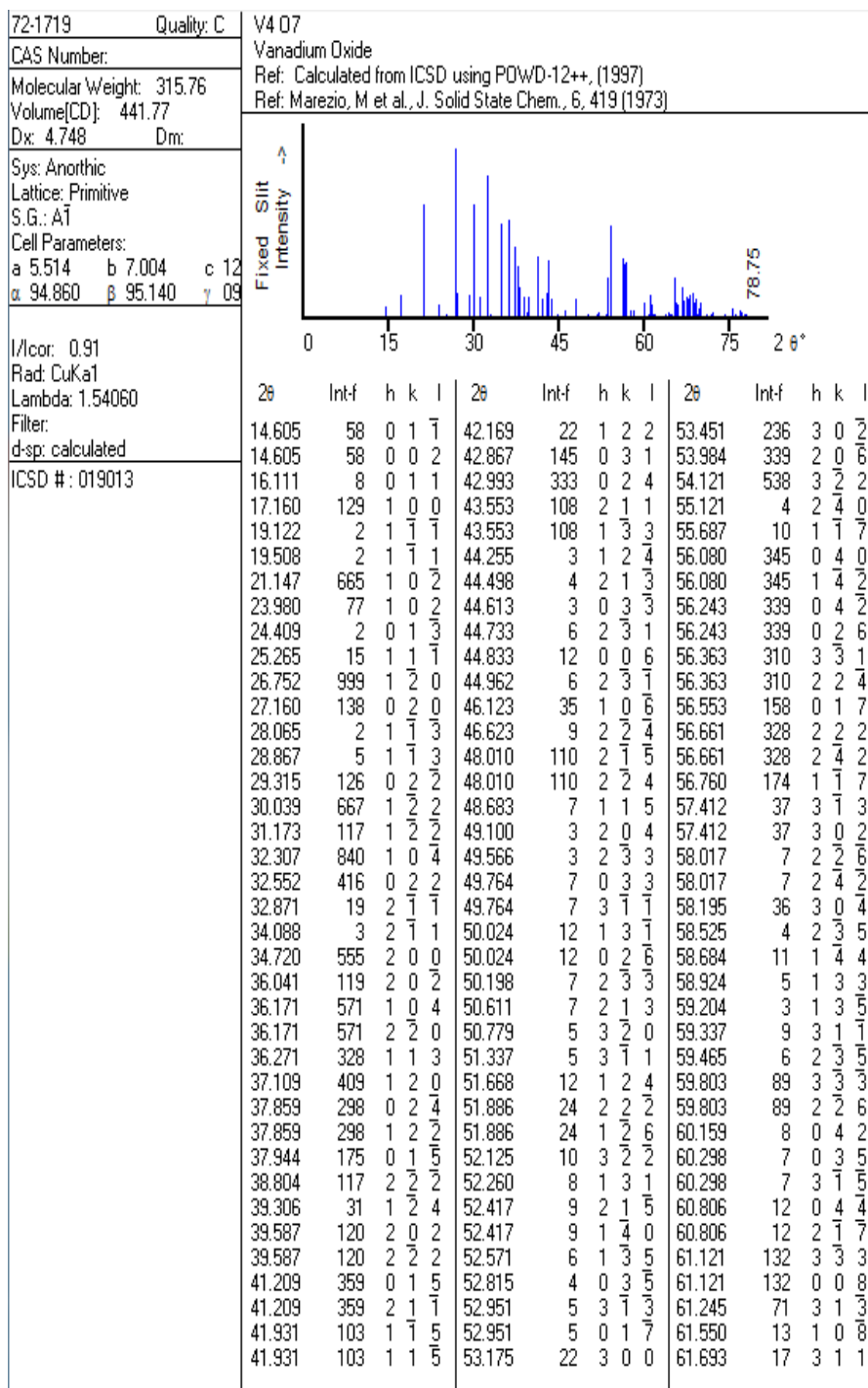
- Tarjeta del óxido de molibdeno (JCPDF 35-0609).



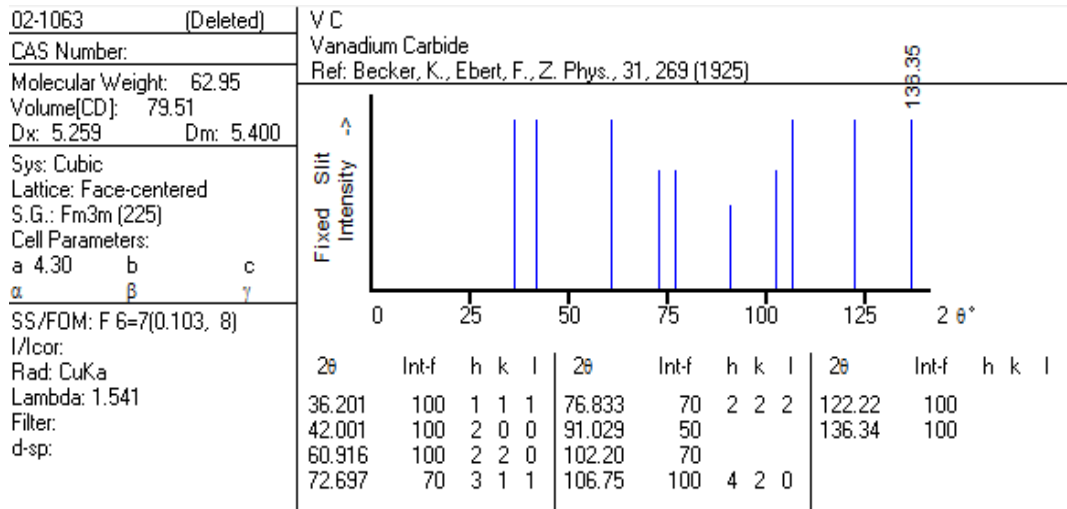
- Tarjeta del metavanadato de amonio (JCPDF 77-0123).



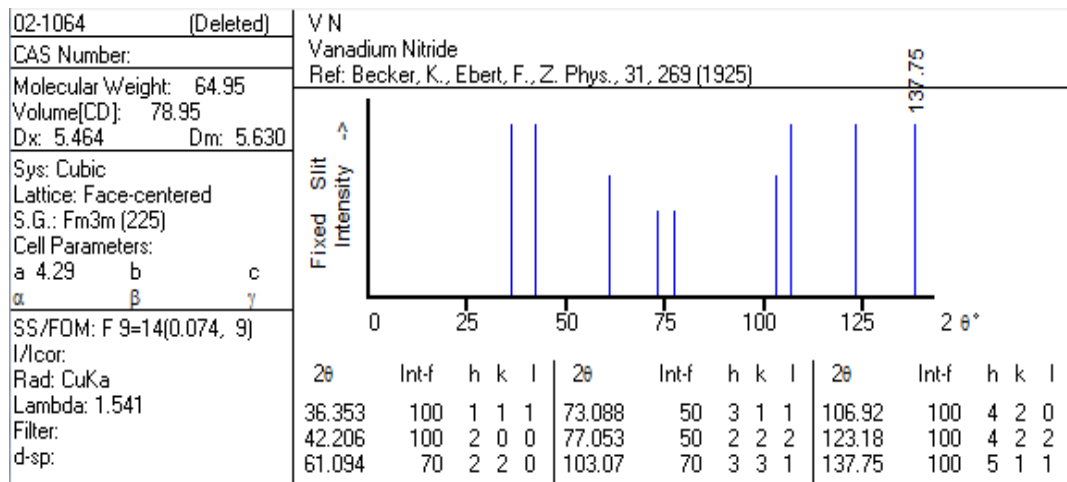
- Tarjeta del óxido de vanadio (JCPDF 72-1719).



- Tarjeta del carburo de vanadio (JCPDF 02-1063).

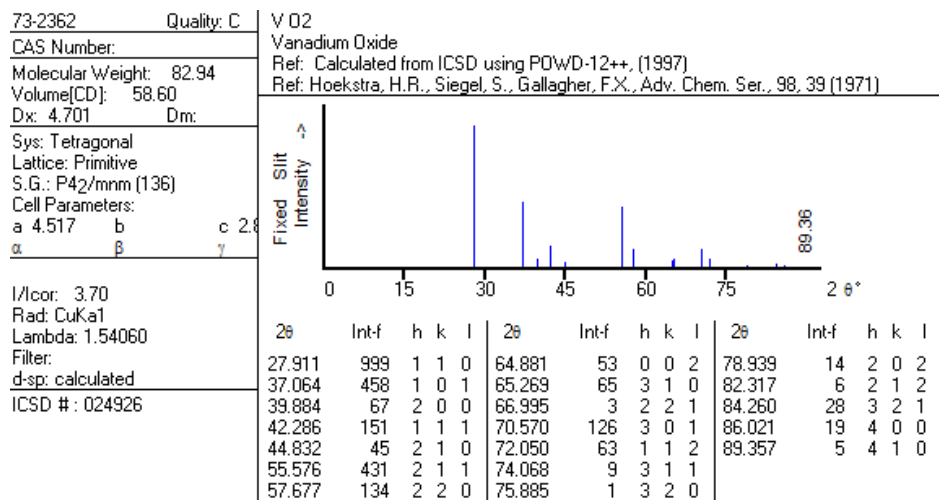


- Tarjeta del nitruro de vanadio (JCPDF 02-1064).

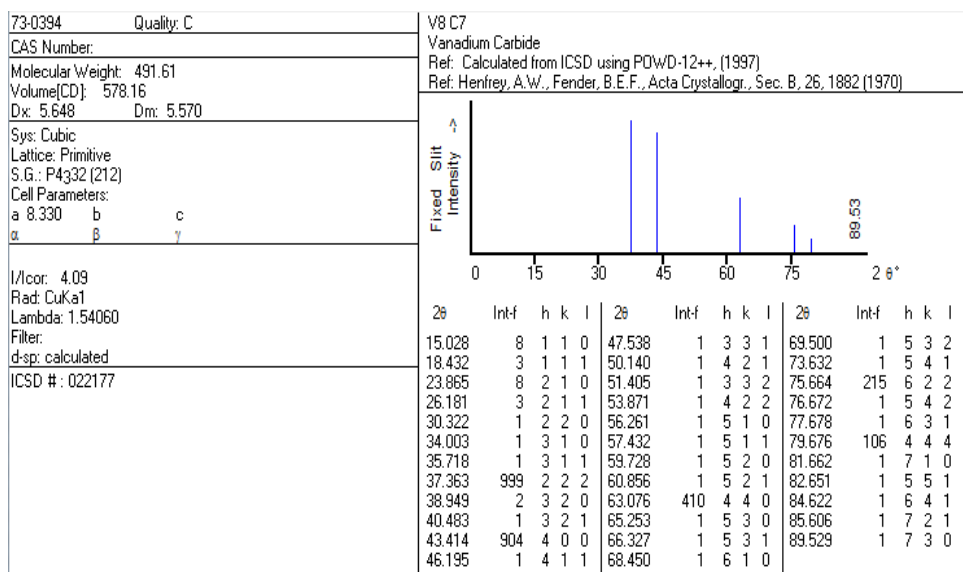




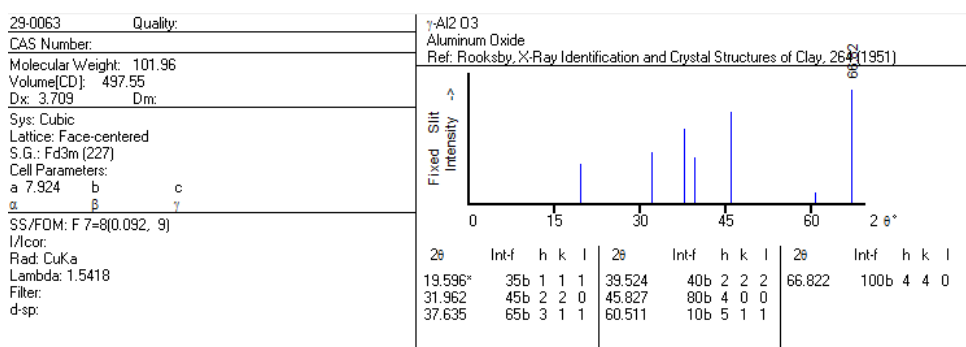
- Tarjeta del óxido de vanadio (JCPDF 73-2362).



- Tarjeta del carburo de vanadio (JCPDF 73-0394).

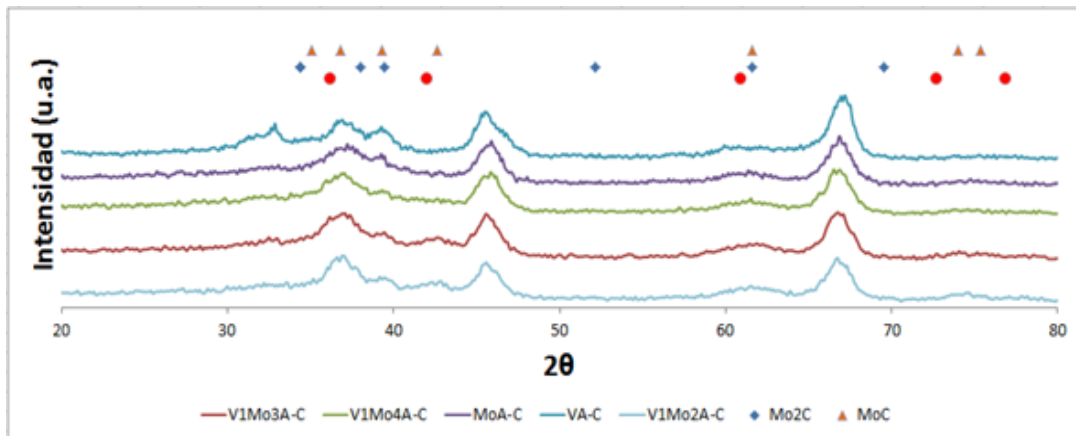


- Tarjeta del óxido de aluminio (JCPDF 29-0063).

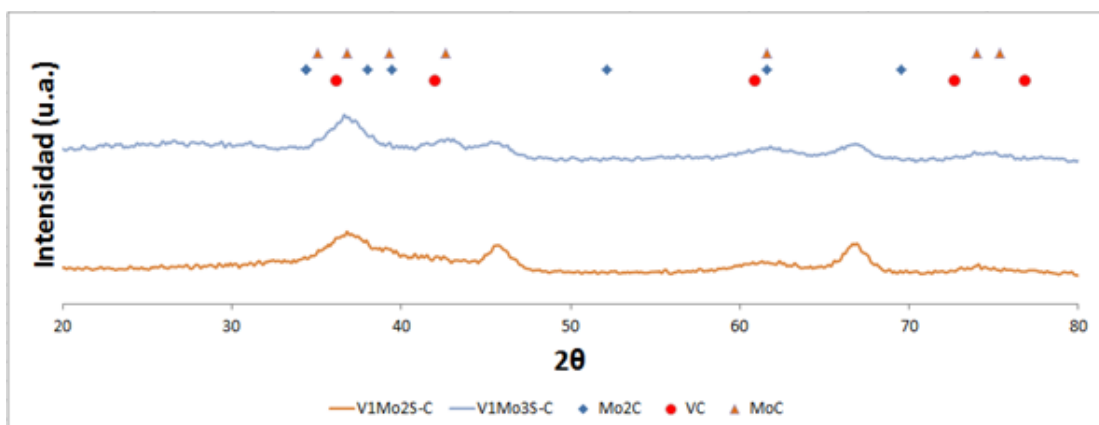


**Apéndice D.-** Gráficos de difracción de rayos X de todas las muestras sintetizadas.

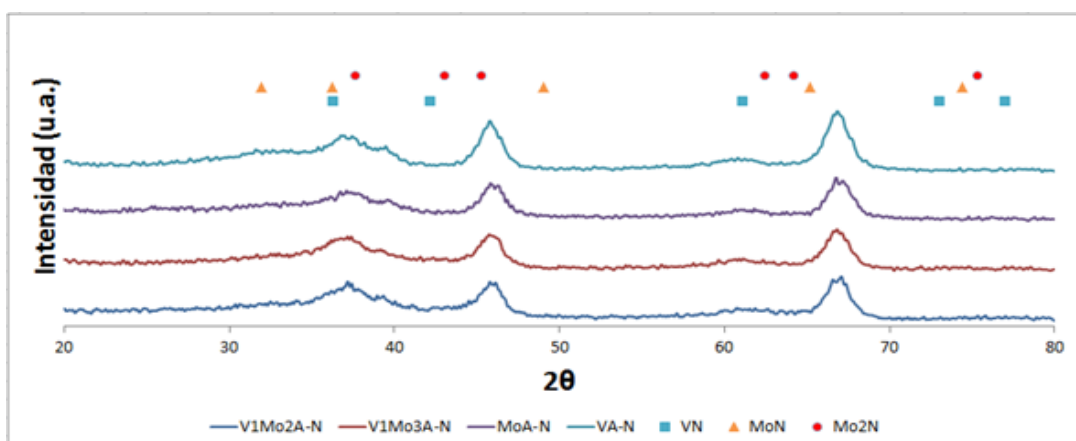
- Carburos soportados sobre alúmina.



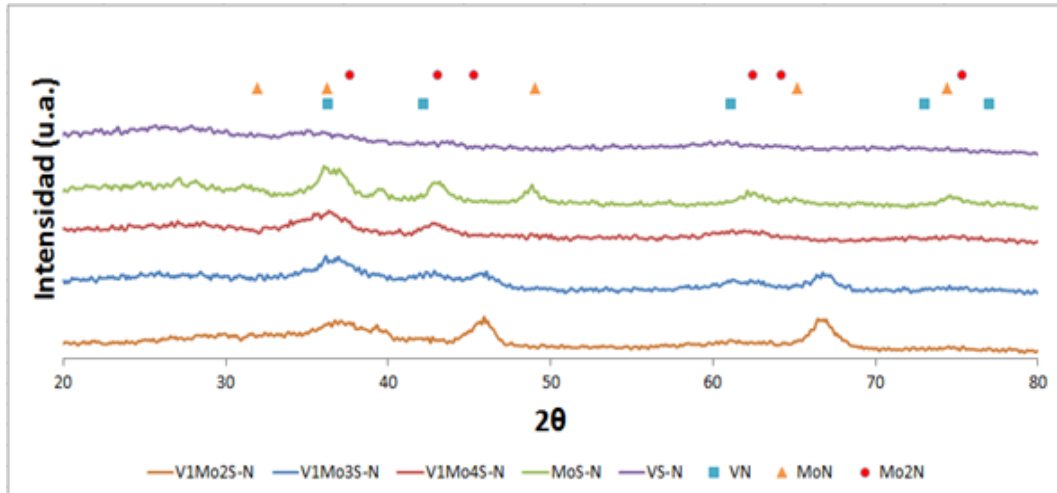
- Carburos soportados sobre sílica.



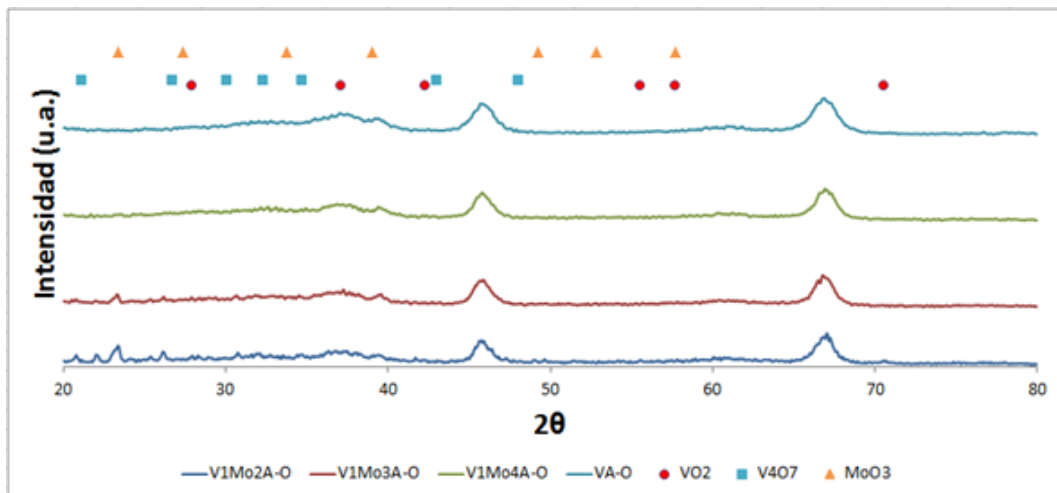
- Nitruros soportados sobre alúmina.



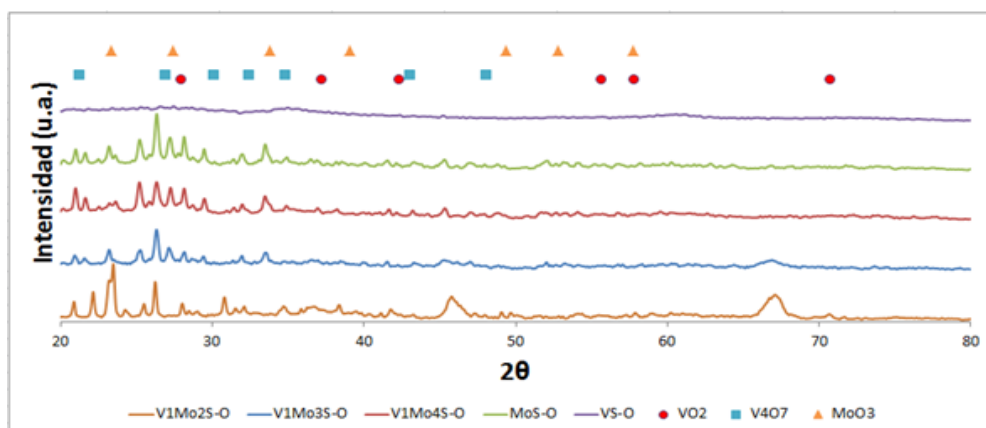
- Nitruros soportados sobre sílica.



- Óxidos soportados sobre alúmina.

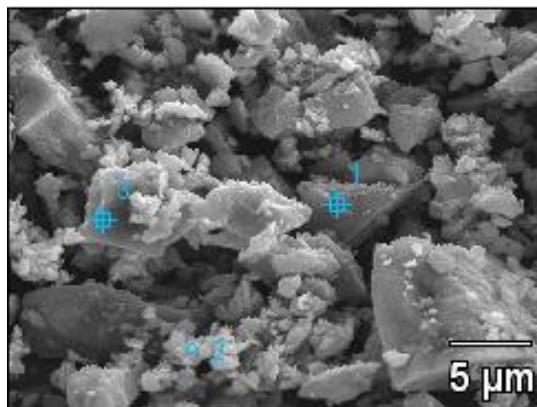


- Óxidos soportados sobre sílica.



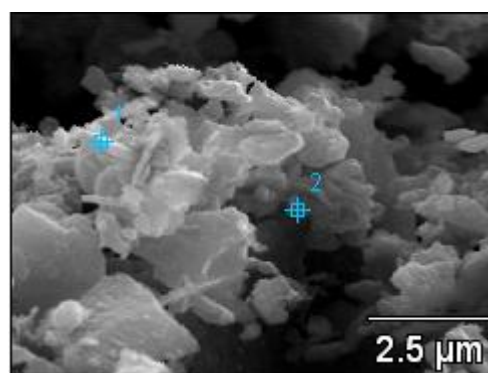
**Apéndice E.-** Espectroscopia de Dispersión de Electrones (EDX) de los catalizadores estudiados.

- Espectroscopia de Dispersión de Electrones del carburo V1Mo2A-C a una magnificación de 1500, con el respectivo % atómico de cada uno de los puntos en estudio.



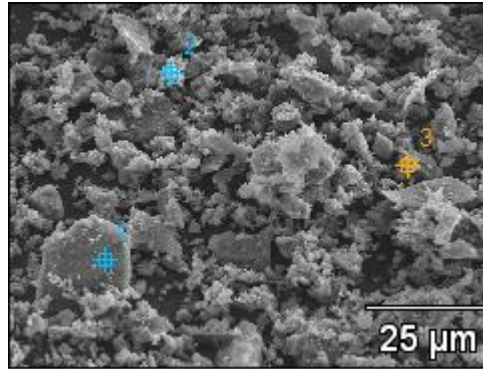
	O-K	Al-K	V-K	Mo-L
<b>Punto 1</b>	28,08	67,95	1,17	2,81
<b>Punto 2</b>	31,24	30,08	15,73	22,94
<b>Punto 3</b>	23,59	71,39	1,53	3,49

- Espectroscopia de Dispersión de Electrones del carburo V1Mo2A-C a una magnificación de 5000, con el respectivo % atómico de cada uno de los puntos en estudio.



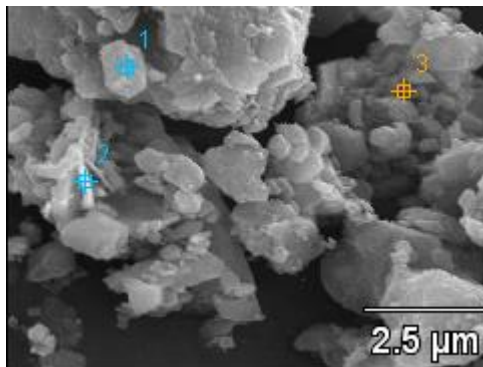
	O-K	Al-K	V-K	Mo-L
<b>Punto 1</b>	10,90	39,61	19,92	29,57
<b>Punto 2</b>	33,42	36,23	13,10	17,25

- Espectroscopia de Dispersión de Electrones del carburo V1Mo3A-C a una magnificación de 500, con el respectivo % atómico de cada uno de los puntos en estudio.



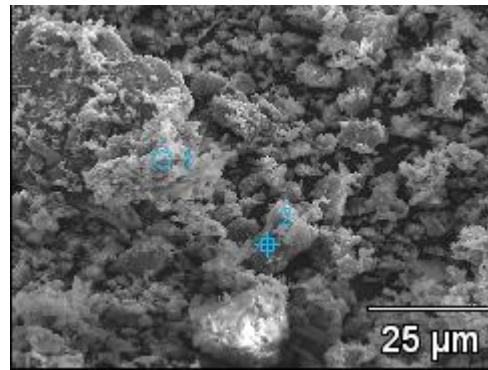
	O-K	Al-K	V-K	Mo-L
<b>Punto 1</b>	29,97	67,21	0,73	2,99
<b>Punto 2</b>	43,09	48,59	0,76	7,56
<b>Punto 3</b>	35,63	54,43	2,56	7,38

- Espectroscopia de Dispersión de Electrones del carburo V1Mo3A-C a una magnificación de 5000, con el respectivo % atómico de cada uno de los puntos en estudio.



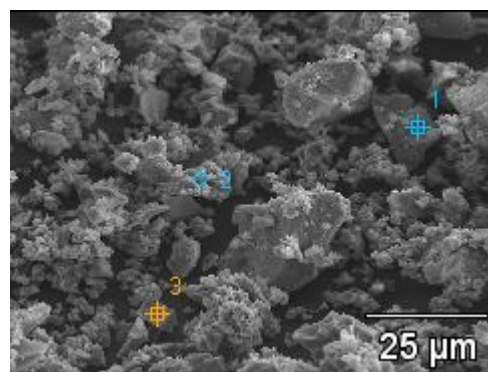
	O-K	Al-K	V-K	Mo-L
<b>Punto 1</b>	26,45	53,22	8,19	12,14
<b>Punto 2</b>	23,88	30,26	20,01	25,85
<b>Punto 3</b>	17,83	26,91	24,43	30,83

- Espectroscopia de Dispersión de Electrones del carburo V1Mo4A-C a una magnificación de 500, con el respectivo % atómico de cada uno de los puntos en estudio.



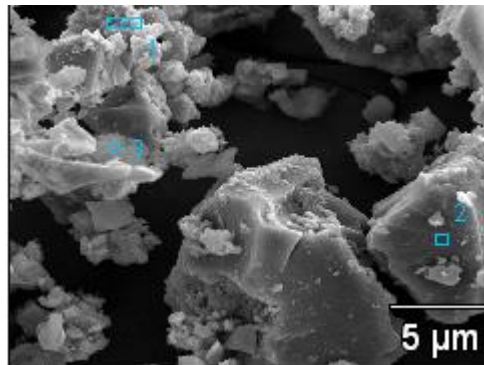
	O-K	Al-K	V-K	Mo-L
<b>Punto 1</b>	38,95	48,72	3,45	8,87
<b>Punto 2</b>	28,19	67,75	0,68	3,38

- Espectroscopia de Dispersión de Electrones del carburo V1Mo3S-C a una magnificación de 500, con el respectivo % atómico de cada uno de los puntos en estudio.



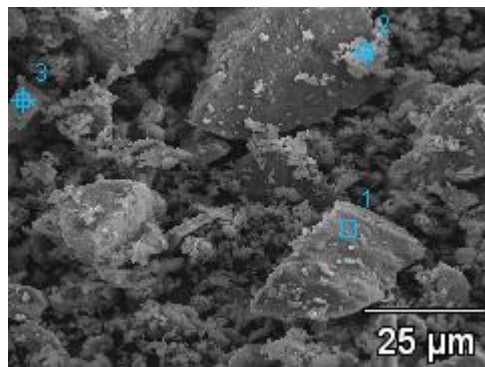
	O-K	Mg-K	Al-K	Si-K	V-K	Mo-L
<b>Punto 1</b>	33,12	3,22	51,31	11,37	0,25	0,73
<b>Punto 2</b>	38,02	15,05	9,46	28,54	1,92	7,00
<b>Punto 3</b>	28,45	20,21	2,10	47,78	1,46	

- Espectroscopia de Dispersión de Electrones del carburo V1Mo3S-C a una magnificación de 2000, con el respectivo % atómico de cada uno de los puntos en estudio.



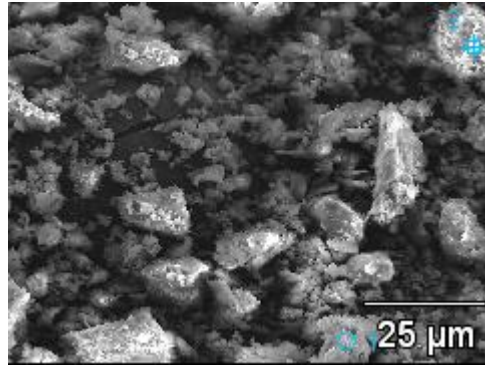
	O-K	Mg-K	Al-K	Si-K	V-K	Mo-L
<b>Punto 1</b>	17,61	16,38	16,39	17,58	4,93	27,02
<b>Punto 2</b>	8,32	12,32	4,21	58,90	16,25	
<b>Punto 3</b>	43,77	4,06	39,04	7,32	1,27	4,54

- Espectroscopia de Dispersión de Electrones del nitruro V1Mo2A-N a una magnificación de 500, con el respectivo % atómico de cada uno de los puntos en estudio.



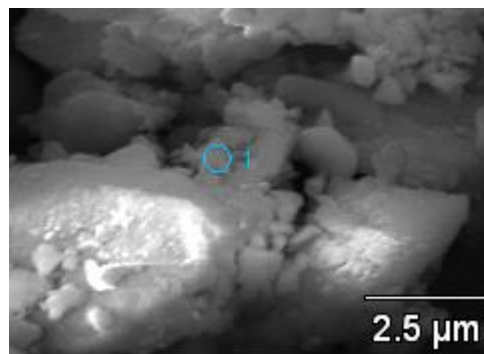
	O-K	Al-K	V-K	Mo-L
<b>Punto 1</b>	32,49	59,97	0,40	2,30
<b>Punto 2</b>	31,44	42,81	7,04	10,99
<b>Punto 3</b>	46,65	52,10	0,51	0,74

- Espectroscopia de Dispersión de Electrones del nitruro V1Mo3A-N a una magnificación de 500, con el respectivo % atómico de cada uno de los puntos en estudio.



	<b>O-K</b>	<b>Al-K</b>	<b>V-K</b>	<b>Mo-L</b>
<b>Punto 1</b>	33,08	61,32	1,22	4,38
<b>Punto 2</b>	22,70	73,40	0,78	3,12

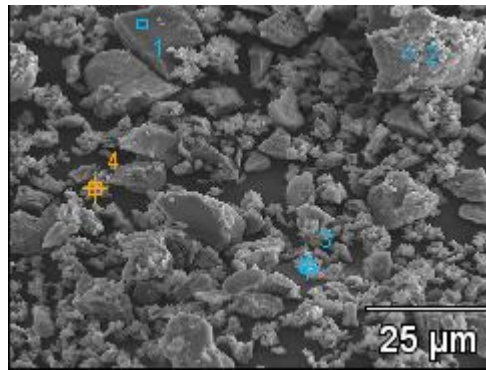
- Espectroscopia de Dispersión de Electrones del nitruro V1Mo3A-N a una magnificación de 5000, con el respectivo % atómico de cada uno de los puntos en estudio.



	<b>O-K</b>	<b>Al-K</b>	<b>V-K</b>	<b>Mo-L</b>
<b>Punto 1</b>	38,50	53,24	2,34	5,88

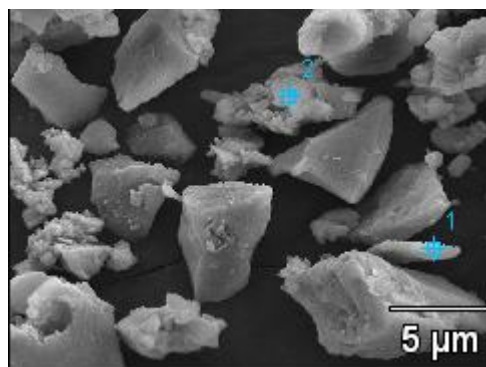


- Espectroscopia de Dispersión de Electrones del nitruro V1Mo3S-N a una magnificación de 500, con el respectivo % atómico de cada uno de los puntos en estudio.



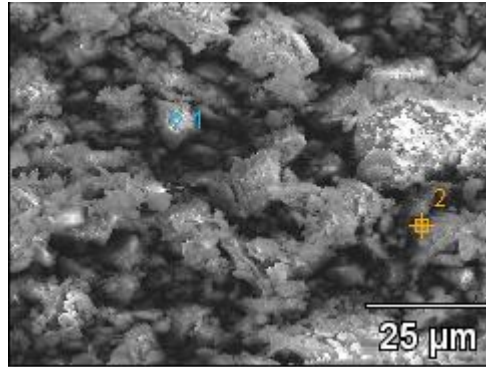
	O-K	Mg-K	Al-K	Si-K	V-K	Mo-L
<b>Punto 1</b>	28,52	19,04	1,33	49,88	1,23	
<b>Punto 2</b>	17,98	14,66	6,64	53,99	6,73	
<b>Punto 3</b>	33,86	9,25	31,23	15,38	1,65	8,62
<b>Punto 4</b>	35,20	12,92	17,81	9,22	3,86	20,99

- Espectroscopia de Dispersión de Electrones del nitruro V1Mo3S-N a una magnificación de 2000, con el respectivo % atómico de cada uno de los puntos en estudio.



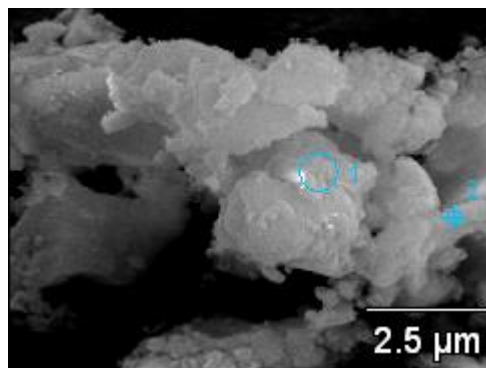
	O-K	Mg-K	Al-K	Si-K	V-K	Mo-L
<b>Punto 1</b>	30,62	3,58	50,03	15,40	0,36	
<b>Punto 2</b>	42,52	13,69	13,74	23,35	1,27	5,43

- Espectroscopia de Dispersión de Electrones del óxido V1Mo3A-O a una magnificación de 500, con el respectivo % atómico de cada uno de los puntos en estudio.



	O-K	Al-K	V-K	Mo-L
<b>Punto 1</b>	36,28	58,94	1,73	3,05
<b>Punto 2</b>	35,63	59,95	1,43	2,98

- Espectroscopia de Dispersión de Electrones del óxido V1Mo3A-O a una magnificación de 5000, con el respectivo % atómico de cada uno de los puntos en estudio.



	O-K	Al-K	V-K	Mo-L
<b>Punto 1</b>	30,69	64,47	1,54	3,28
<b>Punto 2</b>	24,96	68,71	2,54	3,79