

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS INTERSTICIALES DE VANADIO-MOLIBDENO SOPORTADOS EN ALÚMINA POR EL MÉTODO DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE PRECURSORES METAL-ORGÁNICO

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Plasencia P. Ricardo J.,
Para optar por el Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS INTERSTICIALES DE VANADIO-MOLIBDENO SOPORTADOS EN ALÚMINA POR EL MÉTODO DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE PRECURSORES METAL-ORGÁNICO

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Carolina Pfaff

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Plasencia P. Ricardo J.,
Para optar por el Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

Caracas, 11 de noviembre 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 el Bachiller Ricardo Javier Plasencia Perrigil, titulado:

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS
INTERSTICIALES DE VANADIO-MOLIBDENO SOPORTADOS
EN ALÚMINA POR EL MÉTODO DE DESCOMPOSICIÓN
TÉRMICA DE PRECURSORES METAL-ORGÁNICO**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**


Prof. Celia Pinto
Jurado




Ing. Yraida Diaz
Jurado


Prof. Carolina Pfaff H.
Tutor

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela, por su infinita fuente de enseñanza académica, así como las valiosas lecciones de vida aprendidas a lo largo de mi estadía en esta maravillosa casa de estudios que me enriquecieron como persona y como profesional. No puedo olvidar mencionar el orgullo que siento de pertenecer a la Escuela de Ingeniería Química que junto al apoyo de sus valiosos profesores que aportaron todo su saber y conocimientos para completar esta etapa de mi vida.

A mi tutora la Profesora Carolina Pfaff por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo, así como por brindarme su constante ayuda, asesoría y comprensión durante la realización de este proyecto. Gracias por todo el apoyo, considero que Usted fue mi mejor elección, porque me sirvió como ejemplo. Deseo contar siempre con su sabiduría y amistad.

Debo dar gracias al Profesor Douglas González por su tiempo, dedicación y apoyo en la realización de este trabajo. No olvidare las madrugadas en el laboratorio del IVIC que fueron fundamentales para haber logrado salir en este acto de grado.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) por proporcionarme toda la ayuda, intelectual y material necesaria. Debo dar gracias a Elaine Severino por haberme corrido mis muestras de AEQ ya que dicho análisis fue un pilar fundamental de mi tesis.

A mis grandes amigos, Jennifer De Leça, Rubén Mejías y David Hernández, por formar un sólido grupo de amigos de metas comunes, con los cuales compartí los mejores momentos de estos años de la carrera.

Agradezco de manera especial a Carlos “Tycho” La Maida por haber sido mi gran apoyo durante toda esta etapa, gracias por los consejos y la paciencia que tuviste en los momentos más difíciles que tuve.

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 Rubén Colmenares, Nelson Carrasquel, Adriana Zorrilla, Sabrina Alvarez, Andreina Blanco, Alexander Pérez, José Noriega, Walter Martinez, Maria Jose Perez, Cristina Monedero, Reina Manfredi, Victoria León, Claudia Chique, Giovanni Conforti, Miguel Marin, Carlos González (Bizarro), Alexander Maraima, Eliecer Cisneros, Franilena Flores, Carlos Gomez, Andreina Nava, Carlos Sanchez y Manuel Soto (Pai).

A Dios por darme la vida y por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad. De igual manera a mi familia por todo el apoyo brindado.

Ricardo J. Plasencia P.

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS
INTERSTICIALES DE VANADIO-MOLIBDENO SOPORTADOS
EN ALÚMINA POR EL MÉTODO DE DESCOMPOSICIÓN
TÉRMICA DE PRECURSORES METAL-ORGÁNICO**

Tutor académico: Prof. Carolina Pfaff

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

2013, 86 p.

Palabras claves: catalizadores, carburos, nitruros, descomposición térmica, hexametilentetramina, hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN)

Resumen: Se sintetizaron carburos y/o nitruros de vanadio y molibdeno soportados sobre Al_2O_3 sin modificar, y Al_2O_3 modificada con flúor, mediante el método de descomposición térmica de precursores metal-orgánicos, para ser evaluados como potenciales catalizadores de hidrotratamiento de cortes de refinación. Para la obtención de los precursores se emplearon sales de vanadio y molibdeno, y hexametilentetramina como agente acomplejante que fueron impregnados de forma sucesiva sobre Al_2O_3 . Estos sólidos fueron sometidos a una descomposición térmica utilizando como gas de síntesis 100 mL/min de nitrógeno, hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y gas licuado comercial, mientras se aplicaba calentamiento a una rampa de 5°C/min hasta una temperatura de 600 °C y manteniendo constante en dicho valor por un periodo de 2h. Se caracterizaron los sólidos obtenidos mediante técnicas analíticas como: Difracción de Rayos X (DRX), Área Específica (BET), Análisis Químico Elemental (AQE), Análisis Termogravimétrico (ATG) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con el fin de conocer sus características fisicoquímicas, entre las cuales destaca la formación de fases carburadas y nitruradas con alta dispersión, y heterogeneidad en la morfología y las relaciones metálicas. Al evaluar la actividad catalítica de los sólidos sintetizados en la reacción de HDS de tiofeno a 9 atmósferas de presión, se evidenció una baja conversión de tiofeno (< 30%), mientras que en las reacciones de HDS de gasóleo de vacío a 70 atmósferas de presión se obtuvieron conversiones altas superando al catalizador de referencia de CoMo. En relación a la adición de flúor al soporte se observó que no afecta la formación de las fases obtenidas a partir de la descomposición térmica del complejo metal-orgánico, siendo el grado de dispersión de estas el factor que estaría siendo modificado.

ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	5
1.2.1 Objetivo general	5
1.2.2 Objetivos específicos.....	5
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1 Petróleo e industria petrolera nacional.....	6
2.2 Generalidades sobre hidrotratamiento	7
2.3 Generalidades sobre catálisis heterogénea.....	11
2.4 Catalizadores de hidrotratamiento	13
2.5 Carburos y nitruros de metales de transición	14
2.6 Síntesis de carburos y nitruros de metales de transición.....	15
2.7 Técnicas de caracterización de catalizadores heterogéneos	18
2.8 Antecedentes	21
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO.....	25
3.1 Preparación del soporte	25
3.2 Síntesis de sólidos precursores	26
3.3 Caracterización de sólidos precursores.....	27
3.4 Síntesis de carburos y nitruros.....	30
3.5 Caracterización de catalizadores.....	32
3.6 Caracterización catalítica.....	33
3.6.1 Reacciones de HDS de tiofeno	33
3.6.2 Reacciones de HDS y HDS de gasóleo de vacío	35
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	37
4.1 Caracterización de sólidos precursores.....	37
4.1.1 Análisis termogravimétrico (ATG).....	37

4.1.2	Análisis elemental	39
4.1.3	Difracción de rayos X de precursores	40
4.2	Caracterización de catalizadores	43
4.2.1	Análisis químico elemental	43
4.2.2	Área específica	45
4.2.3	Difracción de rayos X de catalizadores	47
4.2.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	51
4.3	Caracterización catalítica.....	58
4.3.1	Reacciones HDS de tiofeno	59
4.3.2	Reacciones HDS de gasóleo de vacío (VGO).....	61
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES		67
CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES		68
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		69
ANEXOS		74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Propiedades de crudos de referencia (Gary, 2001; Huc, 2011).....	6
Tabla N° 2. Condiciones de hidrotratamiento según la alimentación (Marafi, 2010) ..	9
Tabla N° 3. Compuestos sulfurados más relevantes en el crudo (Jones, 2006).....	10
Tabla N° 4. Características de precursores sintetizados.....	26
Tabla N° 5. Condiciones de reacción para la síntesis de carburos y nitruros	30
Tabla N° 6. Composición elemental de los precursores P-MoV-N y P-MoV-F.....	39
Tabla N° 7. Concentración de metales en los precursores	40
Tabla N° 8. Fórmula empírica de precursores P-VMo/A y P-VMo/A	40
Tabla N° 9. Composición elemental de catalizadores.....	44
Tabla N° 10. Concentración de metales en los sólidos VMo/F-H y VMo/A-N	45
Tabla N° 11. Valores de área específica de los catalizadores	46
Tabla N° 12. Conversiones en reacciones de HDS de tiofeno.....	59
Tabla N° 13. Caracterización del gasóleo de vacío de crudo Merey	61
Tabla N° 14. Conversiones de reacciones de HDS de VGO.....	62
Tabla N° 15. Conversiones de reacciones de HDN de VGO.....	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Esquema simplificado del proceso de refinación (Marafi, 2010).....	8
Figura N° 2. Mecanismo de reacción de HDS de tiofeno sobre catalizadores de NiMo (Topsoe, 1996)	10
Figura N° 3. Fases transitorias de la alúmina (Marafi, 2010).....	12
Figura N° 4. Estructuras cristalinas de carburos y nitruros. (a) <i>bcc</i> , (b) <i>hcp</i> , (c) <i>fcc</i> . (Campbell, 2008)	14
Figura N° 5. Estructura molecular de la hexametilentetramina (Kirk-Othmer, 1992)	18
Figura N° 6. Esquema de la técnica de difracción de polvo (Atkins, 2006)	19
Figura N° 7. Precursor obtenido por impregnación sucesiva.....	27
Figura N° 8. SIEMENS X-Ray Diffractometer D5005	28
Figura N° 9. Equipo de análisis termogravimétrico DUPONT 951.....	28
Figura N° 10. Analizador elemental FISON S CARLO ERBA EA-1108 CHN-S-0	29
Figura N° 11. Diagrama de flujo del sistema de síntesis	30
Figura N° 12. Montaje del sistema de síntesis de sólidos catalíticos	31
Figura N° 13. Equipo QUANTASORB para medición de área específica	32
Figura N° 14. Microscopio de barrido Jeol JSM 6390	33
Figura N° 15. Sistema de reacción empleado para la HDS de tiofeno.....	34
Figura N° 16. Sistema de reacción empleado para ensayos catalíticos con VGO.....	35
Figura N° 17. Termogramas de descomposición del precursor P-VMo/A	37
Figura N° 18. Difractograma de γ -Al ₂ O ₃ y γ -Al ₂ O ₃ fluorada.....	41
Figura N° 19. Difractograma de los precursores P-VMo/A y P-VMo/F.....	43
Figura N° 20. Difractograma de los sólidos VMo/A-GLPH y VMo/F-GLPH	48
Figura N° 21. Difractograma de los sólidos VMo/F-H y VMo/A-H	50
Figura N° 22. Difractograma de los sólidos VMo/F-N y VMo/A-N	51
Figura N° 23. Micrografías del sólido VMo/A-N.....	52
Figura N° 24. Micrografías del sólido VMo/A-H.....	53
Figura N° 25. Micrografías del sólido VMo/A-GLPH	55
Figura N° 26. Micrografías del sólido VMo/F-GLPH.....	56
Figura N° 27. Micrografías del sólido VMo/F-H	57
Figura N° 28. Micrografías del sólido VMo/F-N	57
Figura N° 29. Actividad de los sólidos en reacciones de HDS de tiofeno	61
Figura N° 30. Actividad de los sólidos en reacciones de HDS de gasóleo de vacío	64
Figura N° 31. Actividad de los sólidos en reacciones de HDN de gasóleo de vacío	66

LISTA DE ABREVIATURAS

- ATG: Análisis Termogravimétrico
- AQE: Análisis Químico Elemental
- bcc: cubica centrada en el cuerpo
- BET: Brunauer-Emmett-Teller
- DRX: difracción de Rayos X
- EDX: Energía Dispersiva de Rayos X
- EPA: Environmental Protection Agency
- FCC: craqueo catalítico fluidizado
- fcc: cubica centrada en las caras
- FPO: Faja Petrolífera del Orinoco
- GLP: gas licuado de petróleo
- HDM: hidrodeshmetalización
- HDN: hidrodeshnitrogenación
- HDO: hidrodeshoxigenación
- HDS: hidrodeshsulfuración
- HDT: hidrotreatmento
- hex: hexagonal
- HMTA: hexametilentetramina
- HYD: hidrogenación
- MEB: Microscopia Electrónica de Barrido
- RTP: Reacción a Temperatura Programada

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se están presentando cambios en el esquema de refinación mundial, debido a que se requiere disminuir las emisiones de contaminantes producto del uso de combustibles fósiles, los cuales están afectando al ambiente y son responsables de los cambios climáticos que se han observado en los últimos tiempos. Un cambio en la calidad y disponibilidad de los crudos en los mercados globales a causa de la disminución de las reservas de crudos livianos y medianos, ha obligado a un mayor uso de crudos pesados y extrapesados, que tienen un contenido significativamente superior de heteroátomos (S, N, O, etc.). Todas estas causas han motivado a darle mayor atención a los procesos de hidrotreatmento, debido a la creciente tendencia legislativa de muchos gobiernos del mundo a implementar regulaciones ambientales cada vez más estrictas para restringir los límites de contenido de azufre y nitrógeno en combustibles. Por otra parte, en Venezuela se están llevando a cabo importantes inversiones en el marco del Plan Siembra Petrolera para elevar la producción de crudo pesado y extrapesado de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), con un contenido de azufre superior al 4% en peso, que requiere un tratamiento más profundo que los crudos convencionales que se han explotado hasta la fecha en el país.

Los catalizadores de hidrotreatmento empleados hasta ahora en los procesos comerciales son los de Mo soportado sobre alúmina con Co o Ni como promotor. Sin embargo estos catalizadores no son capaces de lograr la eficiencia requerida de remoción de heteroátomos en moléculas complejas presentes en las fracciones más pesadas del crudo. Es por este motivo que es necesario desarrollar una nueva gama de catalizadores que cumplan con las especificaciones exigidas por el mercado para ser utilizados en los reactores actuales, que sean efectivos en la reducción de azufre y nitrógeno, con menor desactivación catalítica y menor consumo de hidrógeno.

Para el desarrollo de esta nueva generación de catalizadores de hidrotratamiento se han desarrollado en los últimos años diversas líneas de investigación orientadas a la búsqueda de nuevos materiales catalíticos. Los estudios más recientes han sido orientados hacia la síntesis de carburos y nitruros de metales de transición, que han demostrado tener alta actividad y resistencia frente a reacciones de hidrosulfuración, hidrosnitrogenación e hidrogenación. Por esta razón se busca sintetizar y caracterizar carburos y nitruros de vanadio-molibdeno soportados en alúmina por el método de descomposición térmica de precursores metal-orgánico. Adicionalmente se evaluará el efecto de modificar el soporte con algún aditivo, en este caso flúor, que mejore las propiedades activas del catalizador. Posteriormente se procederá a caracterizar los mismos con diferentes técnicas analíticas, y se probará su actividad con moléculas sulfuradas y una carga real de refinería, específicamente gasóleo de vacío, para tener un resultado más preciso sobre su desempeño.

CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El petróleo al ser la energía que mueve al mundo, se consume a un ritmo sostenido con expectativas de aumento por la mayor demanda de países emergentes. Aún no se visualiza un sustituto que desplace completamente su uso en el corto y mediano plazo, sin embargo cada vez es mayor la preocupación por la contaminación generada por la quema de combustibles fósiles.

El petróleo es una mezcla compleja de origen natural de hidrocarburos, donde predomina el carbono e hidrógeno. Sin embargo están presentes otros elementos en menor proporción, como el azufre, nitrógeno, oxígeno, y algunos metales como níquel y vanadio, que forman estructuras complejas con los hidrocarburos. Como combustible solamente interesa el carbono e hidrógeno, por lo que el resto de elementos presentes se consideran contaminantes. Cuando el crudo es procesado en la refinería para la obtención de la gama de combustibles empleados en la actualidad, los contaminantes se transfieren hacia ellos. A medida que el combustible es más pesado mayor cantidad de contaminantes presenta (en moléculas que son más complejas de desulfurar), es decir, la nafta que es un corte liviano, tiene un menor contenido de azufre que el kerosene, y el kerosene menor cantidad que el diesel. Para Venezuela esto es de gran importancia, porque cuenta con grandes reservas de petróleo pesado y extrapesado, que generan una mayor cantidad de cortes pesados como el gasóleo de vacío, que posteriormente es procesado para obtener productos más livianos de mayor valor (Gary, 2001).

Los procesos catalíticos tienen una gran importancia en la industria de la refinación del petróleo, al estar orientados a maximizar la producción de combustibles de mayor demanda y la obtención de materia prima para la industria petroquímica. De todos estos procesos el hidrotratamiento es uno de los que más sobresale por varios factores, entre ellos el volumen de procesamiento que tiene, su importancia en el aspecto ambiental y su rápido crecimiento en los últimos años en la industria.

Mediante los procesos de hidrotreatmento es posible eliminar los compuestos contaminantes como el azufre y el nitrógeno de los cortes de destilado. La motivación para lograr mejores especificaciones en los combustibles, viene por la creciente presión gubernamental para reducir la contaminación ambiental; entes reguladores y asociaciones ambientalistas indican que es la única estrategia de control de contaminación que genera una reducción de las emisiones de forma sustancial, rentable y rápida (Gary, 2001).

En un número importante de países se estima que el contenido máximo de azufre en gasolinas no supere 15 ppm para 2014, y posteriormente alcanzará valores cercanos a cero, según lo reporta el programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP, 2013). En el caso de Venezuela el contenido máximo de azufre en gasolinas es 1500 ppm y para diesel 2000 ppm según la UNEP. Sin embargo Petróleos de Venezuela en el marco del Plan Siembra Petrolera, estima reducir a 400 ppm el contenido de azufre para gasolinas en el mercado interno. Estados Unidos anunció a través de su agencia de protección ambiental que para el primero de enero de 2017 las gasolinas deberán contener un máximo de 10 ppm de azufre (Publicación EPA, 2013).

Las nuevas especificaciones requeridas para la gama de combustibles y productos derivados del petróleo son muy difíciles de alcanzar con los procesos industriales actuales, a pesar de los avances obtenidos en las modificaciones de los catalizadores convencionales, es por ello que es necesario construir nuevas plantas de tratamiento, sin embargo esto tiene un costo millonario para la industria y requiere un tiempo para su diseño, construcción y arranque. El desarrollo de una nueva generación de catalizadores capaces de lograr las nuevas especificaciones exigidas es la alternativa más viable técnica y económicamente. Venezuela al tener grandes reservas de crudo pesado y extrapesado con alto contenido de azufre y nitrógeno, se ve obligada a desarrollar nuevas líneas de acción para adecuar su circuito refinador, y así poder cumplir con los estándares mundiales y garantizar la exportación de combustibles a todos sus clientes.

1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

En función de los aspectos mencionados anteriormente, se plantean los siguientes objetivos a cubrir en el presente trabajo de investigación.

1.2.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar sólidos intersticiales de vanadio-molibdeno soportados en alúmina por el método de descomposición térmica de precursores metal-orgánico.

1.2.2 Objetivos específicos

- 1.- Sintetizar y caracterizar precursores de vanadio y molibdeno soportados en γ - Al_2O_3 , y γ - Al_2O_3 modificada con flúor empleando la hexametilentetramina (HMTA) como agente acomplejante.
- 2.- Sintetizar y caracterizar catalizadores de vanadio y molibdeno utilizando el método de descomposición térmica de precursores empleando como gases de reacción, H_2 , N_2 y gas licuado de petróleo (GLP).
- 3.- Evaluar el efecto de emplear fluoruro de sodio para modificar la alúmina y comparar con la alúmina sin modificar.
- 4.- Comparar la actividad de los catalizadores sintetizados con uno comercial, en reacciones de HDS de tiofeno y de un gasóleo de vacío (VGO).

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1 Petróleo e industria petrolera nacional

El petróleo es una mezcla compleja de distintos tipos de hidrocarburos, compuesta mayoritariamente por carbono e hidrógeno, con una cierta cantidad de heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno, y compuestos organometálicos de níquel y vanadio. Es la materia prima de la industria de la refinación, tiene características físicas y químicas que varían significativamente de un yacimiento a otro, y como clasificación básica se consideran a los crudos como ligeros, medios, pesados y extrapesados. Los crudos ligeros tienen un mayor valor en el mercado frente a los más pesados, debido a la menor complejidad en su refinación y a un menor contenido de heteroátomos contaminantes a la atmósfera. En la Tabla N°1 se observan algunas características de crudos referenciales.

Venezuela tiene grandes reservas de crudo pesado, sin embargo también cuenta con grandes reservas de crudo extrapesado y pesado ubicado en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), que abarca una extensión de 55.314 km², con reservas probadas de 296.500 millones de barriles hasta diciembre de 2010 (PDVSA, 2013). Estos crudos tienen una mayor dificultad para su procesamiento, en parte por la gran cantidad de compuestos diferentes al carbono e hidrógeno que deben ser retirados para cumplir con las regulaciones ambientales. Un ejemplo es el gasóleo de vacío (VGO por sus siglas en inglés) que es una mezcla de gasóleo ligero y pesado proveniente de la torre de vacío, cuyo rendimiento en crudos pesados es mayor. Al ser una carga pesada posee componentes contaminantes más complejos que son más difíciles de remover.

Tabla N° 1. Propiedades de crudos de referencia (Gary, 2001; Huc, 2011)

	FPO	Boscán	Zuata	Maya	Arabia Lig.
Densidad, °API	8,5	10,2	14,8	22,0	33,0
Azufre, % peso	3,5-4,0	5,2	2,8	3,2	1,9
Nitrógeno, % peso	>0,4	0,6	0,5	0,3	0,1
Ni+V, ppm	>500	1400	360	320	22

2.2 Generalidades sobre el hidrotratamiento

El hidrotratamiento es una variedad de procesos catalíticos que se emplean para remover compuestos indeseables en las fracciones del petróleo. Es una de las operaciones más importantes llevadas a cabo en la refinación del petróleo. La carga a procesar se pone en contacto con hidrógeno a temperaturas elevadas y a presiones moderadas (Jones, 2006). Las aplicaciones más importantes del hidrotratamiento en la refinería son las siguientes:

- Remover azufre, nitrógeno y metales de las corrientes de naftas que alimentan las unidades de reformado para evitar el envenenamiento de los catalizadores.
- Remover azufre y saturar olefinas y aromáticos presentes en los cortes de kerosene y diesel para mejorar sus propiedades combustibles y de almacenamiento.
- Mejorar la calidad de lubricantes y resinas, como la viscosidad, el color y estabilidad en el almacenamiento.
- Reducir la cantidad de azufre en las cargas de proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC), como el VGO, donde se favorece el rompimiento de sus estructuras moleculares para producir más combustibles ligeros. Reduciendo cantidad de azufre, se aumenta la eficiencia del proceso y disminuye el consumo de catalizador (Jones, 2006).

El hidrotratamiento engloba procesos de hidrogenación de hidrocarburos (HYD) y procesos de remoción de elementos, como hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), e hidrodesmetalización (HDM), que eliminan azufre, nitrógeno, oxígeno y metales respectivamente. El hidrotratamiento es aplicado a productos terminados para mejorar sus características, como el contenido de azufre, índice de cetano, punto de humo y contenido de aromáticos y olefinas. También es aplicado en el acondicionamiento de cargas intermedias de procesos en refinería, debido a que heteroátomos como S, N, O y metales envenenan a los catalizadores de procesos como reformado catalítico,

isomerización y craqueo catalítico fluidizado (Jones, 2006). En la Figura N°1 se observa la disposición de las unidades de hidrotratamiento dentro del esquema simplificado de producción en una refinería.

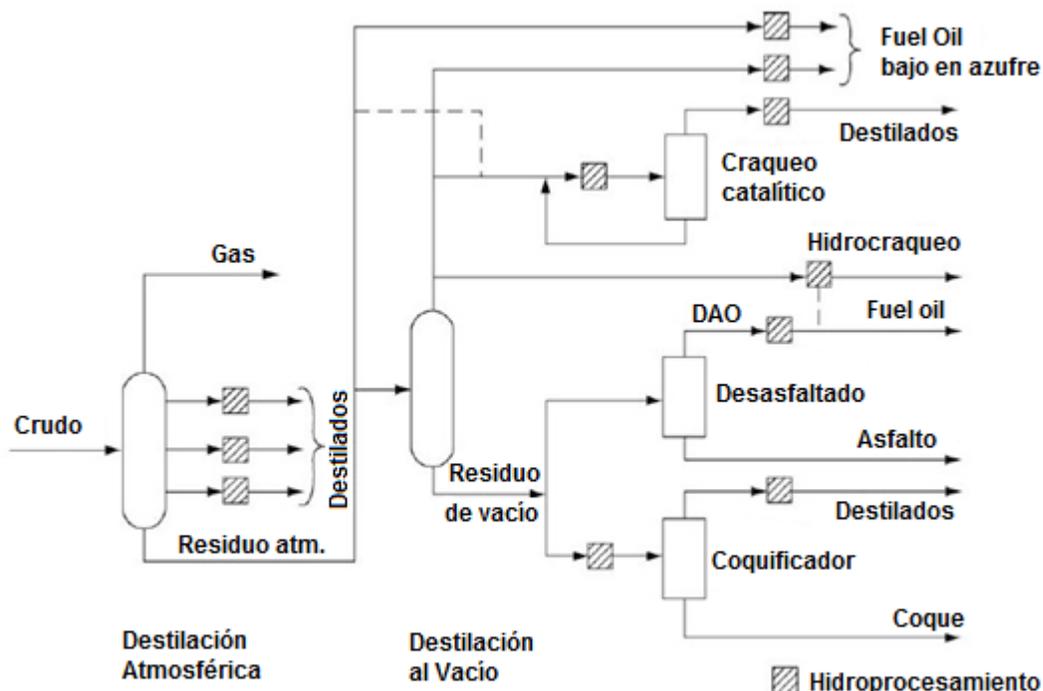


Figura N° 1. Esquema simplificado del proceso de refinación (Marafi, 2010)

Una de las principales características del hidrotratamiento es su flexibilidad para procesar una amplia gama de corrientes de refinación, desde fracciones livianas como naftas hasta corrientes pesadas como gasóleo de vacío (Figura N°1). En una refinería no existe una sola unidad de hidrotratamiento, existen varias plantas distribuidas a lo largo de ella que operan con distintas cargas. En la Tabla N°2 se enumeran las principales corrientes de refinación que son sometidas a hidrotratamiento, donde es posible observar que a medida que la fracción a tratar es más pesada las condiciones de proceso son más severas a consecuencia de la presencia de moléculas más complejas que requieren mayor temperatura, presión de hidrógeno y mayor tiempo de reacción para lograr la eliminación de heteroátomos.

Tabla N° 2. Condiciones de hidrot ratamiento según la alimentación (Marafi, 2010)

Carga de alimentación	Temperatura (°C)	Presión de H₂ (atm)	Vel. Espacial (h⁻¹)	Consumo de H₂ (Nm³/m³)
Nafta	320	10-20	3-8	2-10
Queroseno	330	20-30	2-5	5-15
Gasóleo atmós.	340	25-40	1,5-4,0	20-40
VGO	360	50-90	1-2	50-80
Residuo atmós.	370-410	80-130	0,2-0,5	100-175
Residuo de vacío	400-440	100-150	0,2-0,5	150-300
Hidrocraqueo de gasóleos	380-410	90-140	1-2	150-300

Las corrientes de productos de refinación, como naftas, queroseno, diesel, gasóleos livianos y pesados, tienen una cantidad importante de compuestos orgánicos sulfurados, tales como mercaptanos, tioles, benzotiofenos, dibenzotiofenos, entre otros, que varían en su reactividad a las reacciones de HDS y en su proporción en las distintas corrientes de petróleo. Los crudos livianos pueden contener cantidades relativamente pequeñas de azufre como 0,1 %, sin embargo los pesados y extrapesados pueden llegar a contener más del 5% en peso de azufre. Por otro lado el contenido de nitrógeno es significativamente menor al del azufre (Tabla N° 1), y se encuentra en corrientes más pesadas respecto al azufre, principalmente constituidos por pirroles, piridina, quinolina, entre otros (Jones, 2006).

El proceso de HDN es más exigente que el de HDS debido a la complejidad molecular de los compuestos que contienen nitrógeno, lo que hace más difícil su remoción. A diferencia del proceso de HDS donde generalmente se retira el azufre en una primera etapa y posteriormente se satura la molécula con hidrógeno, en HDN el camino de reacción procede primero a saturar las moléculas y luego a eliminar el nitrógeno, requiriendo presiones y temperaturas más altas (Jones, 2006). En el proceso de HDS el azufre es eliminado en forma de sulfuro de hidrógeno, en HDN el nitrógeno es removido en forma de amoníaco, y en HDO el oxígeno es eliminado en forma de agua.

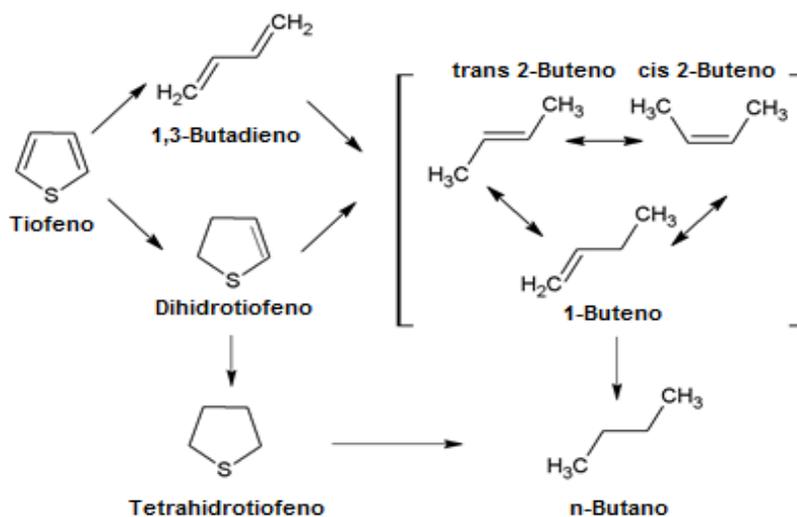
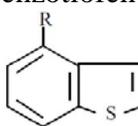
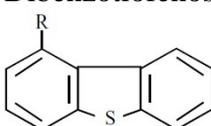


Figura N° 2. Mecanismo de reacción de HDS de tiofeno sobre catalizadores de NiMo (Topsoe, 1996)

En la Figura N° 2 se observa el mecanismo para HDS de tiofeno, por los dos caminos comunes de reacción: la desulfuración directa, donde como primer paso se tiene la eliminación del átomo de azufre; mientras que la segunda vía, se hidrogenan las insaturaciones de la molécula, previa a la eliminación del azufre. Independientemente del camino de reacción, para ambos casos se obtienen como producto, butenos, los cuales podrán seguir hidrogenándose para dar lugar al butano (Topsoe, 1996).

En la Tabla N°3 se muestran compuestos sulfurados que se encuentran en mayor proporción en la mayoría de los crudo.

Tabla N° 3. Compuestos sulfurados más relevantes en el crudo (Jones, 2006)

<p>Mercaptanos, sulfuros y disulfuros</p> <p>R-SH R1-S-R2 R1-S-S-R2</p>	<p>Tiofenos</p> 
<p>Benzotiofenos</p> 	<p>Dibenzotiofenos</p> 

2.3 Generalidades sobre la catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea implica la utilización de un catalizador en una fase distinta a la de reactivos y productos de reacción, generalmente estos últimos en fase fluida y el catalizador en fase sólida. En la actualidad se prefiere usar catalizadores sólidos porque reúnen ciertas ventajas prácticas y económicas en la industria, al ser más fácil la separación entre el catalizador y los productos de reacción y al eliminar los residuos líquidos generados al emplear catalizadores homogéneos. Además ciertos catalizadores son muy valiosos y es necesario reutilizarlos para lograr la rentabilidad del proceso (Fogler, 2001).

Los catalizadores presentan ciertas propiedades de gran importancia, que deben ser estudiadas para lograr un buen desempeño y optimización en su uso, sin embargo existen tres propiedades básicas: actividad catalítica, selectividad y estabilidad, que son fundamentales en todo buen catalizador (Carballo, 2002). Es deseable que un catalizador ofrezca una alta velocidad de reacción, que oriente la actividad hacia las reacciones de interés, minimizando las indeseables, y que tenga el mayor tiempo de vida posible manteniendo niveles de actividad adecuados.

Es requisito indispensable que al menos uno de los reactantes interaccione con la superficie del catalizador y se fije en ella (adsorción), es por ello que resulta fundamental para un catalizador sólido disponer de una extensa superficie para que puede ocurrir la adsorción. Típicamente, un catalizador sólido está constituido por un componente o fase activa, el soporte y un promotor o promotores. El componente activo es responsable de llevar a cabo la aceleración de la reacción principal. Son muchas las sustancias que se emplean como componentes activos, entre ellos metales de transición, óxidos de metales de transición, sulfuros de metales de transición, sólidos ácidos, polímeros funcionalizados, entre otros (Izquierdo, 2004).

El soporte es una sustancia generalmente inerte que es empleado para estabilizar los componentes catalíticos presentes y para aumentar el área específica, garantizando

una mejor distribución de los sitios activos donde se realiza la reacción. (Carballo, 2002). En ocasiones se modifican los soportes al adicionar pequeñas cantidades de aditivos, por ejemplo, cuando se agrega ciertas cantidades de flúor al soporte del catalizador, en este caso alúmina, se aumenta su acidez dando lugar a una mayor dispersión de sitios activos que refuerzan en algunos casos reacciones de hidrogenación y sustitución de heteroátomos.

Para procesos de hidrot ratamiento el soporte por excelencia usado en la mayoría de los catalizadores es la $\gamma - Al_2O_3$, siendo además el soporte más utilizado en otras aplicaciones, debido a sus propiedades, entre ellas se destacan su gran estabilidad térmica hasta 900 °C, adecuado comportamiento mecánico y área específica alta (250 m²/g). En la Figura N°3 se presenta el gráfico de fases transitorias de la alúmina, donde se observa que la fase gamma usada en catálisis mantiene su estabilidad hasta 900°C aproximadamente.

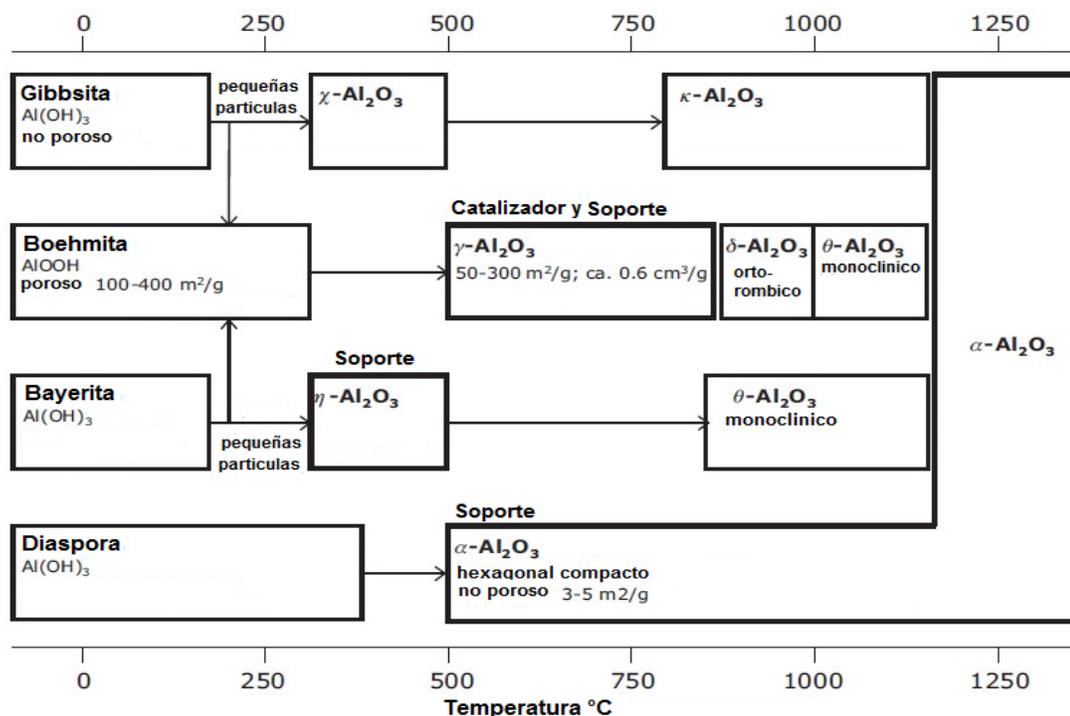


Figura N° 3. Fases transitorias de la alúmina (Marafi, 2010)

2.4 Catalizadores de hidrotratamiento

Los actuales catalizadores de hidrotratamiento son materiales de alta área específica, que tienen un componente activo y promotores dispersos de manera uniforme sobre un soporte, que generalmente es gamma alúmina ($\gamma - Al_2O_3$). Estos catalizadores comerciales están compuestos por molibdeno o tungsteno, y como promotores contienen Co o Ni.

El catalizador de CoMo fue desarrollado principalmente para HDS, sin embargo también es activo para hidrodensnitrificación, hidrodensmetalización o hidrocrackeo, es el sólido con mayor rendimiento en desulfuración a presiones de operación bajas, con un consumo de hidrógeno menor para una separación de azufre dada respecto a otros catalizadores (Jones, 2006). A diferencia el catalizador de NiMo se emplea cuando se requiere reforzar la función desnitrificadora, incrementándose su uso actualmente debido a la obligación de reducir la cantidad de nitrógeno presente en combustibles. Más recientemente se ha empleado el catalizador de NiW, desarrollado para mejorar el rendimiento de los dos anteriores; si bien presenta una actividad superior, se requiere altas presiones de hidrógeno, debido que a las presiones estándar de operación su actividad no supera a la de los otros dos catalizadores (Jones, 2006).

La desactivación de estos catalizadores mencionados anteriormente ocurre de manera rápida si son sometidos a cargas de fracciones de crudo pesado, ya que se requieren condiciones más severas para lograr la remoción de heteroátomos deseada, estos se optimizaron para procesos de HDS de fracciones ligeras y medias de crudo (Jones, 2006), por eso difícilmente se pueden lograr con ellos las nuevas especificaciones exigidas, por lo que se hace necesario el desarrollo de una nueva generación de catalizadores que proporcionen mayor actividad en hidrotratamiento, sobre todo para HDS y HDN, que sean más duraderos al tener una mayor resistencia al envenenamiento y que mantengan en un nivel bajo los costos de fabricación para que sea rentable su uso.

2.5 Carburos y nitruros de metales de transición

Los carburos y nitruros de metales de transición son materiales que han sido utilizados en un rango muy amplio de aplicaciones, porque tienen propiedades físicas y químicas únicas que los hacen atractivos para ciertos usos donde se requiere condiciones extremas de presión y temperatura (Oyama, 1996). Estos compuestos se obtienen incorporando carbono o nitrógeno en la estructura cristalina de los metales de transición, dando como resultado propiedades refractarias, propiedades eléctricas y magnéticas, así como alto punto de fusión, resistencia a la corrosión, dureza y conductividad térmica, que son propiedades deseables para un catalizador (Fruhberger, 1996).

Los carburos y nitruros de metales de transición suelen adoptar estructuras cristalinas simples, como cúbico centrado en las caras (*fcc*), cúbico centrado en el cuerpo (*bcc*) o estructura hexagonal simple (*hcp*) (Campbell, 2008). Según la regla de Hägg la estructura adoptada por los compuestos depende de la relación $r = r_X/r_M$, donde r_X y r_M son los radios atómicos del no-metal y del metal respectivamente, si esta relación es menor a 0,59 adoptan estructuras simples, como ocurre con los metales de transición de los grupos 5 y 6 de la tabla periódica específicamente el vanadio y el molibdeno (Sabin, 1997). En la Figura N°4 se observan las estructuras cristalinas simples más comunes.

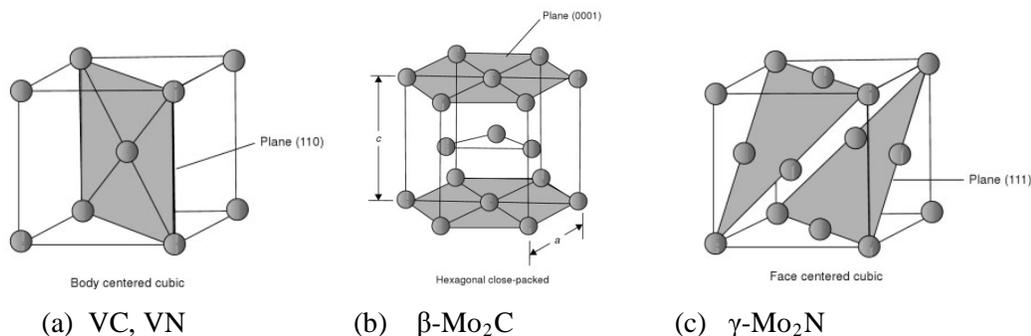


Figura N° 4. Estructuras cristalinas de carburos y nitruros. (a) *bcc*, (b) *hcp*, (c) *fcc*. (Campbell, 2008)

Los carburos y nitruros de metales de transición han sido estudiados y probados en los últimos años en múltiples aplicaciones tecnológicas debido a las propiedades antes mencionadas que los hacen materiales con grandes potenciales. Destaca su uso en la catálisis, en reacciones de isomerización de alcanos, hidrogenación de etileno, metanación de CO, síntesis de amoníaco, y de manera particular en reacciones de hidrotratamiento HYD, HDS y HDN, demostrando tener buena actividad catalítica, selectividad, alta área específica, estabilidad y resistencia al envenenamiento por azufre incluso superiores a los catalizadores empleados en la actualidad en la industria petrolera (Kirk-Othmer, 1992).

El comportamiento catalítico de estos materiales proviene de su estructura electrónica que permite a los átomos de carbono y nitrógeno ocupar posiciones vacías dentro de la estructura cristalina de los metales de transición, también conocidos como espacios intersticiales (Oyama, 1996).

2.6 Síntesis de carburos y nitruros de metales de transición

Estos compuestos pueden ser preparados calentando el metal (con un tamaño de partícula pequeño de modo que esté finamente dividido) con carbón o con una corriente de amoníaco, fuente de carbono y nitrógeno respectivamente, a temperaturas por el orden de 2200 °C para carburos y de 1100-1200 °C para nitruros. También existen otros métodos tradicionales de obtención de carburos como la reacción del óxido metálico con carbón a altas temperaturas, reacción del metal caliente con hidrocarburos gaseosos, reacción de acetileno con metales electropositivos o mediante la deposición de vapor de mezclas de haluros metálicos con un hidrocarburo, y para obtener nitruros, reacción de cloruros u oxiclорuros metálicos con amoníaco, nitruración con hidruros metálicos o nitruración del óxido metálico con nitrógeno o amoníaco (Pierson, 1996).

Para sintetizar carburos y nitruros para aplicaciones catalíticas es necesario emplear un método de preparación que garantice la obtención de sólidos de alta área específica. El uso de carburos y nitruros como catalizadores estuvo limitado por los

métodos de preparación que no proporcionaban áreas específicas altas (Toth, 1971). Los métodos de síntesis ya mencionados están orientados para aplicaciones metalúrgicas donde el área específica del material no es una característica de importancia. Sin embargo se han investigado métodos que han permitido controlar las propiedades de los sólidos, dando como resultado mejores propiedades catalíticas y área específica considerable, que operan en condiciones menos severas que las requeridas por los métodos convencionales.

Volpe y Boudart (1985) desarrollaron el método de reacción a temperatura programada (RTP), que consiste en el tratamiento de un compuesto precursor con un gas reactivo mientras se aumenta de manera uniforme la temperatura. Generalmente se emplea una mezcla de CH_4/H_2 como fuente de carbono para obtener carburos y NH_3 como fuente de nitrógeno para obtener nitruros, mientras que el precursor está usualmente en polvo formando un lecho fijo dentro de un reactor. El uso de este método permite un óptimo balance entre la síntesis y la tasa de sinterización lo que da lugar a productos de alta área superficial específica (Oyama, 1996).

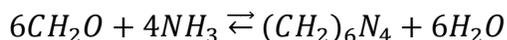
A partir de la obtención de los primeros materiales sólidos de alta área específica basados en carburos y nitruros por el método RTP, el estudio de carburos y nitruros de metales de transición han tenido un constante interés como catalizadores. Es por ello que se han desarrollado otros métodos de síntesis como el método de descomposición térmica (Afanasiev, 2002), reacción de metátesis (O'Loughlin y col. 2001), deposición química de vapor (Nagai, 2007), síntesis autopropagante a alta temperatura (O'Loughlin y col. 2001), pirólisis de compuestos orgánicos (Lianwu y Enxi, 2007), reducción de tetracloruro de vanadio (VCl_4) con NaNH_2 (Chen y col. 2004), entre otros que han sido empleados para producir carburos y nitruros de metales de transición.

Entre esos métodos destaca la descomposición térmica de complejos precursores, el cual es preparado mezclando una solución del compuesto metálico con una solución

de un agente acomplejante en cuya estructura molecular se encuentran presente átomos de N y/o C.

La hexametilentetramina ($(CH_2)_6N_4$) (HMTA) también conocido como hexamina es un compuesto heterocíclico con nitrógeno como elemento puente entre los anillos que configuran la silla (Figura N°5) que suele formar complejos sencillos con metales de transición que permite una adecuada preparación de carburos y nitruros por descomposición térmica, al ser también fuente de nitrógeno y carbono. Se encuentra como polvo blanco cristalino, muy soluble en agua y en solventes polares como metanol o etanol. Se carboniza a partir de los 280 °C y sublima calentando a presión atmosférica produciéndose una descomposición del mismo (Kirk-Othmer, 1992).

Industrialmente la HMTA es empleada para el curado de resinas fenólicas, como agente endurecedor e insolubilizante de proteínas, en la producción del explosivo ciclonita y en medicina como antiséptico urinario (Kirk-Othmer, 1992). La hexametilentetramina es preparada a partir de formaldehído y amoníaco según la siguiente reacción:



En 2002 Afanasiev comenzó a utilizar el método de descomposición térmica de complejos metal-orgánico utilizando HMTA para la síntesis de Mo_2N . Posteriormente también se empleó para la obtención de carburos y nitruros bimetalicos usando las mismas condiciones de síntesis de los sólidos monometálicos. Cabe destacar que los trabajos realizados empleando descomposición térmica no solo han estado limitados al uso de HMTA como agente acomplejante, fuente de carbono y nitrógeno. En 2009 Zhao y col. sintetizaron carburos de vanadio por descomposición térmica de una mezcla de vanadato de amonio, glucosa y urea.

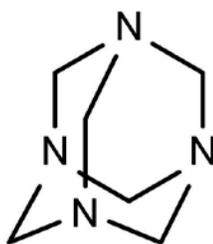


Figura N° 5. Estructura molecular de la hexametilentetramina (Kirk-Othmer, 1992)

2.7 Técnicas de caracterización de catalizadores heterogéneos

Con el objeto de conocer la estructura de los catalizadores sintetizados así como información acerca de las especies químicas que los componen, es necesario realizar un conjunto de técnicas que son descritas a continuación.

Análisis termogravimétrico (ATG): es una técnica de análisis térmico en la que se mide la pérdida o ganancia de masa en una muestra en función de la temperatura. Existen tres tipos de análisis termogravimétrico, el isotérmico donde se mantiene la temperatura constante y se registran los cambios de masa en la muestra, el cuasi isotérmico donde se eleva la temperatura mientras la masa se mantiene constante y se estabiliza a partir del momento en el cual se registra un cambio en la masa, y por último el análisis termogravimétrico dinámico en el cual se eleva la temperatura de manera lineal con una rampa de calentamiento en una atmósfera controlada, generalmente con un gas inerte como nitrógeno mientras se van registrando los cambios en la masa de la muestra (Sierra, 2010). Entre las aplicaciones más importantes de este método destaca el estudio de la estabilidad térmica y composición del material, así como la medida de las variaciones de masa que experimenta la muestra cuando ocurre un proceso de descomposición o sublimación, entre otras.

Difracción de rayos X (DRX): es una técnica de gran importancia empleada para medir e identificar la presencia de estructuras cristalinas específicas o planos cristalinos dentro de un catalizador de alta complejidad. Es posible identificar compuestos en muestras desconocidas utilizando tablas patrones que sirven de referencia. De este método de caracterización se obtienen principalmente tres tipos de

información, que son: las posiciones angulares de las líneas de difracción, sus intensidades, y su forma. La técnica de difracción de polvo consiste en hacer pasar un haz monocromático de rayos X de una sola frecuencia sobre la muestra pulverizada dispersa en un soporte, este haz incide en varias direcciones sobre la superficie y por difracción se genera un patrón de reflexiones que pueden interpretarse aplicando la Ley de Bragg, cuya ecuación:

$$\lambda = 2 d \operatorname{sen}\theta$$

permite relacionar la longitud de onda empleada (λ), la distancia entre los planos de la red cristalina (d) y el ángulo (θ) entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (Atkins, 2006). En la Figura N°6 se muestra un esquema simplificado del funcionamiento del método.

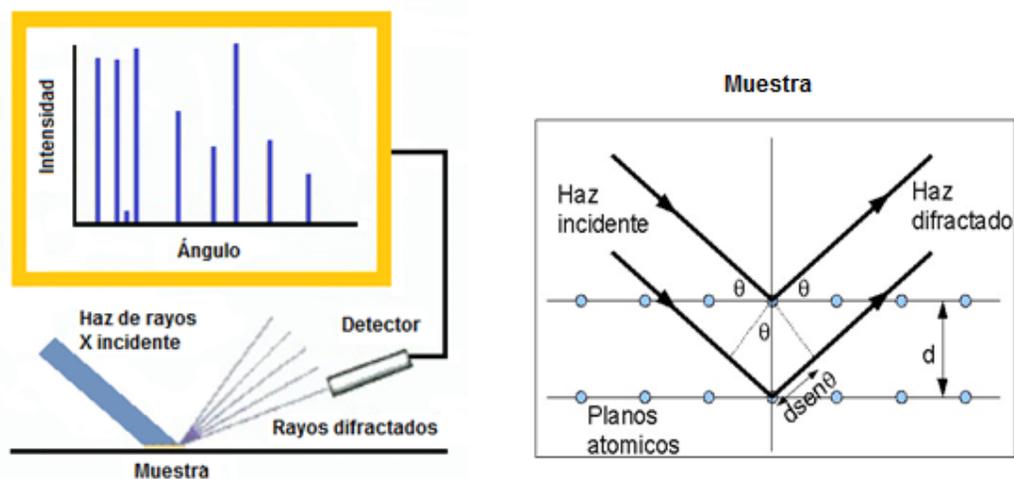


Figura N° 6. Esquema de la técnica de difracción de polvo (Atkins, 2006)

Área específica: es una técnica de caracterización que permite determinar el área superficial específica total que presenta el sólido. Consiste en hacer mediciones sucesivas de la cantidad de gas adsorbido en los poros de la muestra hasta lograr su saturación, para luego construir las isotermas de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Se emplea un gas no polar, generalmente nitrógeno o un gas noble, y las isotermas de adsorción resultantes dependerán del tipo de superficie y de la porosidad (Carballo, 2002).

La medición del área específica es de gran interés en la catálisis porque permite conocer el área disponible en la superficie de un catalizador, parámetro inversamente proporcional a la cristalinidad de un sólido, es decir, cuanto más amorfo sea un sólido este tendrá mayor área específica.

Análisis químico elemental (AQE): es una técnica instrumental que busca determinar por análisis el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólidas como líquidas. Es una técnica destructiva, porque se somete a la muestra a una oxidación térmica a alta temperatura para conseguir la conversión total en CO₂, H₂O y N₂, que son los indicadores de carbono, hidrógeno y nitrógeno respectivamente. Estos productos gaseosos son separados en una columna cromatográfica donde es posible su cuantificación. Esta técnica analítica es complementaria de otras de análisis estructural para determinar la fórmula molecular del compuesto y evaluar la pureza de la muestra (Carballo, 2002).

Microscopia electrónica de barrido (MEB): es una técnica que permite obtener imágenes de gran resolución de una serie de materiales. Este análisis es útil en la caracterización catalítica porque permite evaluar las propiedades morfológicas de los catalizadores. Consiste en utilizar un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar la imagen, explorando así la superficie punto por punto (Carballo, 2002). Generalmente estos microscopios vienen equipados con un microanalizador químico por EDX, técnica analítica para el análisis elemental o caracterización química de una muestra.

Plasma de acoplamiento inductivo (ICP): es una técnica donde se introduce de forma continua una muestra líquida y un sistema de nebulización para formar un aerosol que es transportado por argón al quemador de plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas

características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas (Skoog, 2001).

2.8 Antecedentes

Previamente se han realizado una gran cantidad de investigaciones orientadas a mejorar los catalizadores de hidrot ratamiento, con el fin de lograr mayores rendimientos en la remoción de heteroátomos mediante reacciones HDS y HDN principalmente. La atención se ha centrado en los últimos años en la obtención de carburos y nitruros de metales de transición. A continuación se mencionan varios de estos trabajos.

Benitez, A. (1992) sintetizó catalizadores de NiW por impregnación, soportados en alúmina modificada con flúor. Se evaluó su efecto en reacciones de HDS de tiofeno y HDN de piridina, dando como resultado un aumento de la actividad catalítica de ambas reacciones para contenidos de flúor superiores al 1%. Para distintos contenido de flúor (0-2,5% en peso) aumentó la acidez superficial de la alúmina, que modifica la dispersión de los sitios activos. La caracterización de los catalizadores se realizó principalmente por DRX, área específica, espectroscopia de reflectancia difusa y medidas de acidez.

Yu, C y col. (1994) estudiaron las propiedades catalíticas, estructurales y superficiales de oxinitruros bimetálicos V-Mo para hidrodeshnitrogenación, haciendo uso del método de Reacción a Temperatura Programada, ya que este método ha sido estudiado desde 1980 y se ha demostrado que haciendo uso del mismo se obtienen carburos y nitruros de alta área específica. Para la síntesis se utilizó una corriente de gas amoníaco, empleando una tasa de calentamiento de 5K/min hasta alcanzar la temperatura $T_f=1037K$, finalizada la reacción la muestra fue pasivada con una mezcla de 0,5% O_2 - 99.5% He. Los oxinitruros obtenidos por este método ($V_{2.0} Mo_{1.0} O_{1.7} N_{2.4}$) demostraron tener mayor actividad hacia la hidrodeshnitrogenación de quinolina y mayor área específica ($74m^2/gr$) que los nitruros convencionales (VN, Mo_2N).

Ramanathan, S. y Oyama, T. (1995) sintetizaron una serie de catalizadores de hidrotratamiento basados en carburos y nitruros de metales de transición, molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio y titanio por el método de reacción a temperatura programada. Como fuente de carbono se usó una corriente de 20% CH₄/H₂, y como fuente de nitrógeno NH₃ al 100%. Para la caracterización de los catalizadores se empleó el método de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y determinación de área específica por el método BET. Para la prueba de actividad catalítica fue empleada una mezcla de moléculas modelo compuesta por benzotiofeno (azufre), quinolina (nitrógeno), benzofurano (oxígeno) y tetralina (aromático). Los resultados reportaron una buena actividad para HDN de quinolina con el siguiente orden de actividad de metales: grupo 6 > grupo 5 > grupo 4. Adicionalmente el Mo₂C mostró una mayor actividad para HDN comparado con el catalizador comercial de Ni-Mo/Al₂O₃.

Saijkowski y Oyama (1996) compararon el catalizador Mo₂C/Al₂O₃ con los sulfuros comerciales MoS₂/Al₂O₃ y NiMoS/Al₂O₃ para la HDN de gasolina y observaron mayor actividad en el carburo de molibdeno, en todos los casos las actividades fueron comparadas en base a los sitios activos (números de átomos de Mo superficiales), los resultados pueden ser atribuidos a la gran cantidad de Mo₂C sobre la superficie.

Preiss y col. (1999) prepararon tartrato de vanadio y cromo a partir de soluciones acuosas y los utilizaron como precursores para reacciones carbotérmicas sin y con nitruración simultánea. Como primer paso ocurre la pirolisis a 600°C del compuesto con la formación de una mezcla de carbón y óxidos amorfos tipo M₂O₃, una subsiguiente reducción carbotérmica bajo atmósfera de Ar de la mezcla a temperaturas entre 800-1000°C produce la fase V₈C₇, mientras que la misma reacción bajo un flujo de N₂, produce una solución sólida de V(C, N, O).

Afanasiev, P. (2002) utilizó el método de descomposición térmica para sintetizar nitruros de molibdeno a partir de la descomposición de un precursor. Este se obtuvo

con una mezcla de sal de molibdeno y el HMTA cumpliendo la función de agente acomplejante. La descomposición térmica se realizó a una temperatura entre 550 °C y 800 °C en un reactor de cuarzo, acoplado a un sistema de flujo de gases, específicamente argón. También fue utilizado este método para obtener carburos y nitruros bimetálicos de metales de transición. La investigación dio como resultado una morfología laminar dispersa del nitruro de molibdeno con un área específica alta (70-150 m²/g). Se observó que el Mo₂C cristalino se obtiene a una temperatura de 650°C donde el área específica fue alrededor de 139 m²/g, sin embargo esta decrece hasta 71 m²/g a una temperatura de 800°C.

Chouzier, S. y col (2006) sintetizaron carburos y nitruros binarios de metales de transición, empleando el método de descomposición térmica del precursor, formado por una mezcla de sal de molibdeno y sal de cobalto, con hexametilentetramina (HMTA). Para obtener los carburos y nitruro, emplearon una corriente de gases a una temperatura entre 823 y 1123 K, que proporcionaron carbono y nitrógeno. Durante la descomposición, el HMTA actuó a la vez como agente reductor y como una fuente de carbono y nitrógeno. Posterior a la reacción, el catalizador fue pasivado por un espacio de 2 horas con una corriente de nitrógeno saturada de agua, con el objeto de evitar la oxidación completa del catalizador. Este estudio demostró que la composición del precursor y las condiciones de descomposición (características del gas empleado), son los parámetros clave para influir en la naturaleza de las fases obtenidas. El área específica obtenida empleando esta técnica estaba en un rango entre 90-110 m²/g.

Wang, H-M y col (2007) prepararon fases β -Mo₂C/Al₂O₃ y γ -Mo₂N/Al₂O₃ por el método de descomposición térmica de alúmina impregnada con soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio y hexametilentetramina, las actividades en HDS de dibenzotiofeno resultaron ser mayores que los respectivos sólidos sintetizados por RTP.

Lumbreras J. y col. (2008) estudiaron la influencia del flujo de gas carburizante. Para ello, prepararon dos carburos de vanadio con diferentes flujos de gas (CH_4/H_2) a 660 mL/min y 8 mL/min, ambos se calentaron hasta 900°C a una velocidad de 1°C/min y un nitruro de vanadio con un flujo de 660 mL/min a una velocidad lineal de 1°C/min desde temperatura ambiente hasta 530°C. Los resultados de DRX determinaron que a bajos flujos de gas, muestra una mezcla de fases V_2O_3 y VC probablemente por el bajo contenido de H_2 , por lo cual no se logra el desplazamiento completo del oxígeno en la V_2O_5 impidiendo la carburización completa del vanadio. Todos los sólidos resultaron activos en la hidrodesulfuración de tiofeno, sin embargo el nitruro se desactivó más rápidamente, mientras en la hidrodesulfuración de un gasóleo pesado de vacío, la fase pura del carburo de vanadio fue más activa que la fase del nitruro de vanadio. La densidad API del gasóleo después de reacción se incrementó indicando la modificación de las moléculas que componen el gasóleo, haciendo más ligero el combustible como consecuencia de la ruptura de enlaces C-S y C-N que llevan a moléculas de menor peso molecular, esta ruptura debe ser promovida por la acidez del catalizador. Las propiedades ácidas de los carburos son fuertemente dependientes de las condiciones de síntesis; un flujo alto de la mezcla carburante lleva a la obtención de un carburo con mayor área específica y sitios ácidos débiles.

CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO

Para cumplimiento de los objetivos planteados anteriormente, fue necesario realizar un conjunto de procedimientos cuya metodología se explica en detalle a continuación.

3.1 Preparación del soporte

Trituración y tamizado de la alúmina: se emplearon pellets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 1/8" de la casa Rhone Poulenc con volumen total de poro 1,14 cc/g, densidad de empaque 0,395 kg/L y área específica de 255 m²/g. Para lograr un tamaño de partícula adecuado fue necesario triturar los pellets que posteriormente se tamizaron hasta obtener partículas de 150 micras.

Modificación del soporte: con el objeto de modificar el soporte, se incorporó flúor en una primera etapa antes de calcinar la alúmina. El soporte fue preparado a partir de una disolución de fluoruro de sodio (NaF, Riedel-de Häen 99.9%), con una concentración determinada que permitió tener una cantidad de flúor igual al 2% de la masa del soporte a preparar. Posteriormente se agregó la alúmina, dejando la mezcla en agitación durante 18 horas a una temperatura entre 50 y 60 °C. Transcurrido ese lapso de tiempo se filtró el sólido y se dejó secar en una estufa durante 6 horas a 80 °C.

Calcinación del soporte: luego de modificar la alúmina con flúor, se procedió a calcinarla a una temperatura de 500 °C por 8 horas aproximadamente. De la misma manera se calcinó la alúmina sin modificar. El objetivo de la calcinación es eliminar la humedad y las impurezas orgánicas presentes en la alúmina. Como se puede apreciar en la Figura N°3 a esa temperatura de calcinación se garantiza que la fase cristalina sea $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2 Síntesis de los sólidos precursores

Los precursores fueron preparados empleando la técnica de impregnación sucesiva, para ello se preparó una solución que contenía una cantidad de metavanadato de amonio (NH_4VO_3 , Analar 99,0%) para garantizar un 12% en masa de vanadio en el precursor. De igual manera se procedió a preparar una solución de heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Analar 99,0%) para obtener 12% en masa de molibdeno en el precursor. También se preparó una solución de HMTA ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, Loba Chemie 99,5%) con una relación metal/hexametilentetramina de 1:10 molar respecto a los metales. Para realizar la impregnación de los metales sobre la superficie del soporte, se añadió la solución de HMTA y la de metavanadato de amonio para impregnar la alúmina sin modificar, con agitación a una temperatura entre 50 y 60 °C hasta evaporar la mayor parte del agua. Posteriormente se añadió la solución de molibdeno manteniendo la agitación y la temperatura hasta nuevamente evaporar la mayor parte del agua (Figura N°7). Al finalizar la impregnación se procedió a secar el sólido en la estufa a una temperatura de 80 °C. El mismo procedimiento fue utilizado para impregnar la alúmina modificada. En la Tabla N°4 se muestran las características de ambos precursores caracterizados.

Tabla N° 4. Características de precursores sintetizados

Soporte	Nombre	Vanadio % p/p	Molibdeno % p/p	HMTA (relación molar)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	P-VMo/A	12	12	1:10 (VMo/HMTA)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fluorada	P-VMo/F	12	12	1:10 (VMo/HMTA)



Figura N° 7. Precursor obtenido por impregnación sucesiva

3.3 Caracterización de los sólidos precursores

Para conocer las características de los precursores, como la composición del material, la estabilidad térmica y comprobar la existencia de especies químicas presentes, se realizaron tres técnicas de caracterización que son explicadas en detalle a continuación.

Difracción de rayos X: esta técnica fue aplicada a los dos precursores sintetizados, así como a sus respectivos soportes (γ - Al_2O_3 y γ - Al_2O_3 modificada con flúor). El equipo empleado fue el X-Ray Diffractometer, Modelo D5005, Marca SIEMENS, con radiación de cobre ($\text{CuK}\alpha$) perteneciente al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Para el estudio de estas cuatro muestras se empleó el método de polvo con un rango de barrido entre 5 - 90° de 2θ . En la Figura N° 8 se observa una foto referencial del equipo empleado.



Figura N° 8. SIEMENS X-Ray Diffractometer D5005

Análisis termogravimétrico: con esta técnica fue posible evaluar la estabilidad térmica y composición del precursor P-VMo/A. El equipo empleado fue un DUPONT 951 Thermogravimetric Analyzer, que se encuentra ubicado en el Centro de Química del IVIC, con rango de temperatura entre 25 y 1000 °C. Para la realización de esta técnica se emplearon 400 mg de muestra, en una atmósfera de H₂-N₂ bajo un flujo de 100 mL/min, con rango de temperatura entre 25 y 900 °C. En la Figura N°9 se presenta el equipo Thermogravimetric Analyzer.



Figura N° 9. Equipo de análisis termogravimétrico DUPONT 951

Análisis elemental: se llevó a cabo en un analizador elemental Marca FISIONS CARLO ERBA EA-1108 CHN-S-0 (Figura N° 10) ubicado en el Centro de Química del IVIC. Esta técnica fue aplicada para ambos precursores con el fin de obtener su composición química elemental (N, C, H y S). El equipo dispone de un detector de conductividad térmica encargado de medir el paso de los gases de combustión (CO_2 , H_2O y N_2) por la columna cromatografía luego de someter la muestra a una oxidación térmica total a una temperatura entre 1600 y 1800 °C.



Figura N° 10. Analizador elemental FISIONS CARLO ERBA EA-1108 CHN-S-0

Plasma de acoplamiento inductivo (ICP): con esta técnica fue posible determinar los porcentajes de los elementos metálicos en los precursores. El equipo empleado fue un Espectrofotómetro de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES), marca PERKIN ELMER, Modelo Optima 3000, de configuración radial. Cuenta con antorcha de cuarzo desmontable empleando argón de alta pureza, inyector de alúmina de 1,5 mm de diámetro, nebulizador concéntrico (Tipo Meinhard), cámara de spray tipo Scott y bomba peristáltica. Las longitudes de onda utilizadas para cada elemento fueron V: 292,402 nm; Mo: 202,301 nm.

3.4 Síntesis de los carburos y nitruros

Para obtener los carburos y nitruros de vanadio-molibdeno por descomposición térmica, se empleó hidrógeno (H₂, OXICAR 99,99%), nitrógeno (N₂, OXICAR 99,99%) y gas licuado de petróleo (GLP, PDVSA GAS). El procedimiento consistió en colocar cierta cantidad del precursor obtenido previamente dentro de un reactor de cuarzo. Posteriormente el reactor se introdujo en un horno de alta temperatura THERMOLYNE TUBE FURNACE F21135, donde se conectó a un sistema de flujo de gases, por el cual circuló el respectivo gas de la experiencia a realizar a un flujo de 100 mL/min (Figura N°11). En total se sintetizaron seis sólidos cuyas condiciones de síntesis se detallan en la Tabla N°5

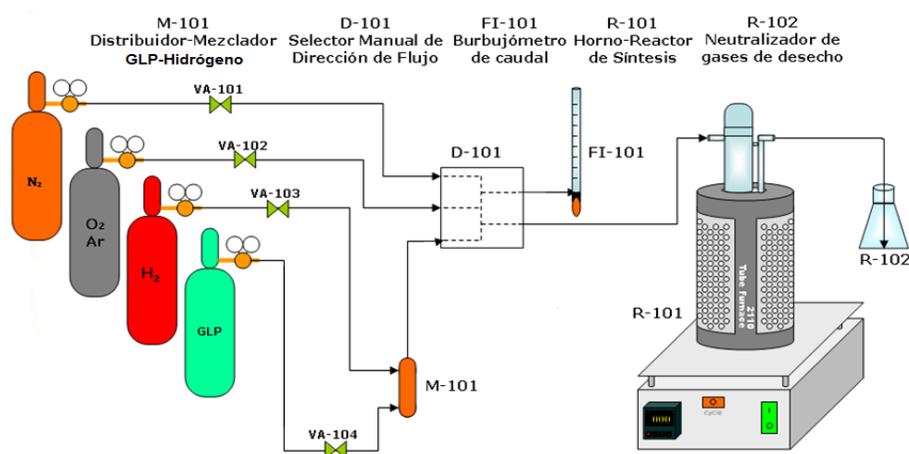


Figura N° 11. Diagrama de flujo del sistema de síntesis

Tabla N° 5. Condiciones de reacción para la síntesis de carburos y nitruros

Precursor	Sólido	Gas de síntesis	Flujo de gas (mL/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Alúmina fluorada	VMo/F-N	N ₂	100	600	1
	VMo/F-H	H ₂	100	600	1
	VMo/F-GLPH	GLP/H ₂ (80% v/v H ₂)	100	600	1
Alúmina	VMo/A-N	N ₂	100	600	1
	VMo/A-H	H ₂	100	600	1
	VMo/A-GLPH	GLP/H ₂ (80% v/v H ₂)	100	600	1

El horno empleado incluye un controlador de temperatura EURO THERM 2116 que permite el aumento de temperatura de manera controlada y uniforme. La rampa de calentamiento seleccionada fue de 5°C por minuto, calentando desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 600 °C, condición que se mantuvo durante 1 hora. Una vez finalizado el tiempo de reacción se dejó enfriar el reactor hasta temperatura ambiente, manteniendo el flujo de gas reactivo, luego se pasivó las muestras por 45 min con una mezcla 1% O₂/Ar (AGA, 99,99%) con flujo de 50 mL/min, con el propósito de evitar que los catalizadores reaccionen con el oxígeno del ambiente debido a que estos son pirofóricos. En la Figura N°12 se observa el montaje de reacción.



Figura N° 12. Montaje del sistema de síntesis de sólidos catalíticos

3.5 Caracterización de los catalizadores

Se aplicará la técnica de difracción de rayos X y análisis químico elemental a los catalizadores de la misma forma a la aplicada a los precursores. No obstante, se realizarán técnicas adicionales para evaluar las características de los catalizadores sintetizados. Estas técnicas se detallan a continuación.

Medición de área específica: para la obtención del área específica de los seis sólidos sintetizados así como de los dos soportes empleados ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con flúor) se utilizó el equipo QUANTASORB de QUANTACHOME ubicado en el IVIC (Figura N°13). El procedimiento consistió en colocar 100 mg de la muestra dentro de un portamuestra de vidrio para luego dejarlas por 48 h dentro de la estufa a una temperatura de 80 °C con el objeto de desgasificar el sólido. Transcurrido ese tiempo, se tomó uno de los portamuestra y se colocó en el puerto de desgasificación del QUANTASORB por 90 minutos con una manta de calentamiento con temperatura entre 200 y 300 °C para acelerar el proceso de desgasificación. Luego el portamuestra fue colocado en el puerto de análisis para sumergirlo en un baño criogénico con nitrógeno líquido a -196°C para inducir la fisisorción de nitrógeno al formar una monocapa sobre la superficie de la muestra en análisis. Posteriormente se retiró el baño criogénico y se sustituyó por agua a temperatura ambiente para inducir la desorción de nitrógeno, cuya medición permitió el cálculo del área específica.



Figura N° 13. Equipo QUANTASORB para medición de área específica

Microscopía electrónica de barrido: se obtuvieron micrografías de los seis catalizadores obtenidos. En la microscopía electrónica de barrido, los electrones son utilizados principalmente para examinar la superficie de la muestra, para obtener información de la morfología de las partículas del catalizador, también suele enfocarse en el estudio del tamaño y forma de las partículas del catalizador. El equipo empleado (Figura N°14) fue un microscopio de barrido Jeol JSM 6390 marca Oxford Instruments equipado con un microanalizador químico por EDX ubicado en la Universidad Simón Bolívar.



Figura N° 14. Microscopio de barrido Jeol JSM 6390

3.6 Actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica se dividieron en dos partes, la primera de ellas consistió en la realización de reacciones de HDS utilizando una molécula modelo sulfurada, específicamente tiofeno. La segunda etapa de la evaluación catalítica consistió en la realización de reacciones de hidrotratamiento de gasóleo de vacío para estudiar las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN).

3.6.1 Reacciones de HDS de tiofeno

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor batch modelo Parr 4843 de volumen 100 mL (Figura N° 15) con 300 mg de catalizador en cada reacción. Se preparó una solución de 50 mL de heptano (C_7H_{16}) con 10% de tiofeno (C_4H_4S) y 2% de disulfuro de carbono (CS_2), que fue introducida al reactor junto al sólido.

Las muestras fueron presulfuradas *in situ* durante el tiempo de calentamiento donde se aplicó una primera rampa desde 25°C hasta 200°C con 25°C/min, y una segunda desde 200 °C hasta 350 °C con 10 °C/min. A los productos de reacción se les determinó la cantidad de azufre y nitrógeno empleando el analizador marca ELEMENTAR modelo TRACE SN CUBE con las siguientes características:

- Relación de gases Ar/O₂ = 80/20
- Temperatura del tubo de combustión de S: 1150°C
- Temperatura del tubo de combustión de N: 1150°C
- Presión del aire: 1100-1150 mbar
- Presión de la mezcla Ar/O₂ : 1100-1150 mbar
- Flujo del aire: 300-350 mL/min
- Flujo de la mezcla Ar/O₂: 300/350 mL/min
- Detectores: NO y NOx Marca HORIBA modelo APNA-370. Quimiluminiscencia (CLD). SO₂ Marca HORIBA modelo APSA-370. UV-Fluorescencia (UVF).



Figura N° 15. Sistema de reacción empleado para la HDS de tiofeno

3.6.2 Reacciones de HDS y HDS de gasóleo de vacío

El gasóleo de vacío (VGO) utilizado fue proporcionado por PDVSA-INTEVEP, y corresponde a un crudo Merey. Para caracterizarlo se determinó su viscosidad y densidad, así como la cantidad de azufre y nitrógeno empleando el mismo analizador de las muestras de tiofeno.

El equipo empleado fue un reactor Parr 4848 de volumen 50 mL, como se observa en la Figura N°16. El sistema cuenta con una entrada de gases por donde es alimentado el hidrógeno, una salida de líquido por la cual es posible tomar las muestras en cada intervalo de tiempo y una salida de gases que permite la despresurización del sistema luego de realizada cada experiencia.



Figura N° 16. Sistema de reacción empleado para ensayos catalíticos con VGO

El sistema de reacción permite previo a la evaluación de la actividad catalítica, un pretratamiento de sulfuración por lo que 25 mL de una mezcla de 3% de disulfuro de carbono (CS_2 , Riedel-de Hæn 99.9%), 10% en gasóleo de vacío (VGO) y heptano (C_7H_{16} , Aldrich 99.9%), fue introducida en el reactor junto al sólido, donde posteriormente se aplicó una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar $300\text{ }^\circ\text{C}$ que se mantuvieron por 2 horas. Finalizado ese lapso de tiempo, se elevó la

temperatura hasta 350 °C manteniendo la rampa de calentamiento, momento en el cual fue presurizado el sistema con 70 atm de hidrógeno, presión utilizada para simular las condiciones industriales de hidrotratamiento de VGO (Tabla N°2). Durante las siguientes 2 horas fue llevada a cabo la reacción y al finalizar ese tiempo se tomó una muestra del contenido final en el reactor luego de enfriado el sistema.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos así como su discusión, luego de ejecutar el procedimiento experimental descrito en el apartado anterior.

4.1 Caracterización de sólidos precursores

Una vez sintetizados los precursores se procedió a su caracterización, para ello se empleó la técnica de análisis termogravimétrico (ATG), difracción de rayos X (DRX) y análisis químico elemental (AQE).

4.1.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

Como se explicó anteriormente, con esta técnica es posible evaluar la estabilidad térmica y composición del precursor P-VMo/A (soportado en alúmina sin fluoración). En la Figura N°17 se muestra el termograma ATG, también llamada curva termogravimétrica o de descomposición térmica del precursor P-VMo/A en atmósfera reductora 10% H₂/N₂.

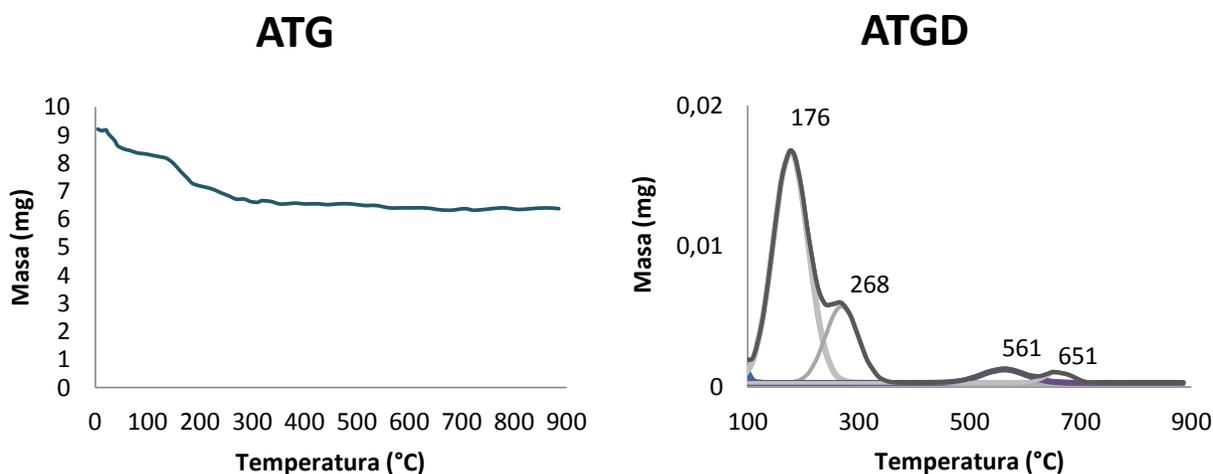


Figura N° 17. Termogramas de descomposición del precursor P-VMo/A

La curva ATGD representa la primera derivada de la curva ATG, donde los picos indican los puntos de máxima velocidad de pérdida de peso. La grafica ATG proporciona información sobre la variación de la masa de la muestra mientras es sometida a un aumento gradual de temperatura. Con el análisis diferencial es posible evaluar la temperatura puntual donde se registra la mayor tasa de descomposición y así poder identificar el compuesto que está interviniendo en ese proceso.

El primer cambio de masa que experimenta la muestra de precursor desde el inicio de la prueba hasta una temperatura de 300 °C ocurre por la pérdida de agua, en un principio humedad contenida en la muestra (agua no estructural) y posteriormente por el desprendimiento de las moléculas de agua estructural remanentes en la sal de molibdeno. La segunda etapa de descomposición térmica empieza en torno a 125 °C y hasta 175 °C, donde el precursor experimenta una disminución de masa del 10% asociado a la pérdida del ión amonio en forma de amoníaco coincidiendo con lo reportado por Afanasiev (2002). Entre 200 y 350 °C se pierden otro 10% de total de masa inicial correspondiente a la descomposición térmica de HMTA, con una velocidad máxima de descomposición en 268 °C. Finalmente se encuentran pequeños cambios de masa a 561 y 651 °C que puede ser atribuido a la reducción del óxido de molibdeno.

Una de las características más sobresalientes de estos resultados es que permite conocer la temperatura óptima para llevar a cabo la síntesis de carburos y nitruros. A 600 °C está garantizada la eliminación de agua, la descomposición de HMTA que es la fuente de carbono y nitrógeno para la formación de carburos y nitruros y la descomposición de las sales metálicas que son la fuente de vanadio y molibdeno. Otro aspecto de importancia es el porcentaje final de pérdida de masa de ~ 30%, asociado a la formación de H₂O, NH₃ y CO como lo reporta Afanasiev (2002) producto de la descomposición de agua, amonio y HMTA en exceso presente en la muestra que garantiza una disposición de carbono y nitrógeno lo suficientemente alta como para dar paso a la formación de carburos y nitruros.

4.1.2 Análisis elemental

En la Tabla N°6 se presentan los resultados del análisis elemental realizado a los precursores P-VMo/A y P-VMo/F, donde se observa su contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y flúor. Estos resultados indican un porcentaje alto de carbono y nitrógeno como era esperado por la presencia del agente acomplejante HTMA que es una fuente importante de estos dos elementos para favorecer la formación de fases carburadas y/o nitruradas.

Tabla N° 6. Composición elemental de los precursores P-MoV-N y P-MoV-F

Muestra	% N (p/p)	% C (p/p)	% H (p/p)	%F (p/p)
P-VMo/A	23,26	33,05	6,00	0
P-VMo/F	26,58	33,04	5,78	0,90

La Tabla N°7 contiene los resultados del análisis cuantitativo de vanadio y molibdeno realizada a los precursores P-MoV-N y P-MoV-F, utilizando el método de espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Los porcentajes en peso de ambos metales (vanadio y molibdeno) son aproximadamente 2% del peso total del precursor, indicando un resultado consistente con la cantidad de metavanadato de amonio (NH_4VO_3) y heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) añadida al proceso de impregnación sucesiva del soporte para obtener un 12% en peso de los metales respecto a la masa de alúmina (Al_2O_3), debido a que durante la impregnación se añadió el agente acomplejante HTMA en una relación V:HTMA igual a 1:10 para garantizar un exceso de la fuente de carbono y nitrógeno, que provocó un aumento significativo en la masa total del precursor, trayendo como consecuencia la disminución de los porcentajes máxicos relativos de los demás compuestos presentes. También se observa que la composición de ambos precursores es similar en la composición elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, así como el porcentaje en peso de los metales puesto que la diferencia entre ellos fue únicamente la modificación del soporte en uno de los casos.

Tabla N° 7. Concentración de metales en los precursores

Muestra	Relación V:Mo	% V (p/p)	% Mo (p/p)
P-VMo/A	1:1	2,12 ± 0,04	2,16 ± 0,03
P-VMo/F	1:1	2,01 ± 0,03	2,29 ± 0,02

Conocida la composición elemental de los precursores P-VMo/A y P-VMo/F, así como los porcentajes de los elementos metálicos, es posible determinar su fórmula empírica, que es mostrada en la Tabla N° 8.

Tabla N° 8. Fórmula empírica de precursores P-VMo/A y P-VMo/A

Precursor	Formula empírica
P-VMo/A	$(\text{NH}_4)_5\text{V}_3\text{Mo}_2\text{O}_{16}[(\text{CH}_2)\text{N}_4]_{36}(\text{H}_2\text{O})$
P-VMo/F	$(\text{NH}_4)_5\text{V}_3\text{Mo}_2\text{O}_{15}[(\text{CH}_2)\text{N}_4]_{34}(\text{H}_2\text{O})$

4.1.3 Difracción de rayos X de precursores

En esta parte se detallan los resultados obtenidos de la técnica de difracción de rayos X, empleada para identificar las fases presentes en los soportes y precursores.

Los difractogramas obtenidos para cada muestra fueron comparados con una base de datos de compuestos químicos, en este caso particular la base de datos Powder Diffraction Methods (PDF) de la Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Este archivo contiene patrones de difracción de rayos X de polvos constituidos por una sola fase, presentados en forma de tablas con información sobre los espaciamentos interplanares y las correspondientes intensidades relativas, junto a otras propiedades físicas y cristalográficas pertinentes de cada fase. Estos datos fueron adquiridos a través de contribuciones individuales de científicos, laboratorios de corporaciones, revisiones en la literatura especializada y a través de una serie de acuerdos de colaboración con varias organizaciones internacionales de bases de datos.

En primer lugar en la Figura N°18 se tienen los difractogramas de los soportes empleados, el de γ -Al₂O₃ y el de γ -Al₂O₃ modificada con flúor. Esta técnica de difracción de polvo como se describió en el apartado anterior, fue realizada para un barrido de 2θ entre 15 y 90°, garantizando así el rango de ángulos donde es posible la visualización de las respuestas de difracción del haz de rayos X para las fases de interés. El objetivo de la realización de esta prueba a los soportes fue la de tener un patrón de referencia para poder observar los cambios generados en los difractogramas de los catalizadores luego de llevado a cabo la reacción. Una de las principales limitaciones de esta técnica al usar γ -Al₂O₃ es que sus señales características solapan las de otros compuestos, como carburos y nitruros de los metales empleados en la síntesis.

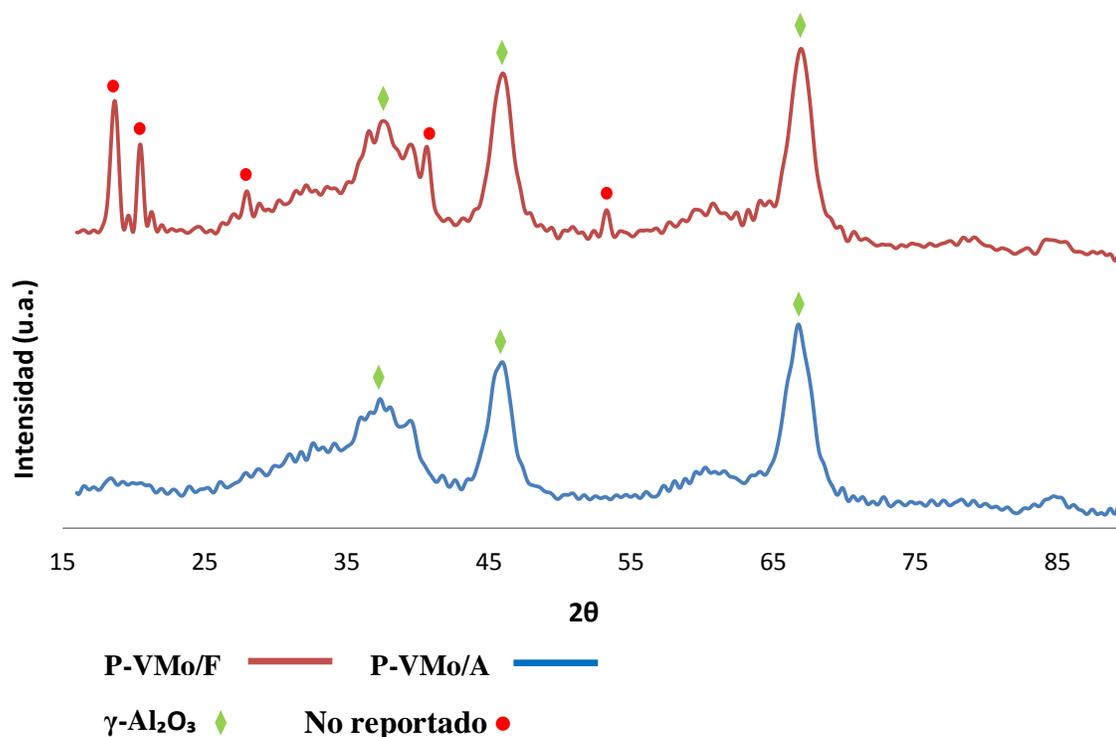


Figura N° 18. Difractograma de γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃ fluorada

Se observa en ambas gráficas señales características de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en ángulos de 2θ iguales a $37,64^\circ$, $39,52^\circ$, $45,90^\circ$ y $67,09^\circ$ (JCPDF-100-425). La diferencia más significativa entre ambos soportes son los picos presentes en la alúmina modificada en ángulos de 2θ iguales a $18,50^\circ$ y $20,28^\circ$ producto de la incorporación de fluoruro de sodio (NaF). No fue posible identificar los compuestos que generaron esas señales, lo que puede significar la formación de nuevas especies no reportadas anteriormente, sin embargo se pudo descartar la presencia de NaF y la formación de AlF_3 porque no se halló ninguna de sus señales características, tal como lo reporta Benítez (1992) para el caso de catalizadores de NiW soportados en alúmina fluorada. De mismo modo se identificaron para la alúmina fluorada dos picos en $27,72^\circ$ y $53,08^\circ$ de menor intensidad respecto a los anteriores, que tampoco corresponden a AlF_3 . Estos difractogramas serán la base de comparación para poder identificar los compuestos formados en los difractogramas de los sólidos catalíticos.

La Figura N°19 contiene los difractogramas de ambos precursores obtenidos. Las señales características del precursor P-VMo/F muestran la presencia del compuesto acomplejante HMTA, con rango de 2θ entre 18 y 49° con valores de ($17,88^\circ$, $31,20^\circ$, $36,16^\circ$, $44,67^\circ$ y $48,01^\circ$) (JCPDF-32-1708). También es posible identificar alúmina en la muestra a pesar de la baja intensidad en sus señales, debido a los picos de HMTA que tienen una intensidad elevada, posiblemente por la relación en exceso empleada respecto a los demás compuestos en el precursor. En la figura no se observa la presencia de metavanadato de amonio o heptamolibdato de amonio. También se muestran las señales del precursor P-VMo/A donde es posible observar la similitud entre los patrones del precursor que contiene flúor, donde se detecta la presencia de HMTA y alúmina, por lo tanto no es posible identificar la presencia de flúor o de compuestos fluorados en el precursor P-VMo/F.

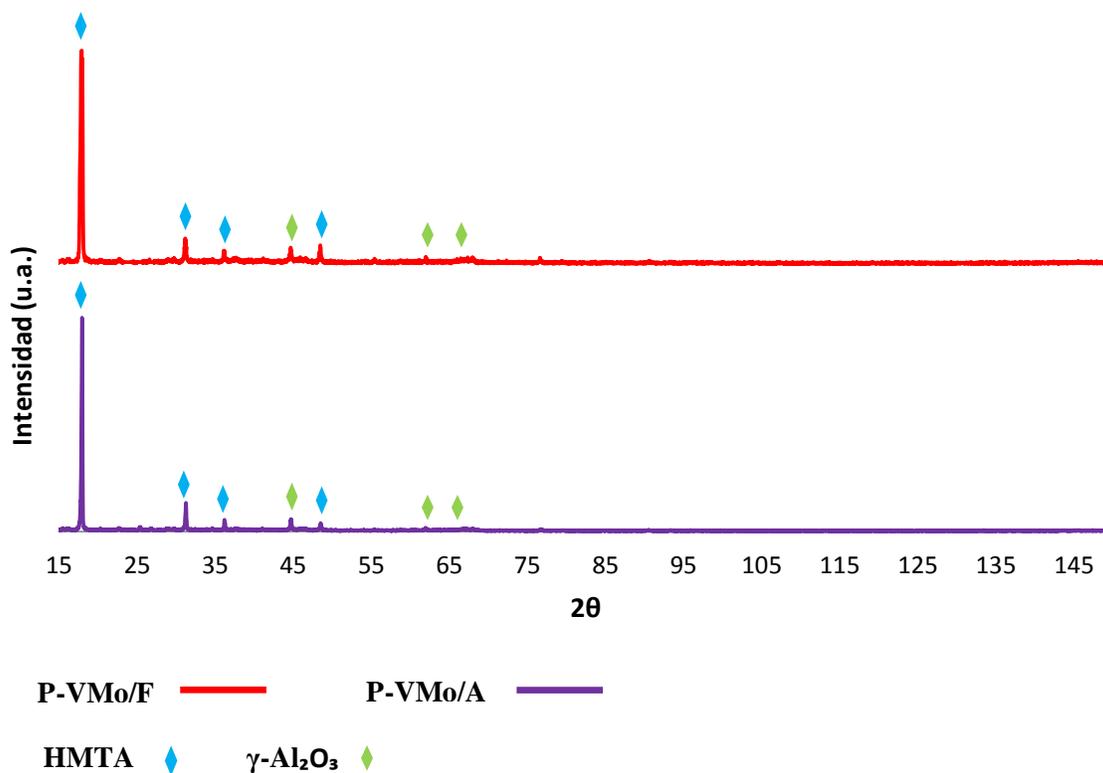


Figura N° 19. Difractograma de los precursores P-VMo/A y P-VMo/F

4.2 Caracterización de catalizadores

Una vez caracterizados los complejos precursores, se caracterizaron los catalizadores mediante una serie de técnicas, entre ellas: análisis químico elemental, área específica, difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido, cuyos resultados se exponen a continuación.

4.2.1 Análisis químico elemental

Luego de caracterizados los complejos precursores, se les determinó el contenido de nitrógeno, carbono e hidrógeno, mediante análisis elemental. En la Tabla N° 9 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla N° 9. Composición elemental de catalizadores

Muestra	% Nitrógeno (p/p)	% Carbono (p/p)	% Hidrógeno (p/p)
VMo/A-H	8,172	22,515	1,669
VMo/A-N	6,566	21,374	1,080

Uno de los aspectos más destacables de estos resultados es el contenido de hidrógeno en la muestra que señala el porcentaje de conversión que tuvo la reacción. El precursor sin flúor contenía un 6% de hidrógeno mientras que los sólidos VMo/A-H y VMo/A-N tienen un 1,669 % y 1,080 % respectivamente, indicando conversiones entre 70 y 80% aproximadamente. Esta suposición se realiza asumiendo que ese remanente de hidrógeno pertenece al complejo de HMTA o a las sales metálicas que no reaccionaron completamente para formar carburos y nitruros con los metales.

El catalizador VMo/A-H (sintetizado con hidrógeno) tiene un porcentaje de nitrógeno de 8,172%, sin embargo el catalizador VMo/A-N (sintetizado con nitrógeno) sólo 6,566% de nitrógeno, esto indica que el gas reactivo empleado para la síntesis no es una fuente de nitrógeno a la temperatura de reacción empleada para el caso del sólido VMo/A-N tal como lo señalaba Afanasiev (2002), quien comparó el porcentaje de nitruros formados para un catalizador sintetizado con flujo de nitrógeno con otro sintetizado con flujo de gas inerte, específicamente argón, concluyendo que las composiciones de nitrógeno entre ambos sólidos no mostraban mayores diferencias.

Para ambos catalizadores, el contenido de carbono es elevado, esto se puede deber a la presencia de fases carburadas que se obtienen por la reducción del complejo metal-orgánico debido a la presencia de gases con efecto reductor (H_2), en el cual la presencia del HMTA garantiza una cantidad de carbono suficiente para que se esté formando estas fases. Este resultado coincide con el obtenido anteriormente para catalizadores no soportados de VMo en donde se utilizó el mismo procedimiento de síntesis (Pfaff ,C. 2013).

Con la finalidad de determinar las concentraciones de los metales presentes en las muestras, se empleó el método de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), de manera análoga al realizado a los precursores. Con estos resultados se pudo estimar los valores reales de las relaciones atómicas V/Mo. En la Tabla N°10 se presentan estos resultados.

Tabla N° 10. Concentración de metales en los sólidos VMo/F-H y VMo/A-N

Muestra	Relación V:Mo	% V (p/p)	% Mo (p/p)
VMo/F-H	1:1	3,92 ± 0,13	5,10 ± 0,73
VMo/A-N	1:1	4,06 ± 0,06	4,65 ± 0,57

La diferencia entre el porcentaje de vanadio y molibdeno puede deberse a la formación de un “espejo” de vanadio en la superficie del reactor de cuarzo, producto de la sublimación de compuestos organometálicos de vanadio, reduciendo la cantidad del metal presente en el sólido.

4.2.2 Área específica

Los resultados de la Tabla N°11 indican valores de área específica obtenidos por fisisorción de nitrógeno, siendo el sólido VMo/A-GLPH el que obtuvo el mayor valor. El sólido VMo/A-H presentó un valor de área específica inferior a 100 m²/g. Se observa que el área específica aumentó con la incorporación de flúor al soporte para los sólidos sintetizados con H₂ y N₂, no así para el sintetizado con una mezcla de GLP/H₂. Como referencia se determinó el área específica de la alúmina sin modificar, y de la modificada con flúor. Se observa que la alúmina fluorada reportó un área específica de 251 m²/g, valor muy cercano al reportado por el fabricante. Sin embargo, el valor de área específica de la alúmina sin modificar fue 175 m²/g, esto puede deberse a humedad presente en la muestra que no fue removida en el proceso previo de desgasificación.

Tabla N° 11. Valores de área específica de los catalizadores

Sólido	Área específica (m²/g)
γ -Al ₂ O ₃	175
γ -Al ₂ O ₃ fluorada	251
VMo/A-H	87
VMo/F-H	148
VMo/A-N	125
VMo/F-N	168
VMo/A-GLPH	247
VMo/F-GLPH	153

Todos los sólidos presentan un valor de área específica menor al de la alúmina, debido a que parte del área disponible en el soporte fue ocupada por los centros activos y otras estructuras que pudieron formarse en la superficie del sólido. Sin embargo existe una diferencia considerable entre el sólido VMo/A-GLPH que es el de mayor área específica y el sólido VMo/A-H que presentó el valor más bajo, que puede deberse a posibles aglomeraciones de estructuras cristalinas en los poros del soporte.

Analizando el efecto de incorporar flúor al soporte en la etapa previa a la impregnación de las sales metálicas, destacan los resultados de los sólidos sintetizados en atmósfera inerte VMo/F-N y VMo/A-N, donde el primero que contiene flúor reportó un área específica de 168 m²/g mientras que el segundo sin flúor fue de 125 m²/g. De mismo modo ocurrió con los sólidos sintetizados con hidrógeno VMo/F-H y VMo/A-H con áreas específicas 148 y 87 m²/g respectivamente. La adición de flúor afectaría el área superficial específica de los sólidos debido al posible efecto dispersor de las fases formadas en la superficie del sólido.

4.2.3 Difracción de rayos X de los catalizadores

En esta parte se detallan los resultados obtenidos de la técnica de difracción de rayos X, empleada para identificar las fases cristalinas presentes en los sólidos catalíticos sintetizados.

El método de difracción de rayos X es una técnica de mucha utilidad para la caracterización de un importante número de materiales. Sin embargo para catalizadores soportados esta técnica presenta algunas limitaciones. Si al analizar un catalizador soportado se encuentran patrones distintivos de una sustancia pura, esto es una evidencia sólida de la presencia de este compuesto sobre el catalizador, no obstante si ocurre lo contrario, es decir, la ausencia de patrones o líneas de difracción iguales a las del compuesto puro, no es una prueba concluyente de que una especie química no está presente en el catalizador, a causa de posibles solapamientos de las señales del soporte que generalmente son más fuertes que las de otros compuestos, o que la concentración del compuesto químico no sea lo suficientemente alta para ser detectada por el equipo.

La Figura N°20 representa el difractograma de los catalizadores VMo/A-GLPH y VMo/F-GLPH. En ambos casos no se observa la presencia de HTMA en el sólido lo cual indica la efectiva descomposición del compuesto acomplejante durante la síntesis, de igual manera tampoco hay evidencias de las sales metálicas empleadas para la preparación de los precursores, puesto que a la temperatura de reacción estos compuestos sufrieron una descomposición térmica como fue observado en los termogramas para el caso del amonio y el agua de hidratación de las sales. Se observa además los tres principales picos en la curva, que corresponden a las señales características de γ -Al₂O₃ según la tarjeta PCPDF N° 100425, de manera similar a lo ocurrido en el difractograma de los soportes.

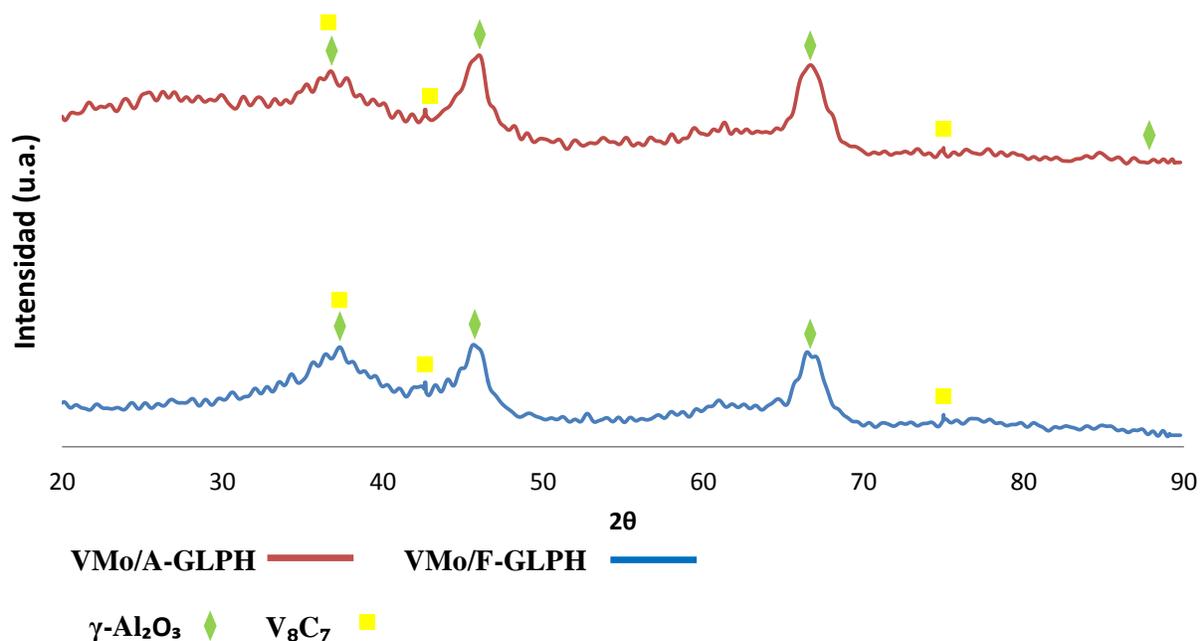


Figura N° 20. Difractograma de los sólidos VMo/A-GLPH y VMo/F-GLPH

En el caso del sólido VMo/A-GLPH no se observan señales características de VC o de V_2C , esto puede deberse a la alta dispersión que presentan las estructuras activas sobre la superficie del soporte, posteriormente con los resultados de microscopia electrónica de barrido se podrá comprobar la presencia de carburos sobre la superficie del sólido. Destaca de igual manera la ausencia de las señales vistas en el soporte fluorado para el caso del sólido VMo/F-GLPH. Para el caso del sistema V_8C_7 resultó más complejo su análisis, debido a que fueron identificadas dos señales características en el sólido VMo/F-GLPH para valores de 2θ igual a $37,47^\circ$, $43,27^\circ$ y $75,66^\circ$ correspondientes a la tarjeta PCPDF N° 730394, sin embargo las señales del soporte solapan parte del rango donde se encuentran estos ángulos.

En cuanto a nitruros de vanadio (VN y V_2N) y nitruros de molibdeno (MoN y Mo_2N) no fue posible la identificación de señales características de difracción de rayos X. Esto se debe principalmente a la utilización del GLP como gas de síntesis, debido a su composición (Referencia comercial: 20% C_3H_8 , 80% C_4H_{10}) se favorece la

formación de fases carburadas de los metales en vez de las nitruradas que se podrían formar por el efecto del HMTA presente en el complejo. Sin embargo, esto no indica de manera concluyente que no existan sistemas nitrurados en este sólido, es posible que las señales emitidas por los compuestos no sean lo suficientemente intensas para que se observen en los difractogramas presentados. La causa principal de la baja intensidad de los carburos y nitruros presentes en este sólido puede deberse a la alta dispersión de las fases sobre la superficie del soporte, que no pueden ser detectadas por el equipo empleado. Cabe destacar que esto último es un resultado deseado, porque se requiere obtener una fase dispersa de sitios activos y no una aglomeración de sistemas de carburos y nitruros para garantizar un sólido con alta área específica.

Luego de realizar una comparación entre ambos sólidos cabe destacar que no hay diferencias considerables en los patrones de difracción de cada uno de ellos. La función del flúor teóricamente debería afectar la acidez del soporte y con ello cambios en la dispersión de los sitios activos con lo cual se modifica la actividad del catalizador, sin influir de manera directa la síntesis de los sistemas carburados y nitrurados, por este motivo ambos difractogramas de los sólidos sintetizados con una mezcla de H_2 y GLP no presentan grandes diferencias, coincidiendo con Benítez (1992) quien reportó la ausencia de interacción del flúor con los metales de transición y una mayor dispersión metálica al emplear soportes fluorados.

El gas licuado comercial (GLP) contiene cierta cantidad de un compuesto odorante llamado etil mercaptano empleado por razones de seguridad para detectar casos de fugas. En Venezuela la concentración de odorante en el GLP es 12 g/1000 L (PDVSA, 2013). Este aspecto es relevante porque el etil mercaptano es una fuente de azufre para la posible formación de sulfuros de vanadio y molibdeno durante la reacción de descomposición térmica. Sin embargo no fue posible identificar algún patrón de difracción de sulfuro de vanadio o molibdeno al realizar la comparación de los difractogramas con la base de datos de señales de difracción de rayos X, tal como era esperado debido a la infructuosa identificación de carburos y nitruros a pesar de contar con una mayor concentración de nitrógeno y carbono respecto al azufre.

En la Figura N°21 se muestra el difractograma de los catalizadores VMo/F-H y VMo/A-H sintetizados a partir de los precursores P-VMo/F y P-VMo/A respectivamente. Se observa la similitud entre ambos sólidos donde las señales de la alúmina de nuevo son las más representativas, sin embargo se detectan señales diferentes a la del soporte al hacer un comparación entre la Figura N°18 correspondiente a la alúmina pura, que serían atribuibles a compuestos carburados y nitrurados formados durante la síntesis. Los compuestos identificados en el catalizador VMo/F-H son el V_8C_7 de la misma manera que los dos sólidos anteriores, el carburo Mo_2C según la tarjeta PCPDF N° 11-0680 con ángulo de 2θ igual a 39.50° y el nitruro VN en ángulos $42,21^\circ$, $61,09^\circ$ y $137,75^\circ$ según la tarjeta N° 02-1064, mientras que para el catalizador VMo/A-H fueron localizados los tres compuestos anteriores, no obstante presentan ligeras variaciones en los ángulos e intensidades. Es importante descartar que se realizó el barrido de 2θ hasta 150° para observar señales distintivas que ayudaron a la identificación de compuestos cuya señales principales están solapadas por alúmina.

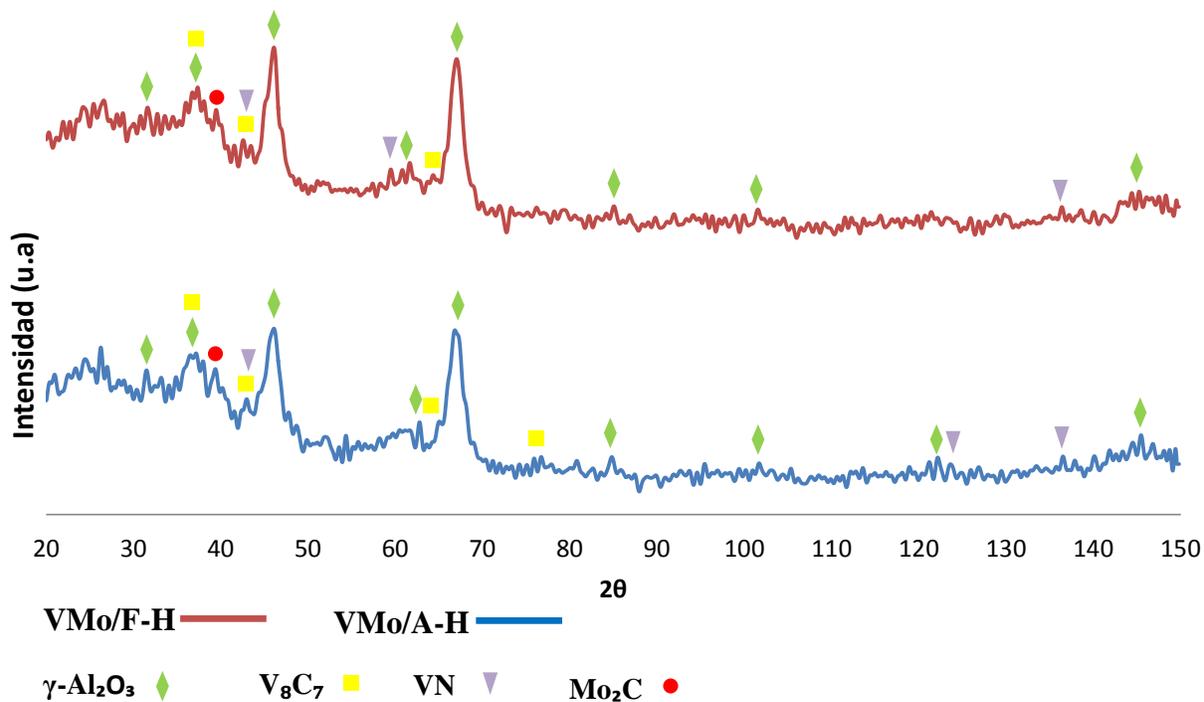


Figura N° 21. Difractograma de los sólidos VMo/F-H y VMo/A-H

En la Figura N°22 se muestra el difractograma del sólido VMo/F-N sintetizado a partir del precursor P-VMo/F y el sólido VMo/A-N obtenido a partir del precursor P-VMo/A. Se observan patrones característicos del carburo el V_8C_7 en ambos sólidos y el carburo Mo_2C en el sólido VMo/A-N. Respecto a los nitruros se halló el VN en ambos catalizadores sin embargo no fue posible identificar otros carburos de vanadio o molibdeno. Aunque este resultado es negativo tomando como objetivo la identificación de fases presentes en la superficie del catalizador, es una buena señal del alto grado de dispersión que pueden estar experimentando los sitios activos conformados por carburos y nitruros de vanadio y molibdeno.

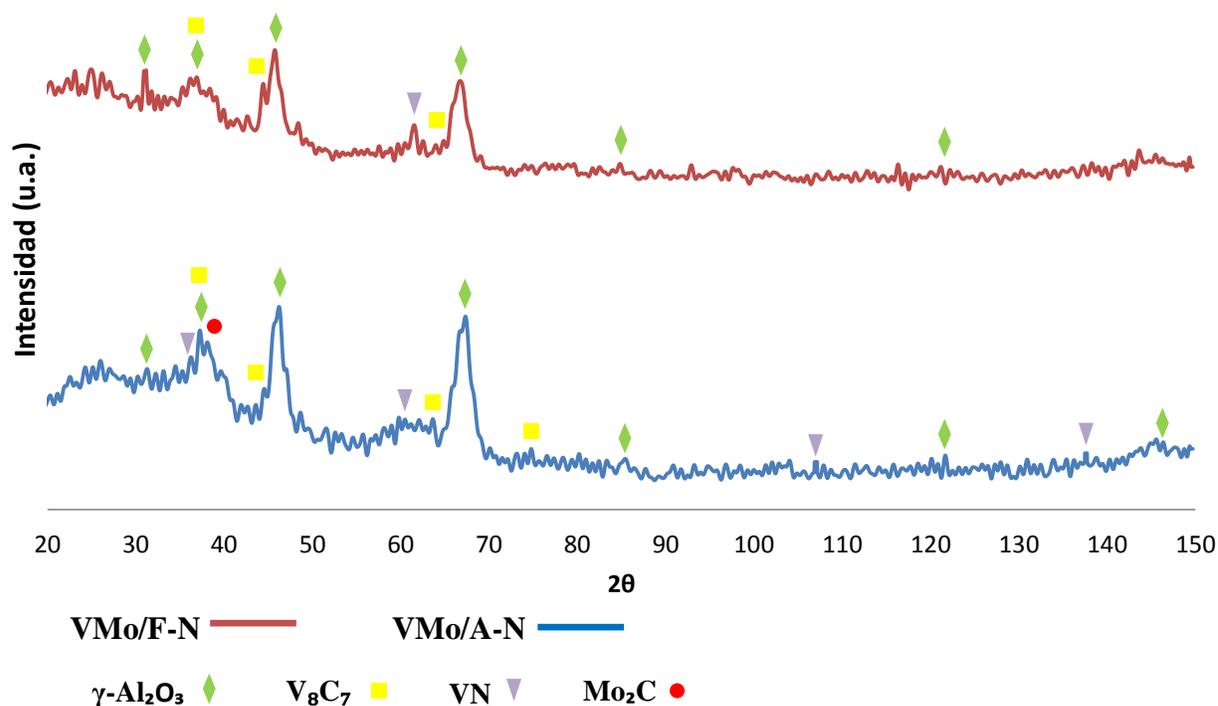


Figura N° 22. Difractograma de los sólidos VMo/F-N y VMo/A-N

4.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En esta sección se presentan los resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), técnica que fue aplicada para los seis sólidos catalíticos sintetizados, permitiendo evaluar las características morfológicas de las fases metálicas soportadas.

Las micrografías obtenidas cuentan con distintas magnificaciones dependiendo de la configuración de la superficie observada. Adicionalmente fue realizado el análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) en todas las muestras, herramienta que permitió conocer la composición química de un punto determinado en el sólido.

En la Figura N° 23 se observa la imagen de MEB del catalizador VMo/A-N, donde es posible visualizar la presencia de cristales muy dispersos sobre la superficie del soporte. Los puntos más claros son los sitios donde se concentran los metales, mientras que el soporte son las zonas más oscuras. En general se observan patrones morfológicos amorfos con tamaño promedio de partícula entre 50 y 100 micras, que cuentan con una buena dispersión sobre la superficie de la alúmina.

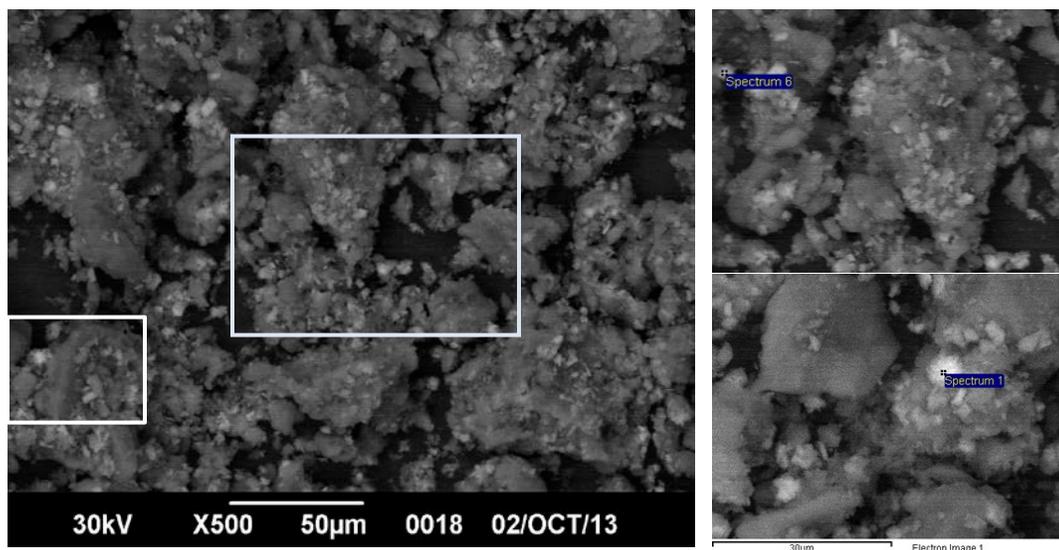


Figura N° 23. Micrografías del sólido VMo/A-N

Para identificar y determinar la composición de las especies químicas detectadas en las imágenes se emplearon los datos proporcionados por EDX para distintos puntos escogidos durante el estudio. Se tomaron 15 puntos en varias zonas del sólido donde se observó la presencia de cuatro elementos, que son, oxígeno, aluminio, vanadio y molibdeno, donde los dos primeros provienen del soporte empleado mientras que los metales tienen su origen en las sales empleadas para la obtención del precursor. En la mayoría de los puntos analizados, la relación vanadio:molibdeno fue

aproximadamente 2:1, sin embargo también se hallaron relaciones 1:1, 1,5:1 y puntos donde la concentración de vanadio era considerablemente más alta que el resto de los compuestos con un porcentaje atómico de 64,87, que estarían indicando aglomeraciones de este metal.

Cabe recordar que las composiciones obtenidas en estos puntos no reflejan necesariamente la composición global del sólido, porque el análisis EDX fue aplicado solo a una región dentro de la extensa superficie de la muestra analizada. Adicionalmente, para este sólido fue determinada por ICP (Tabla N°10) la composición metálica indicándonos una relación global de 1:1, este resultado indicaría que es posible la formación de fases mixtas de VMo con esta relación, sin embargo no es posible la identificación de estas fases por DRX debido principalmente a una alta dispersión o el solapamiento de las señales por la alúmina.

A continuación en la Figura N°24 se presentan las micrografías del catalizador VMo/A-H. Este sólido presenta morfología no cristalina característica que sumada a la estructura de la alúmina les confiere a los sólidos un área específica alta para su efectivo aprovechamiento en catálisis

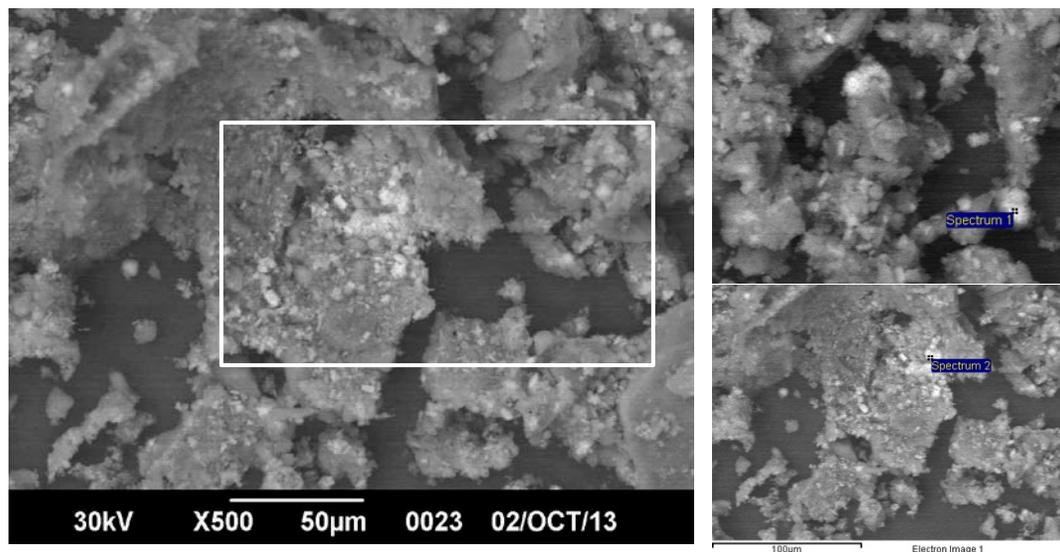


Figura N° 24. Micrografías del sólido VMo/A-H

En este caso se visualizan partículas con un tamaño superior a 50 micras, consistente con el tamaño de trituración de los pellets de alúmina usados en la preparación de los precursores. Las partículas de alúmina cuentan con una gran cantidad de incrustaciones de diversos tamaños, que corresponden a las especies formadas como carburos y nitruros de vanadio y molibdeno, no obstante la porosidad observada en las imágenes es menor a las de otros sólidos estudiados, posiblemente debido al taponamiento de los poros de la alúmina por estas especies formadas, explicando el resultado de área específica de 87 m²/g, el valor más bajo entre los seis catalizadores obtenidos.

Se realizaron análisis de EDX a varios puntos a fin de verificar las composiciones de los elementos presentes en las muestras para evaluar sus diferencias así como determinar la relación atómica de metales en las estructuras formadas. Es importante desatacar que el análisis EDX es una técnica semicuantitativa. En uno de los puntos de análisis se detectó nitrógeno con un porcentaje atómico de 14,66. Esto pudiese indicar la presencia de fases nitruradas en el sólido en una cantidad considerable, porque al ser detectado nitrógeno por EDX en un punto tomado arbitrariamente implica la presencia de más cantidad en la superficie del sólido. El porcentaje atómico de vanadio en varios de los puntos analizados mostraron valores altos respecto al molibdeno, entre 5 y 10 veces la relación entre ambos. También se localizaron estructuras con relación vanadio:molibdeno 2:1, sin embargo no se puede asegurar la formación de una fase mixta dada la alta dispersión de los metales.

Se observa en la Figura N° 25 la superficie del sólido VMo/A-GLPH, donde no es posible identificar una estructura definida, sino por el contrario se encuentran partículas irregulares de distintos tamaños distribuidas de manera no uniforme. Se observan estructuras porosas donde las zonas más brillantes indican la presencia de metales.

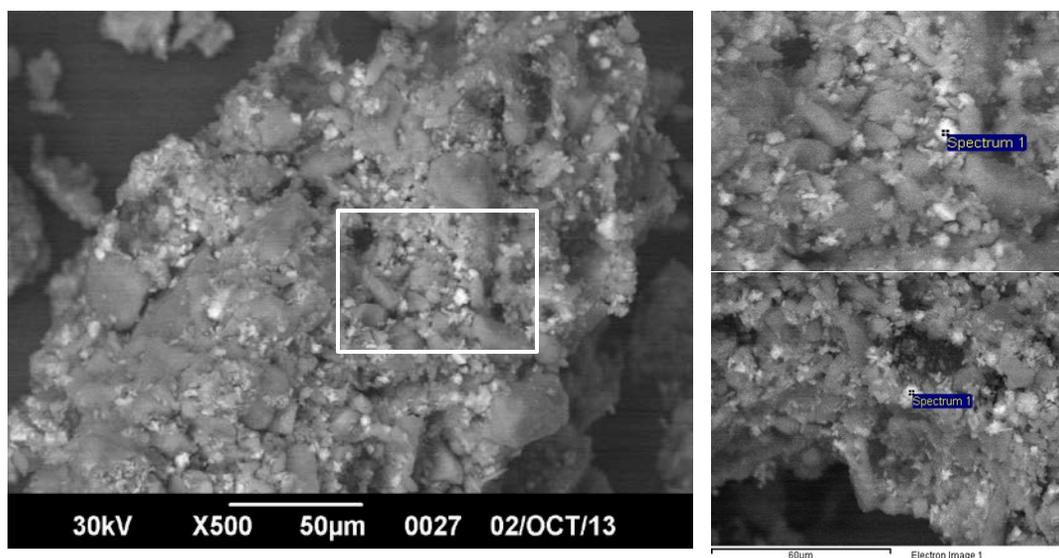


Figura N° 25. Micrografías del sólido VMo/A-GLPH

Los resultados de EDX para los puntos de análisis tomados durante el estudio de este sólido no detectaron nitrógeno, por lo que no es posible identificar la formación de algún nitruro de vanadio o molibdeno. No obstante se detecta oxígeno y aluminio provenientes de la alúmina, y los metales vanadio y molibdeno. La relación atómica entre vanadio y molibdeno en los puntos tomados es aproximadamente 2:1 mientras que la relación másica entre ambos metales es 1:1 coincidiendo con la relación de metales utilizada en la preparación de los precursores. Durante el barrido de la muestra fue posible apreciar la gran cantidad de zonas amorfas que predominan sobre las cristalinas, explicando así el área específica obtenida para este sólido que resultó la mayor respecto a los otros cinco catalizadores.

No fue posible identificar sulfuros en ninguno de los puntos analizados por EDX, esto puede deberse a varias razones, una de ellas es la dificultad con la que se logra detectar algunos elementos como ocurre también con carbono y nitrógeno. La concentración de azufre durante la síntesis de los sólidos era considerablemente inferior respecto al carbono y nitrógeno, debido a que la fuente provenía de los mercaptanos en el GLP y no del complejo HMTA.

En las micrografías del sólido VMo/A-GLPH se observa una superficie porosa, similar a una esponja con una gran dispersión de carburos y nitruros metálicos según los datos de EDX, que explica el área específica obtenida. Por el contrario en el sólido VMo/A-H se observó una superficie más lisa.

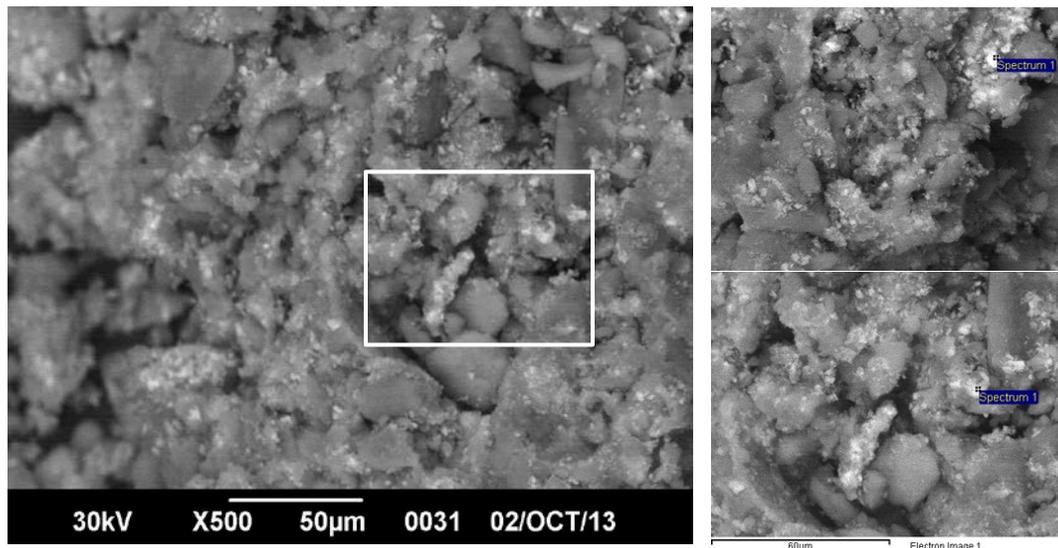


Figura N° 26. Micrografías del sólido VMo/F-GLPH

Las micrografías del sólido VMo/F-GLPH (Figura N°26) con una magnificación de 500 muestran partículas irregulares muy distribuidas por todo el soporte, de manera similar a lo observado en los otros sólidos discutidos anteriormente. Se visualiza un conglomerado de estructuras amorfas de diversos tamaños, con una alta proporción de vanadio según el análisis de EDX. En este contexto cabe señalar que el resultado obtenido para unos 15 puntos tomados, en ninguno de ellos fue posible detectar carbono o nitrógeno. Existe la posibilidad de solapamientos en las señales de carbono y nitrógeno por las señales de los otros compuestos presentes, lo que dificulta la identificación de fases carburadas y nitruadas. En general en las estructuras cristalinas formadas predomina la presencia de ambos metales, corroborando los resultados de ICP antes descritos, sin embargo las relaciones metálicas son heterogéneas en todas las zonas estudiadas, con relaciones vanadio/molibdeno que van desde 1 hasta 5.

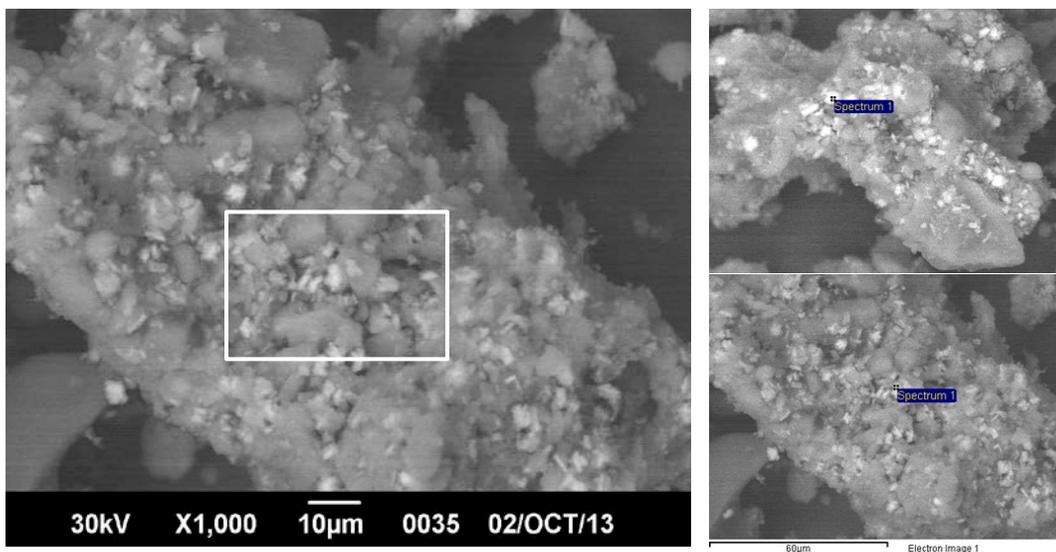


Figura N° 27. Micrografías del sólido VMo/F-H

Las micrografías del sólido VMo/F-H de la Figura N°27 muestran partículas hexagonales distribuidas de manera irregular por la superficie de la alúmina. A pesar de contar solo con una magnificación de 1000 es posible detallar algunas estructuras sueltas, bien perfiladas y lisas.

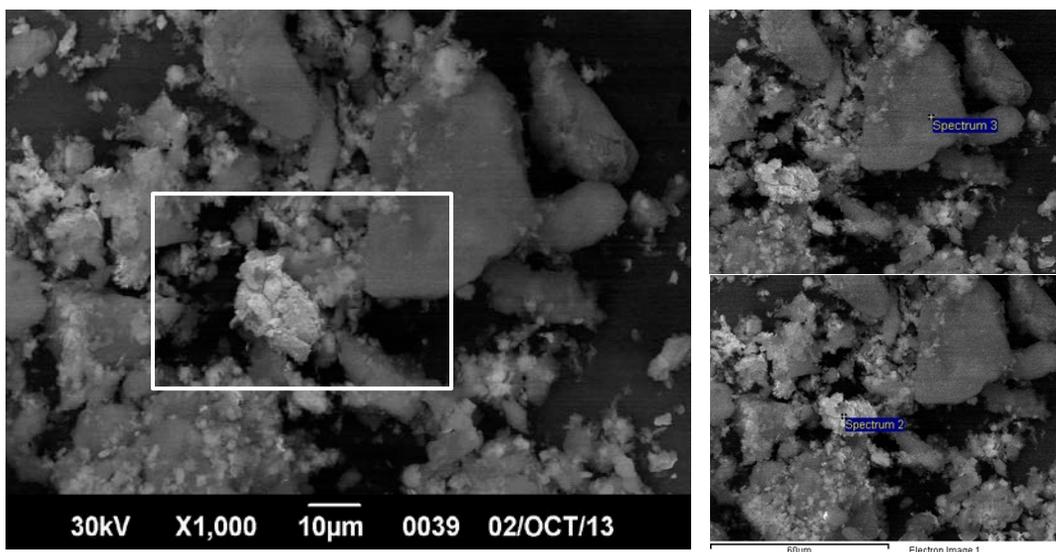


Figura N° 28. Micrografías del sólido VMo/F-N

Finalmente en la Figura N°28 se presentan las micrografías del sólido VMo/F-N donde se observan la misma morfología de los sólidos anteriores. Se distinguen algunos cristales con características rugosas pero pocos de ellos bien definidos debido a la magnificación empleada que no permite observar en detalle las aristas de las estructuras formadas y las aglomeraciones de zonas amorfas alrededor de ellas.

Los resultados obtenidos de microscopia electrónica de barrido coinciden con lo reportado por diversos autores como Afanasiev (2002), Chouzier (2006) y Pfaff (2013) que también obtuvieron catalizadores con alta área específica y alta dispersión de estructuras carburadas y nitruradas de metales de transición. De igual forma las condiciones en que se llevaron a cabo las reacciones influyeron sobre la dispersión de las fases obtenidas, siendo el HMTA el responsable principal de la alta dispersión observada en los seis catalizadores sintetizados y caracterizados, al ser fuente de carbono y nitrógeno que reduce la posibilidad de formación de aglomeraciones y limitaciones por difusión que se presentan cuando la fuente proviene únicamente de los gases reactivos de síntesis.

4.3 Actividad catalítica

Posterior a la caracterización de los seis sólidos sintetizados, se procedió a la realización de la evaluación catalítica mediante reacciones de HDS de tiofeno y gasóleo de vacío (VGO). El primer set de reacciones con tiofeno fue realizado a las condiciones descritas en la sección 3.6 con el propósito de evaluar la actividad del catalizador en reacciones de hidrodesulfuración con una molécula que se utiliza a escala de laboratorio. Por otra parte, las reacciones de HDS de gasóleo de vacío permitieron una evaluación de actividad más detallada debido a la presencia de compuestos sulfurados de alto peso molecular, propios de los cortes pesados de la destilación del crudo.

4.3.1 Reacciones HDS de tiofeno

En la Tabla N°12 se muestran las conversiones de las reacciones de HDS para cada sólido. Como fue detallado en el procedimiento experimental, estas reacciones tuvieron una duración de 2 horas una vez finalizada la etapa inicial de presulfuración, con una presión de operación de 9 atm de hidrógeno. Los resultados de conversión y actividad se presentan en función de la concentración de azufre eliminado al finalizar el tiempo de reacción.

Los resultados indican bajas conversiones en todos los sólidos, solo el VMo/A-N redujo en un 30,07% la cantidad de azufre en la muestra de reacción. Estos resultados pueden explicarse por las condiciones de operación, en especial la presión de hidrógeno que pudo afectar la actividad de los sólidos al no contar con un buen contacto entre la fase líquida de la reacción y el gas hidrógeno.

Tabla N° 12. Conversiones en reacciones de HDS de tiofeno

Sólido	Conversión de S (%)
VMo/A-H	7,77
VMo/F-H	4,49
VMo/A-N	30,07
VMo/F-N	9,14
VMo/A-GLPH	15,56
VMo/F-GLPH	9,03

Los sólidos sintetizados con H₂ como gas reactivo fueron los que mostraron una menor conversión de azufre, seguido de los sólidos sintetizados con mezcla GLP/H₂, y finalmente los de nitrógeno que tuvieron la mayor conversión. Al comparar estos resultados con la caracterización realizada se encuentra una concordancia en el sólido VMo/A-N, cuyas micrografías mostraron una superficie con partículas muy dispersas que podían corresponder a carburos y nitruros de vanadio y molibdeno según los datos de EDX, que proporcionan una mejor distribución de sitios activos que incrementan la actividad. El segundo sólido que más retiró azufre (VMo/A-GLPH)

también mostró uno de los mejores resultados de MEB al detectarse la formación de zonas porosas constituida principalmente por estructuras con carburos metálicos.

En general en catálisis se observa que a mayor área específica mejor actividad del catalizador, sin embargo es una regla que no se cumple de manera exacta porque el sólido de mayor conversión reportó no ser el de mayor área específica. En relación con el efecto del flúor, se observa que bajo estas condiciones de reacción ninguno de los tres sólidos modificados superaron a sus respectivos análogos sin modificar.

En la Figura N° 29 se presentan los resultados de actividad de los seis sólidos obtenidos para reacciones de HDS de tiofeno. La actividad está expresada en función del área específica (Tabla N° 11) y del peso de catalizador empleado en cada reacción, de esta manera es posible normalizar los valores para efectuar la comparación entre ellos. El catalizador VMo/A-N es el que reporta una mayor actividad para esta reacción con tiofeno. En los resultados de DRX de este sólido se presumió la presencia de diferentes fases (V_8C_7 , VN y Mo_2C) las cuales estarían contribuyendo en la eliminación del azufre en la molécula de una manera concertada, ya que estas estarían distribuidas uniformemente por toda la superficie del soporte. Adicionalmente se podría estar en presencia de fases bimetalica de VMo que igualmente contribuirían a esta conversión. El aporte a la conversión global de las fases nitruradas se observa en el hecho que las actividades obtenidas para los catalizadores sintetizados con GLP mostraron valores mucho más pequeños que el reportado para el VMoN-N, en estos sólidos solo fue posible la identificación de fases carburadas de V y Mo.

A continuación en la Figura N° 29 se presentan los resultados de actividad de los sólidos para reacciones de HDS de tiofeno.

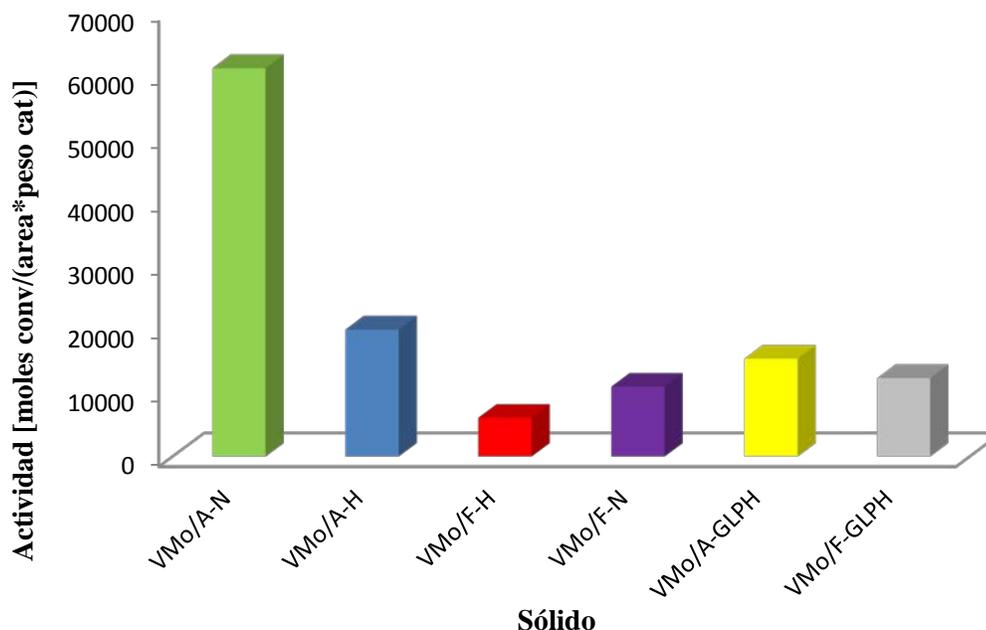


Figura N° 29. Actividad de los sólidos en reacciones de HDS de tiofeno

4.3.2 Reacciones de HDS en gasóleo de vacío (VGO)

En esta parte se muestran los resultados de las reacciones de hidrodesulfuración de gasóleo de vacío. Estas reacciones fueron llevadas a cabo a condiciones más severas de presión, específicamente a 70 atm de hidrógeno, a diferencia de las 9 atm empleadas en HDS de tiofeno. Para poder evaluar la actividad de cada sólido fue necesario caracterizar el gasóleo de vacío de crudo Merey, en la Tabla N°13 se reporta la densidad, viscosidad, y concentración de azufre y nitrógeno.

Tabla N° 13. Caracterización del gasóleo de vacío de crudo Merey

Densidad (kg/l)	Viscosidad (cSt)	Concentración de S (ppm)	Concentración de N (ppm)
0,942	32,06	12340	1534

Como fue explicado anteriormente, en los cortes de crudo el heteroátomo presente en mayor concentración es azufre, seguido de nitrógeno con una relación aproximada

entre ambos de 10:1 en un número importante de crudos. Para este caso la relación de concentración entre azufre y nitrógeno es de 8. Al ser un corte pesado el gasóleo de vacío contiene moléculas sulfuradas de alto peso molecular, como benzotiofeno, y dibenzotiofeno, que tienen una velocidad de reacción más baja que otras moléculas sulfuradas más livianas como es el caso del tiofeno. Otro de los inconvenientes de las reacciones de HDS para moléculas sulfuradas complejas, es el impedimento estérico que surge en los sitios activos de los catalizadores.

En la Tabla N°14 se muestran las conversiones de las reacciones de HDS para cada sólido. El sólido VMo/A-H y el VMo/A-GLPH tuvieron conversiones menores al catalizador de referencia (CoMo, CHEVRON TEXACO), sin embargo los demás tuvieron conversiones elevadas, destacando el VMo/F-H con 89,65%. Como era esperado al aumentar la presión de hidrógeno se obtuvieron conversiones más elevadas en todos los sólidos respecto al HDS de tiofeno, debido a que las altas presiones favorecen la difusión de hidrógeno a través de la película de líquido a la superficie con el catalizador, garantizando una concentración de hidrógeno suficiente para dar paso a la reacción. Adicionalmente, en el VGO se encuentra una mayor diversidad de moléculas sulfuradas (mercaptanos, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos) algunas de ellas de más fácil remoción de azufre, esto pudiera estar incrementando la cantidad de este elemento que se estaría eliminado.

Tabla N° 14. Conversiones de reacciones de HDS de VGO

Sólido	Conversión de S (%)
VMo/A-H	31,23
VMo/F-H	89,65
VMo/A-N	74,82
VMo/F-N	61,39
VMo/A-GLPH	31,03
VMo/F-GLPH	48,22
CoMo	33,80

En relación con el efecto de añadir flúor al soporte se observa una diferencia importante entre los sólidos modificados y los no modificados, donde el sólido con flúor sintetizado con hidrógeno (VMo/F-H) casi triplica al que no contiene flúor (VMo/A-H) esto puede ser debido al aumento en la dispersión de las fases activas en el soporte modificado con flúor. De igual manera el sólido modificado y sintetizado con GLP reporta mayor conversión, sólo el sólido VMo/A-N obtuvo una conversión mayor que su análogo modificado. Estos resultados difieren de lo observado en HDS de tiofeno donde el flúor no favoreció la conversión de ningún sólido.

En la Figura N°30 se observa el grafico de actividad de HDS de VGO para cada sólido, así como del catalizador industrial de CoMo utilizado como referencia. De manera contraria a lo ocurrido con la reacción de HDS de tiofeno donde el sólido VMo/F-H reportó la menor actividad, mientras el sólido VMo/A-N mantuvo una alta actividad consistente con lo ocurrido con tiofeno. Para este análisis no fue posible la normalización por el área específica, por lo que no se realizó un análisis del efecto de los sitios activos independiente de este factor. Sin embargo es posible indicar que la actividad está relacionada con las diferentes fases carburadas y nitruradas que pudieran estar presentes en los sólidos, debido a la baja actividad que presentaron los sólidos sintetizados con GLP en donde se presume, predominan las fases carburadas tipo V_8C_7 , las cuales presentarían menor capacidad deshidrogenante que la fase presente en el catalizador de CoMo.

Con la finalidad de evaluar la actividad de los sólidos sintetizados en otras reacciones de hidrotratamiento distintas a HDS se determinó la conversión para HDN, presentada en la Tabla N°15. Estos valores de conversión fueron calculados mediante la diferencia entre la cantidad de nitrógeno presente en la muestra inicial de reacción y el residuo final. De la misma manera que en HDS el sólido VMo/F-H reportó una conversión alta, sin embargo el sólido VMo/A-GLPH que obtuvo el peor rendimiento en HDS de VGO fue el que presentó mayor conversión en HDN (89,04%).

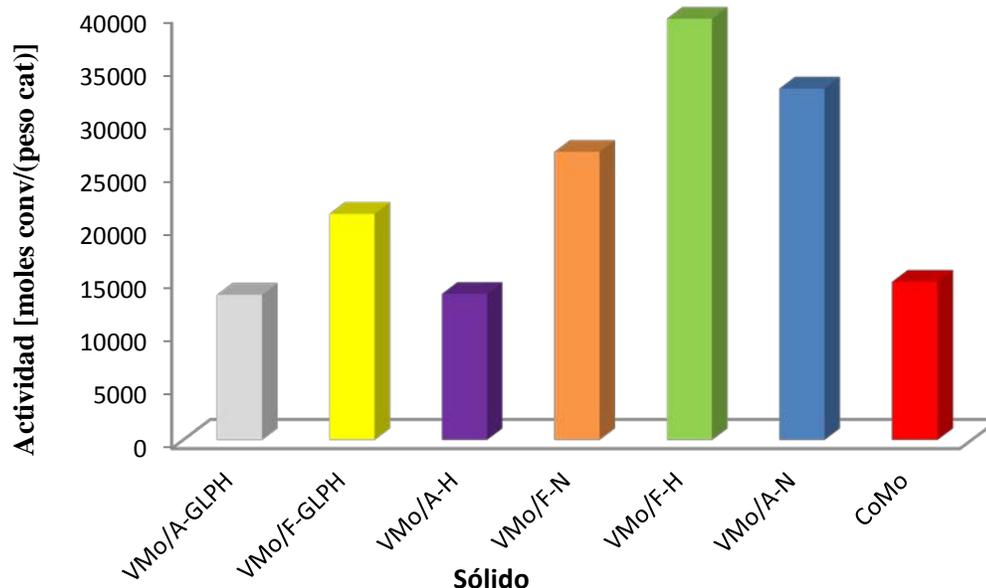


Figura N° 30. Actividad de los sólidos en reacciones de HDS de gasóleo de vacío

En las secciones anteriores se pudo constatar el alto grado de dispersión de los carburos formados en la superficie de la alúmina del sólido VMo/A-GLPH que proporcionó el mayor valor de área específica de los sólidos obtenidos, propiedades que pueden estar relacionadas con el resultado de HDN.

Tabla N° 15. Conversiones de reacciones de HDN de VGO

Sólido	Conversión de N (%)
VMo/A-H	42,27
VMo/F-H	87,74
VMo/A-N	74,23
VMo/F-N	56,10
VMo/A-GLPH	89,04
VMo/F-GLPH	71,62
CoMo	58,06

En general todos los sólidos presentaron conversiones medias y altas, solo los sólidos VMo/A-H y VMo/F-N obtuvieron conversiones inferiores al catalizador de CoMo. Cabe destacar que este catalizador industrial como ya fue detallado en la revisión bibliográfica es más activo para HDS que para reacciones de HDN, sin embargo su comparación con los sólidos sintetizados permite tener una referencia de la actividad que tienen los carburos y nitruros. En relación con la adición de flúor al soporte se obtienen resultados mixtos, en primer lugar el sólido VMo/F-H duplicó al VMo/A-H, no obstante para las otras dos parejas de sólidos resultaron más activos los que no tenían flúor.

En la Figura N° 31 se observa el grafico de actividad de HDN de VGO de los sólidos y del catalizador de referencia. Este caso la actividad fue expresada en función del peso de catalizador empleado en las reacciones. Los sólidos de mayor actividad en HDN coinciden con los que reportaron mayor conversión, debido a que los de mayor área específica fueron los que convirtieron más nitrógeno, contrario a lo sucedió en HDS.

Es bien conocido que para las reacciones de HDN es necesario que ocurra una hidrogenación de las insaturaciones del anillo que contiene el N, antes que ocurra la hidrogenólisis, por lo que se hace necesario sitios altamente hidrogenantes para que el catalizador posea una buena actividad hacia esta reacción, los resultados obtenidos indican en los catalizadores sintetizados con GLP predominan los sitios con mayor función hidrogenante y que al ser los de menor actividad hacia HDS estarían permitiendo la hidrogenación de los compuestos que contienen azufre pero sin la posterior eliminación de este heteroátomo.

Es importante destacar que el sólido con mayor actividad hacia HDS en VGO presenta buena actividad hacia la reacción de HDN, esto nos permite corroborar la influencia que tiene las diferentes fases formadas en el sólido ya sea porque se encuentran en proporciones que permiten ambas reacciones o porque existen sitios con ambas funciones.

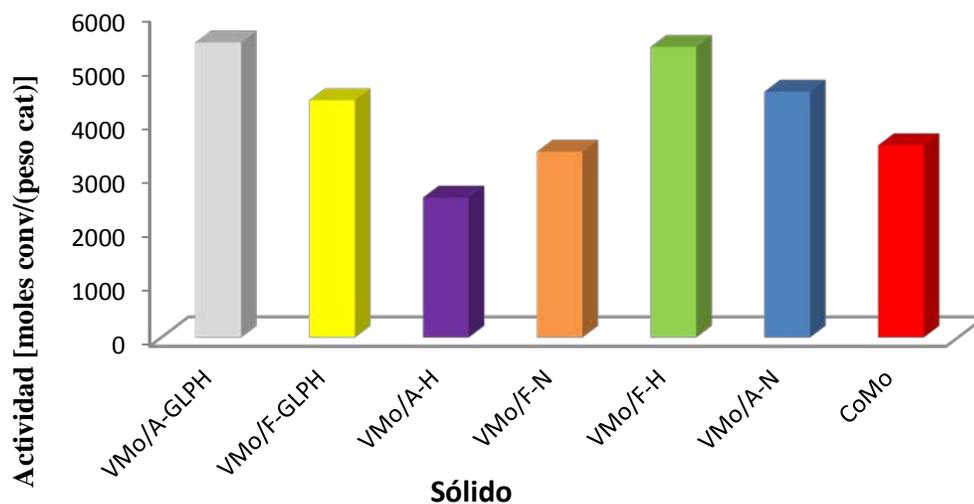


Figura N° 31. Actividad de los sólidos en reacciones de HDN de gasóleo de vacío

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

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

- Se obtuvieron los precursores metal-orgánico de vanadio-molibdeno a partir de las sales de los compuestos (heptamolibdato de amonio y metavanadato de amonio) y la hexametilentetramina como agente acomplejante. Las técnicas de caracterización realizadas permitieron corroborar la presencia de HMTA en el sólido y relación metálica entre vanadio y molibdeno igual a 1, así como obtener las temperaturas de descomposición de las especies del precursor.
- El método de descomposición térmica de precursores metal-orgánico, utilizando como gases de reacción H_2 y N_2 favorece la obtención de sólidos de alta área específica con la formación de una mezcla de fases carburadas (V_8C_7 y Mo_2C) y fases nitruradas (VN) dispersas por toda la superficie del soporte.
- La adición de flúor al soporte no afecta la formación de las fases obtenidas a partir de la descomposición térmica del complejo metal-orgánico, siendo el grado de dispersión de estas el factor que estaría siendo modificado.
- Los sólidos con mezclas de fases carburadas y nitruradas favorece la reacción de HDS de tiofeno principalmente, vía hidrogenólisis del enlace C-S, mientras que los catalizadores obtenidos por carburización con GLP procedería vía hidrogenación seguida de la eliminación del S.
- La formación de una mezcla de fases en los sólidos favorece la reacción de HDS de VGO en comparación con el catalizador comercial esto debido a la presencia de diferentes tipos de sitios activos con diferentes funciones del tipo hidrogenante y/o hidrogenolizante.

CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES

Con la finalidad de mejorar el presente trabajo especial de grado, se plantean las siguientes recomendaciones para optimizar ciertas etapas de la investigación, como la metodología de síntesis y caracterización de los sólidos obtenidos.

- Realizar técnicas de caracterización complementarias después de la evaluación catalítica, para observar los cambios en las propiedades de los sólidos.
- Preparar complejos precursores metal-orgánico con otras fuentes de carbono y nitrógeno distintas al HMTA, como urea.
- Realizar un estudio cinético de los productos de reacción para poder identificar las moléculas sulfuradas y nitrogenadas que se convierten con mayor y menor facilidad, así como evaluar el mecanismo de reacción que siguen.
- Emplear un reactor de cuarzo de mayor diámetro y tamaño, con el fin de mejorar la difusión de los gases reactivos en el sistema al evitar taponamientos del sistema de flujo y obtener más cantidad de sólido para realizar una mejor caracterización de los mismos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Afanasiev, P. (2002). *New single source to the molybdenum nitride Mo₂N*. USA. *Inorganic Chemistry*. 47, 5317-5319.
- Atkins, W. (2006). *Principios de química: los caminos del descubrimiento*. Editorial medica panamericana 2006.
- Benitez, A. (1992). *Estructura de los Catalizadores de NiW/Al₂O₃F(x) y su Actividad en Reacciones de Hidrodesulfuración, Hidrodesnitrogenación e Hidrocraqueo*. España. Universidad Complutense.
- Campbell, F. (2008). *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. USA. ASM International.
- Carballo, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Colombia. Universidad Nacional de Colombia.
- Chen, L.; Gu, Y.; Liang Shi; Yang, Z.; Ma, J. and Qian, Y. (2004). *A room-temperature synthesis of nanocrystalline vanadium nitride solid state commun*, 132 (5) 343-346
- Chouzier, S.; Afanasiev, P.; Vrinat, M; Cseri, T. and Roy-Aubrger, M. (2006). *One-step synthesis of dispersed bimetallic carbides and nitrides from transition metals hexametilentetramine complex*. *J. of Solid State Chem*. 179. 3314-3323.
- Fogler, H. S. (2001). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, tercera edición. México. Prentice Hall.

- Fruhberger, R., Chen, J. (1996). *Modification of the surface reactivity of Mo (100) upon carbide formation*. USA. Corporate Research Laboratories, Exxon Research and Engineering. 34, :38-46.
- Gary, J. (2001). *Petroleum Refining, Technology and Economics*, fourth edition. New York, USA. Marcel Dekker.
- Giannetto G.P., Montes R.A. y Rodríguez F.G. (1990). *Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas, Venezuela. Innovación Tecnológica.
- Huc, Alain-Yves (2011). *Heavy Crude Oils: From Geology to Upgrading*. Paris, France. Editions Technip.
- Izquierdo J, F., Cunill F, Iborra M y Fité C. (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas*. Barcelona, España. Edicions de la Universitat de Barcelona.
- Jones, D. (2006). *Handbook of Petroleum Processing*. Netherlands. Springer.
- Kirk-Othmer.(1992). *Encyclopedia of Chemical Technology*, fourth edition. New York, USA. John Wiley & Sons.
- Lianwu, Y. y Enxi W. (2007). The preparation of ultrafine V_8C_7 powder and its phase reactions. *Inter. J. of Refrac. Metals and Hard Mater.* 25 (2), 125-129.
- Lumbreras, J.A.; Alonso-Nuñez, G.; Sandoval, G; Melo, J.A.; Robles, S. y García Alamilla, R. (2008). *Síntesis y caracterización de nitruros y carburos de vanadio* *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24 (1) 13-19.

- Marafi, M. (2010). *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts*. Great Britain. Elsevier.
- Nagai, M. (2007). *Transition-metal nitrides for hydrotreating catalyst. Synthesis, surface properties, and reactivities*. Appl. Catal. 322, 178-190.
- O'Loughlin, J.; Wallace, C.; Konx, M. and Kramer, R. (2001). *Rapid solid-state synthesis of tantalum, chromium and molybdenum nitrides*. USA. Inorg. Chem. 40, 2240-2245.
- Oyama, T. (1996). *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, first edition. Great Britain. Blackie Academic & Professional.
- Petróleos de Venezuela S.A. (PDVSA) (s.f.). Proyecto magna reserva. Consultado el 10 de abril de 2013 de http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenu.tpl.html&newsid_obj_id=544&newsid_temas=96
- Pfaff, M. C. (2013). Tesis Doctoral, *Síntesis y caracterización de nuevos materiales en base a niobio y vanadio y su uso en hidrotratamiento*. Universidad Central de Venezuela.
- Pierson, H. (1996). *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*. New Jersey, U.S.A. Noyes Publications.
- Preiss, H.; Schultze, D. y Szulzewsky, K. (1999). *Carbothermal synthesis of vanadium and chromium carbides from solution-Derived precursors* J. of the Europ. Ceram. Soc. 19 (2) 187-194.

- Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP) (s.f.). Perspectivas del medio ambiente. Consultado el 16 de abril de 2013.
- Ramanathan S. and Oyama T. (1995). *New Catalyst for Hydroprocessing: Transition Metal Carbides and Nitrides*. USA. Clarkson University and Virginia Polytechnic Institute. 99, 16365-16372.
- Sabin, J. (1997). *Advances in Quantum Chemistry* Volume 29. Academic Press USA.
- Saijowski D.J. y Oyama S.T. (1996). *Catalytic Hydrotreating by Molybdenum Carbide and Nitride: Unsupported Mo_2N and Mo_2C/Al_2O_3* Appl. Catal. 134, 339.
- Sierra, M. (2010). *Análisis instrumental Volumen 1*. Netbiblo, España 2010. Pág. 207.
- Skoog, D; Holler, F; Nieman, T. (2001). “Principios de análisis instrumental”. Quinta edición. España. Mc Graw Hill.
- Topsoe, H., Clausen, B., Massoth, F. (1996) *Hydrotreating Catalysis*. Springer, Berlin.
- Toth, L. (1971). *Transition metals carbides and nitrides*. London: Academic Press. 279p.
- United States Environmental Protection Agency (EPA) (s.f.). Publicación de nuevas propuestas de regulación a la emisión de vehículos. Consultado el 15 de abril de 2013 de <http://www.epa.gov/otaq/documents/tier3/420f13018a.pdf>
- Volpe L. and Boudart M. (1985). *Topotactic Preparation of Powders with High Specific Surface-Area* Catal. Rev. Sci. Eng., 27 515-538.

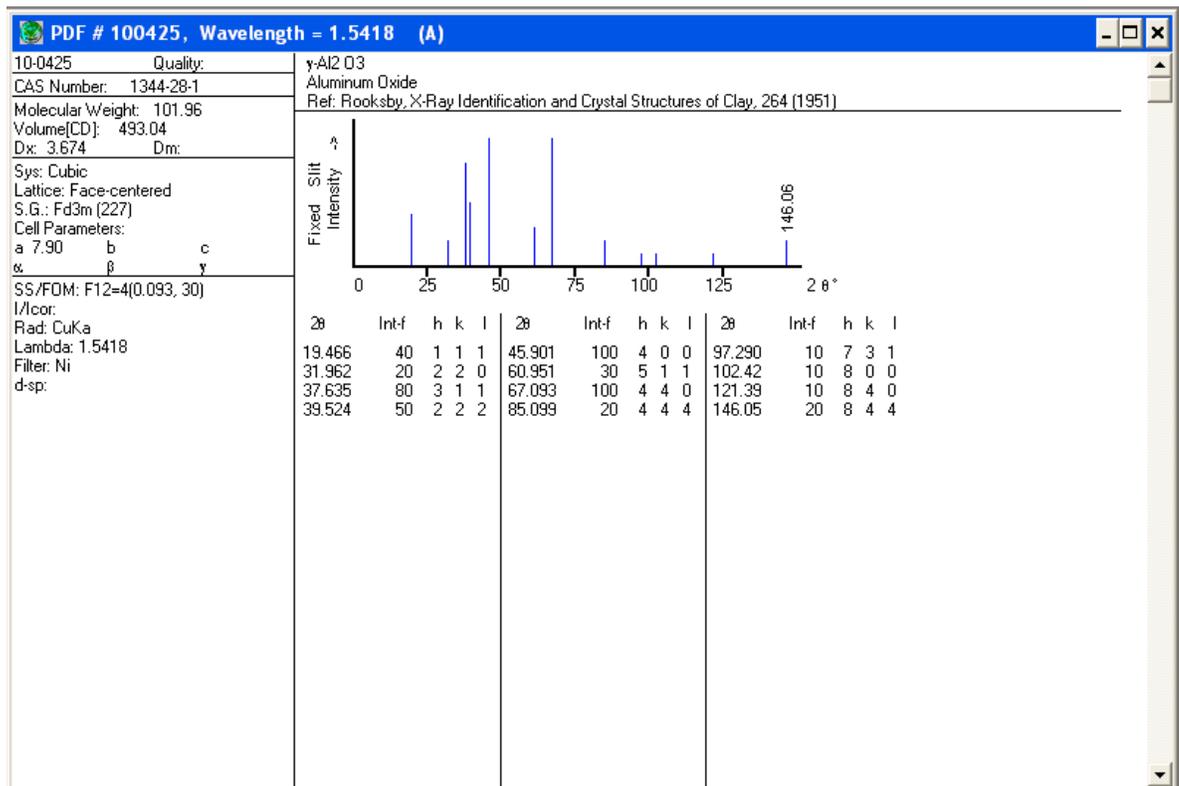
- Wang H-M.; Wang X-H.; Zhang M-H.; Du X-Y.; Li-W y Tao K-Y. (2007). *Synthesis of Bulk and Supported Molybdenum Carbide by a Single-Step Thermal Carburization Method*. Chem. Mater. 19 (7), (2007) 1801–1807.
- www.unep.org/transport/pcf/PDF/SulphurReportSpanish.pdf
- Yu, C. Ch., Ramanathan, S., y S. Ted Oyama. (1994). *Structural, surface, and catalytic properties of a new bimetallic V-Mo oxynitride catalyst for hidrogenitrogenation*. J. Phys. Chem. 98.13038-13041.
- Zhao, Z.; Liu, Y.; Cao, H.; Zheng, H.; Ye, J.; Gao, S.; y Tu, M. (2009). *A novel method to synthesis vanadium carbide (V_8C_7) nanopowders by thermal processing NH_4VO_3 , $C_6H_{12}O_6$, urea*. J. of Alloys Comp. 468, 58-63.

ANEXOS

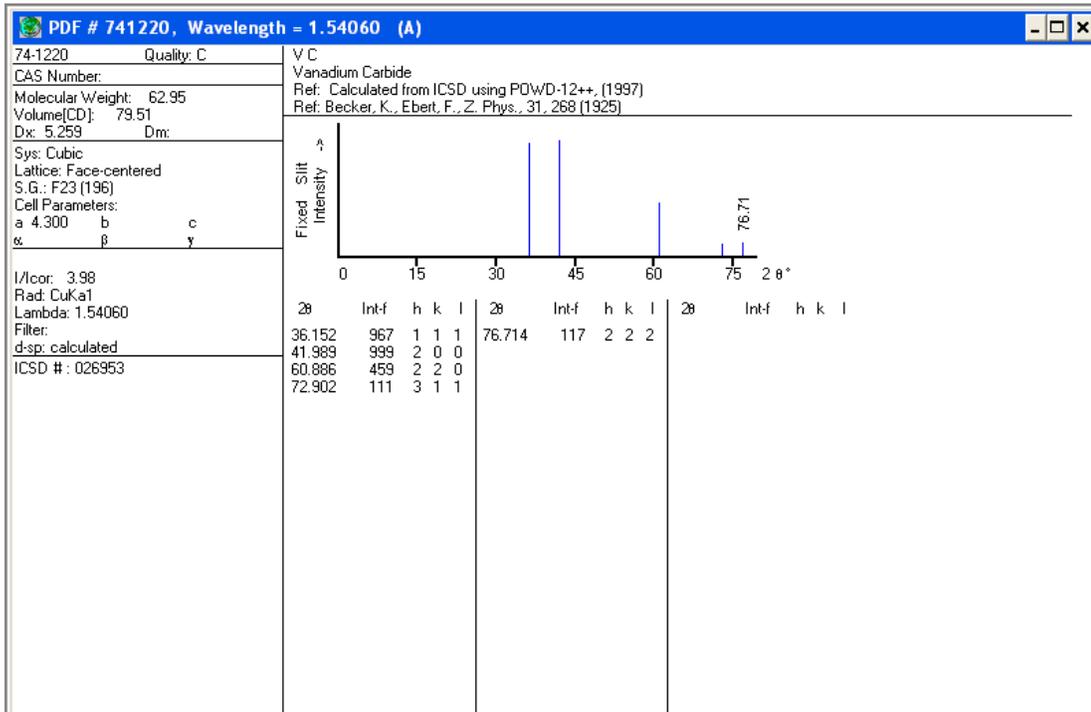
Fichas de los patrones de difracción

A continuación se presentan las fichas de los patrones de difracción empleados para la identificación de señales características de las muestras estudiadas. La base de datos corresponde a la del Centro Internacional de Datos de Difracción (The International Centre for Diffraction Data) Powder Diffraction Files.

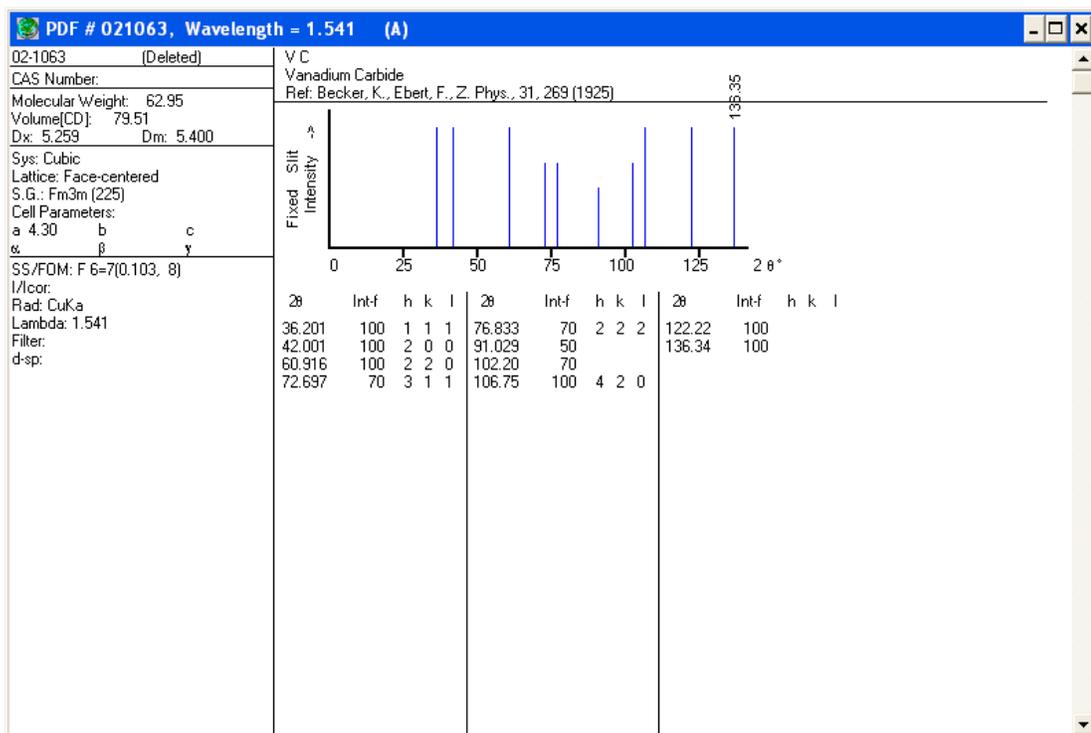
- Tarjeta de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDF 10-0425)



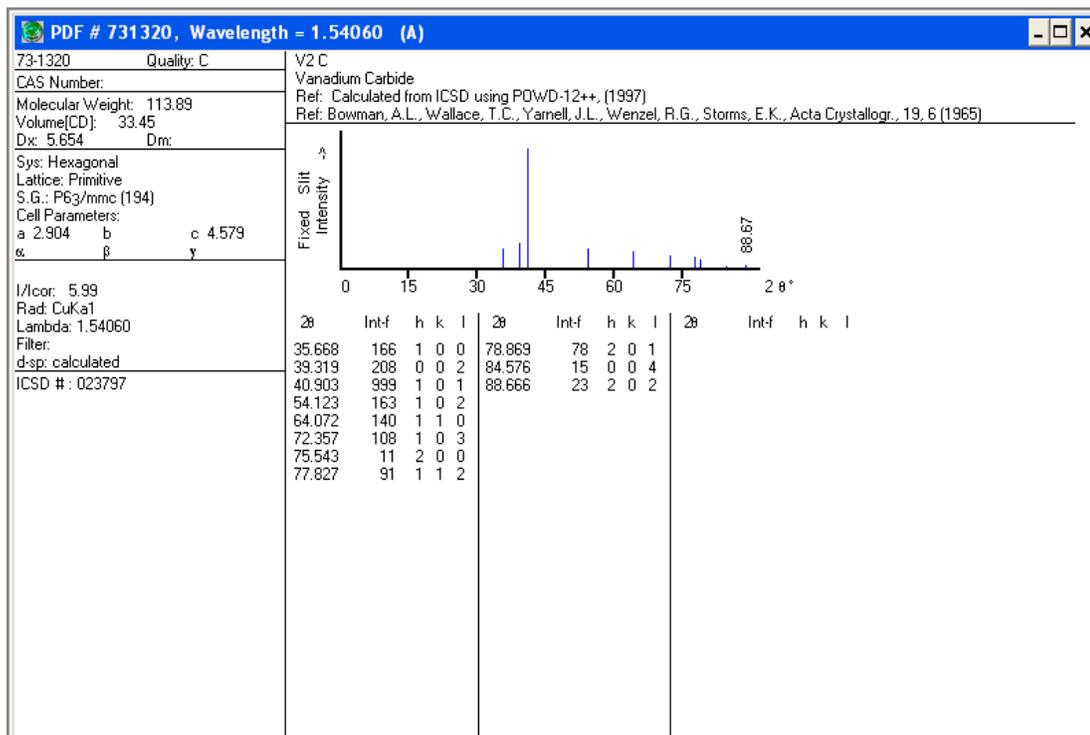
- Tarjeta de carburo de vanadio (JCPDF 74-1220)



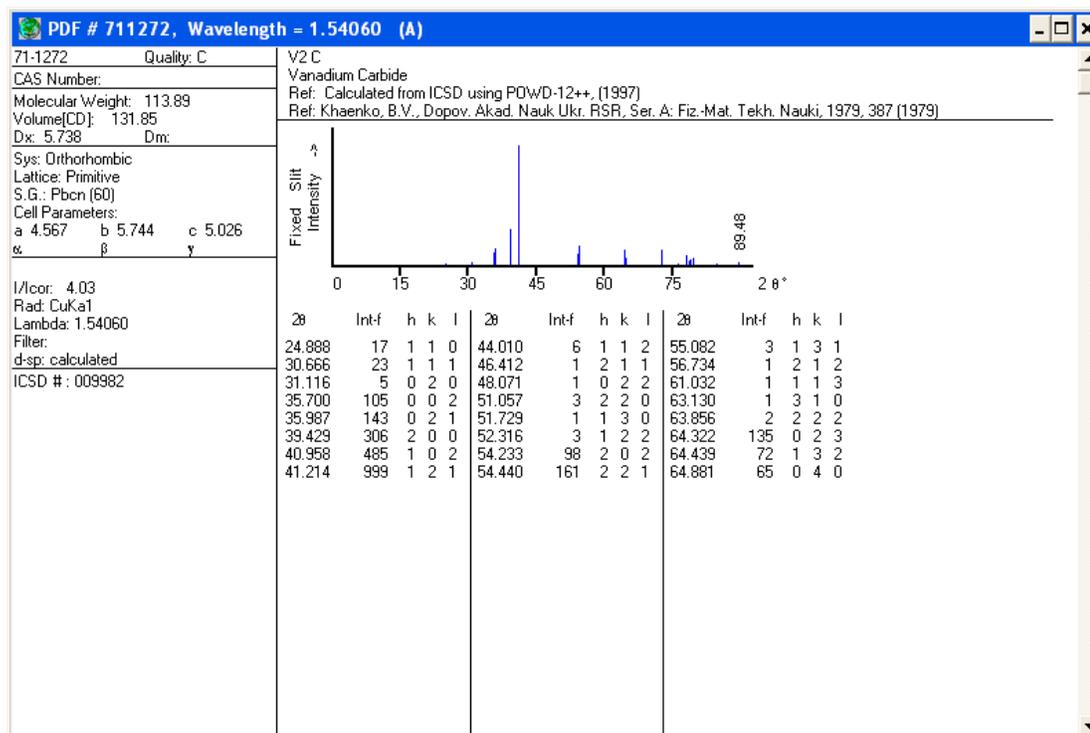
- Tarjeta de carburo de vanadio (JCPDF 02-1063)



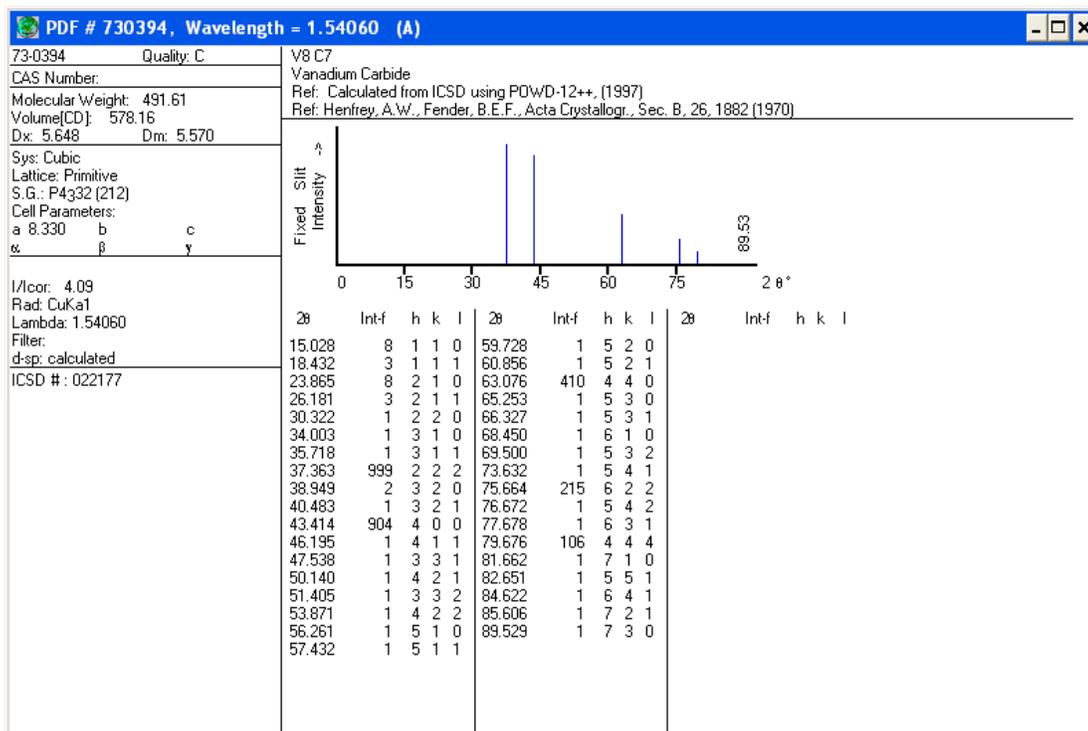
- Tarjeta de carburo de vanadio (JCPDF 73-1230)



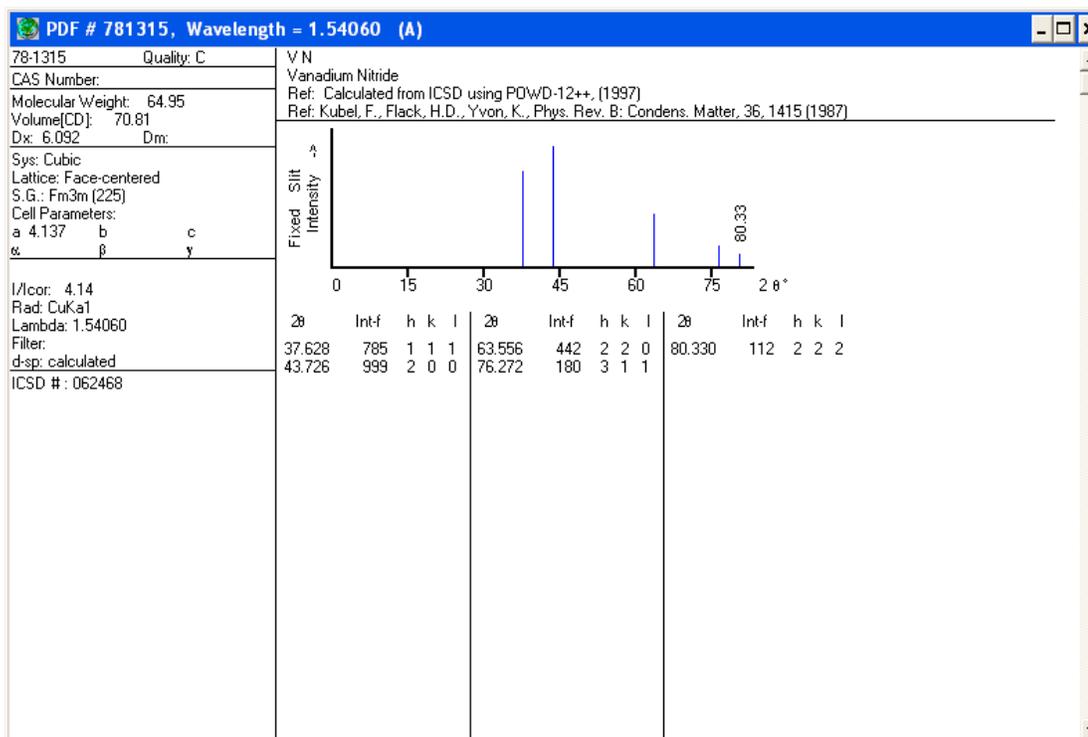
- Tarjeta de carburo de vanadio (JCPDF 71-1272)



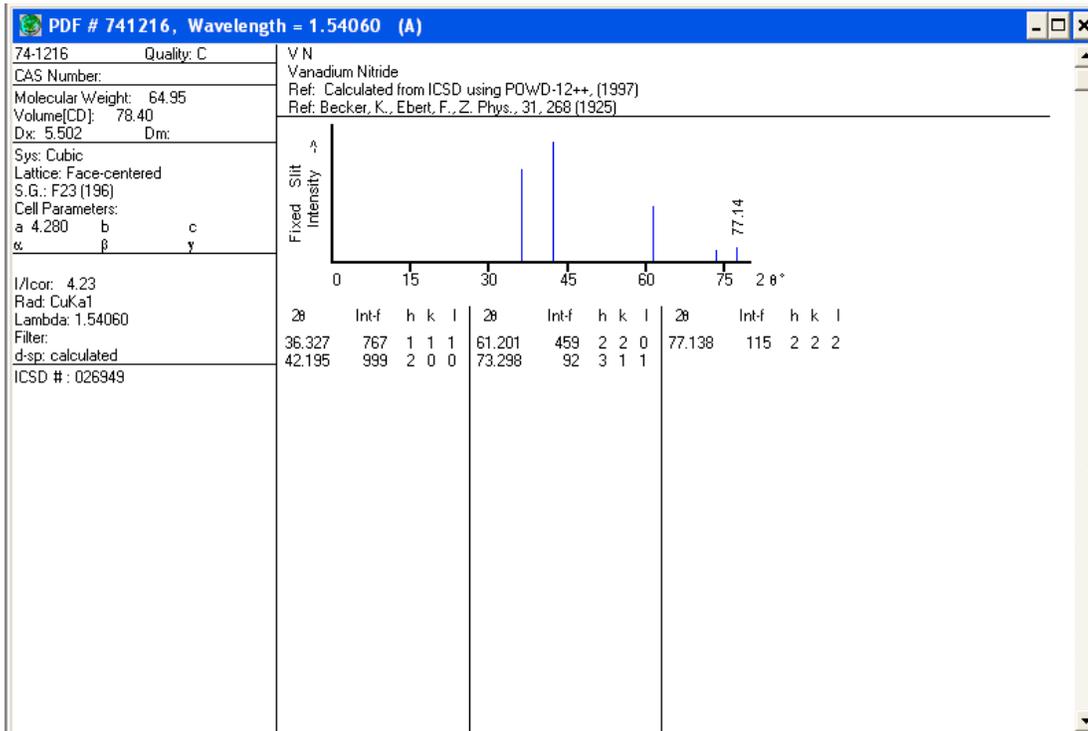
- Tarjeta de carburo de vanadio (JCPDF 73-0394)



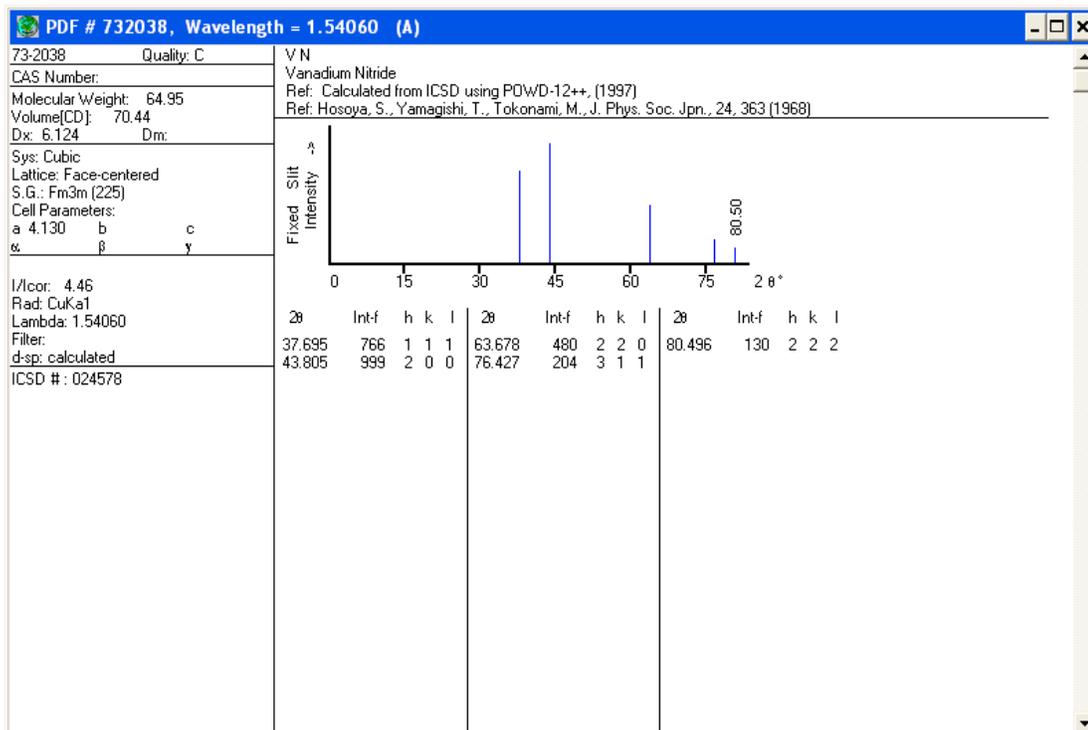
- Tarjeta de nitruro de vanadio (JCPDF 78-1315)



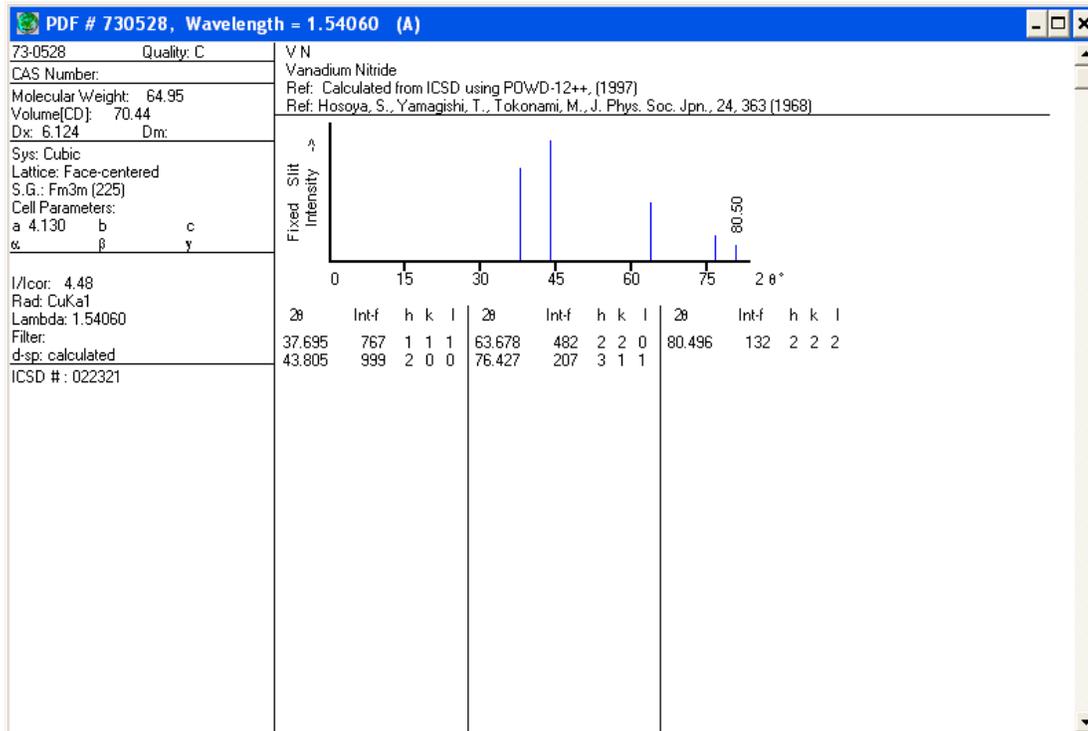
- Tarjeta de nitruro de vanadio (JCPDF 74-1216)



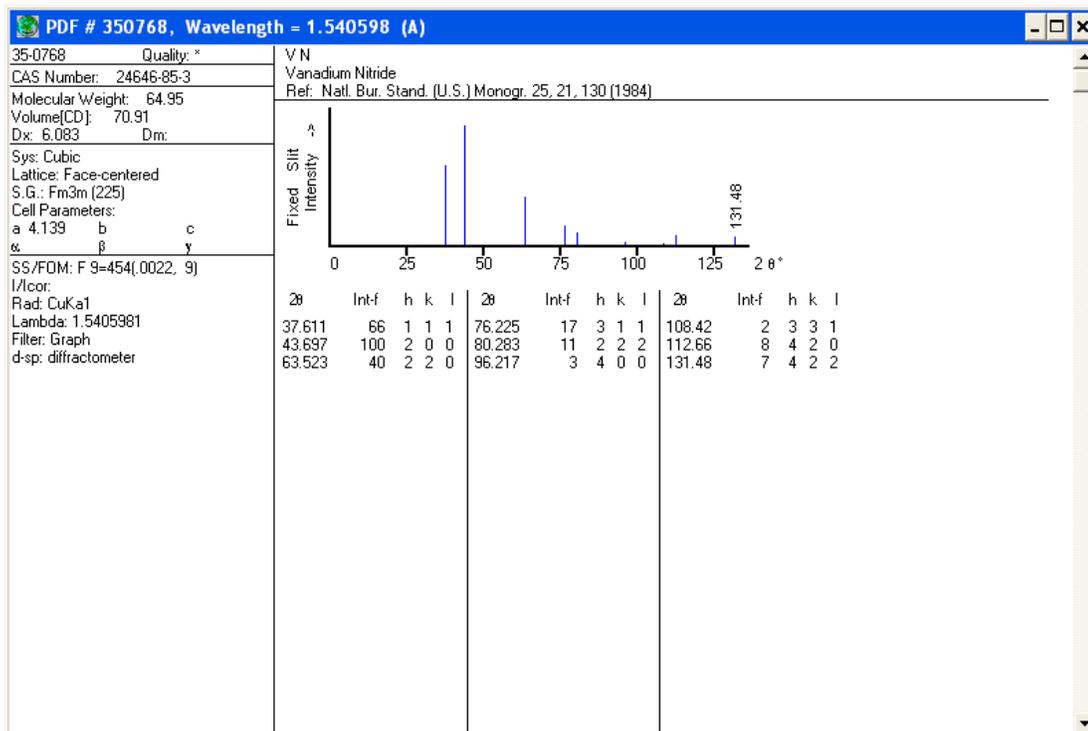
- Tarjeta de nitruro de vanadio (JCPDF 73-2038)



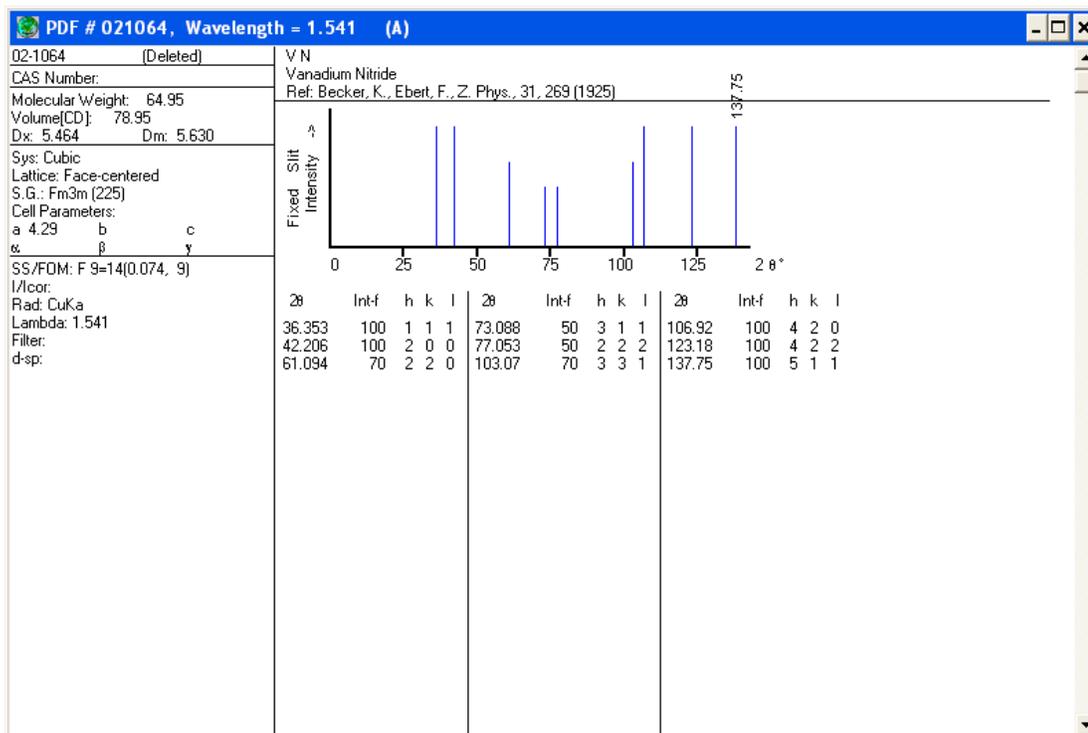
- Tarjeta de nitruro de vanadio (JCPDF 73-0528)



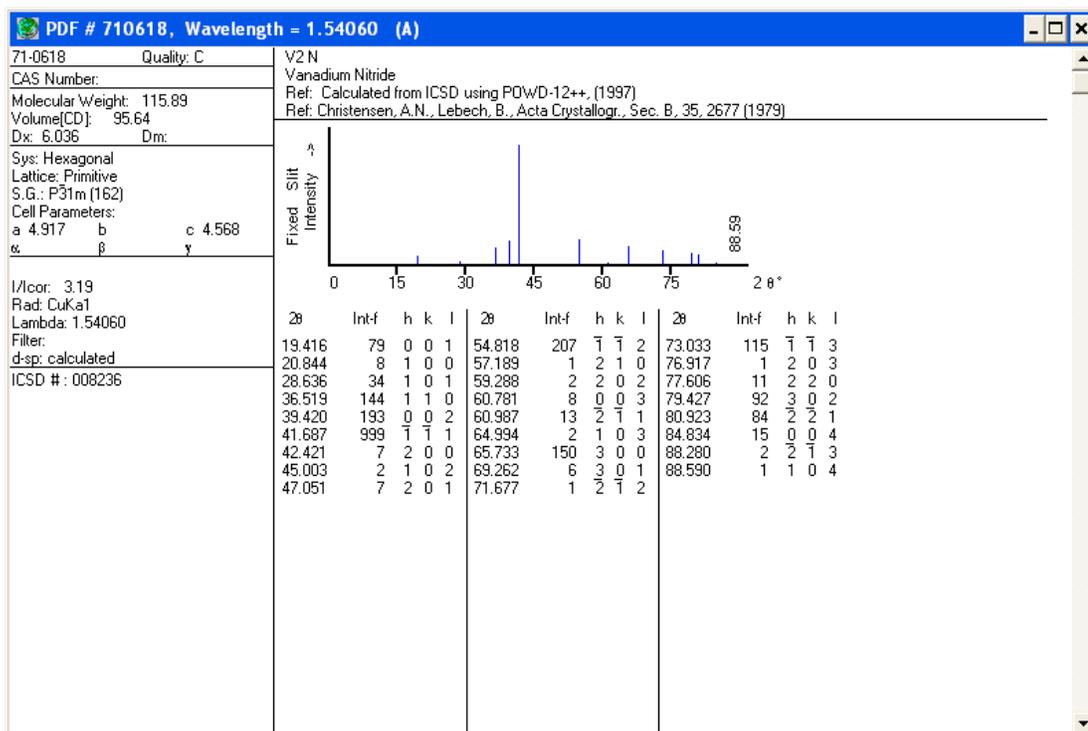
- Tarjeta de nitruro de vanadio (JCPDF 35-0768)



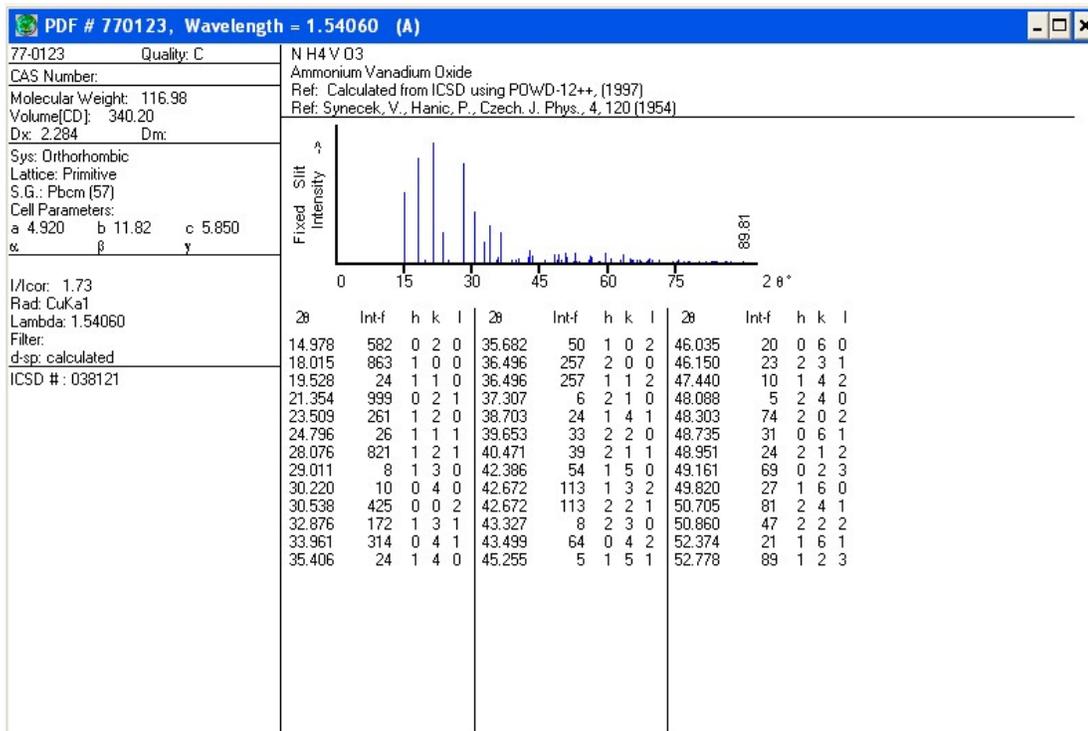
- Tarjeta de nitruro de vanadio (JCPDF 02-1064)



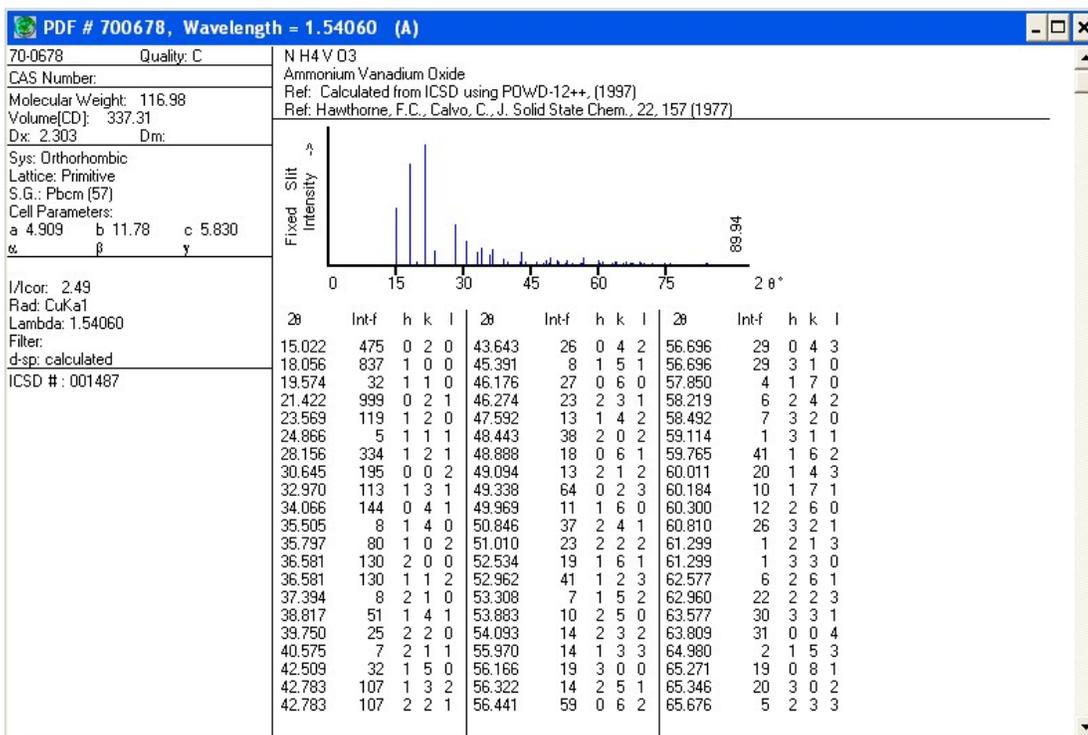
- Tarjeta de nitruro de vanadio (JCPDF 71-0618)



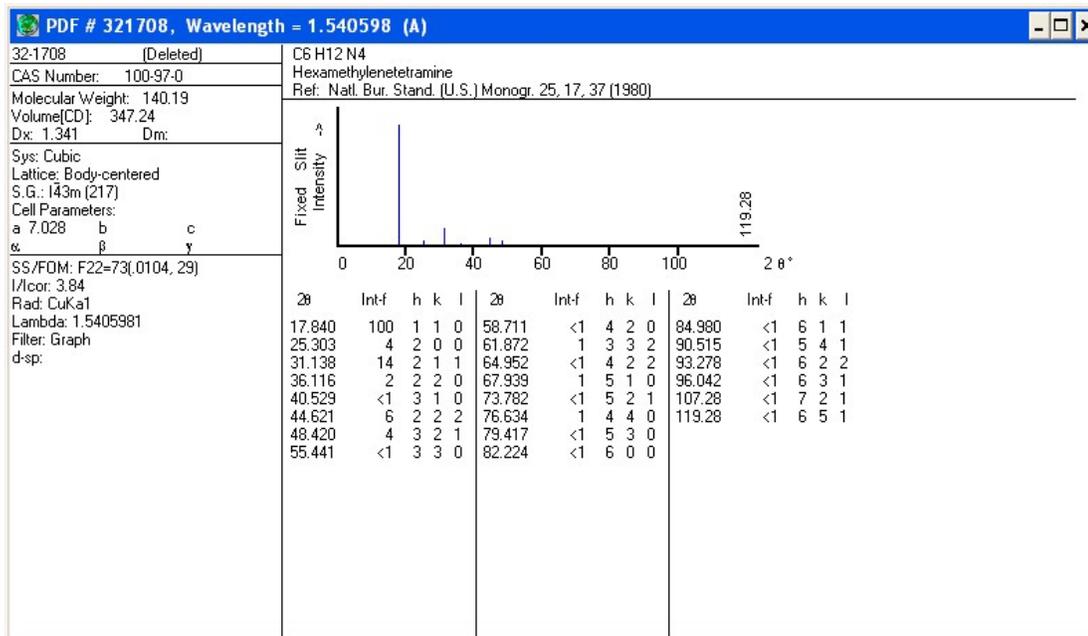
- Tarjeta de metavanadato de amonio (JCPDF 77-0123)



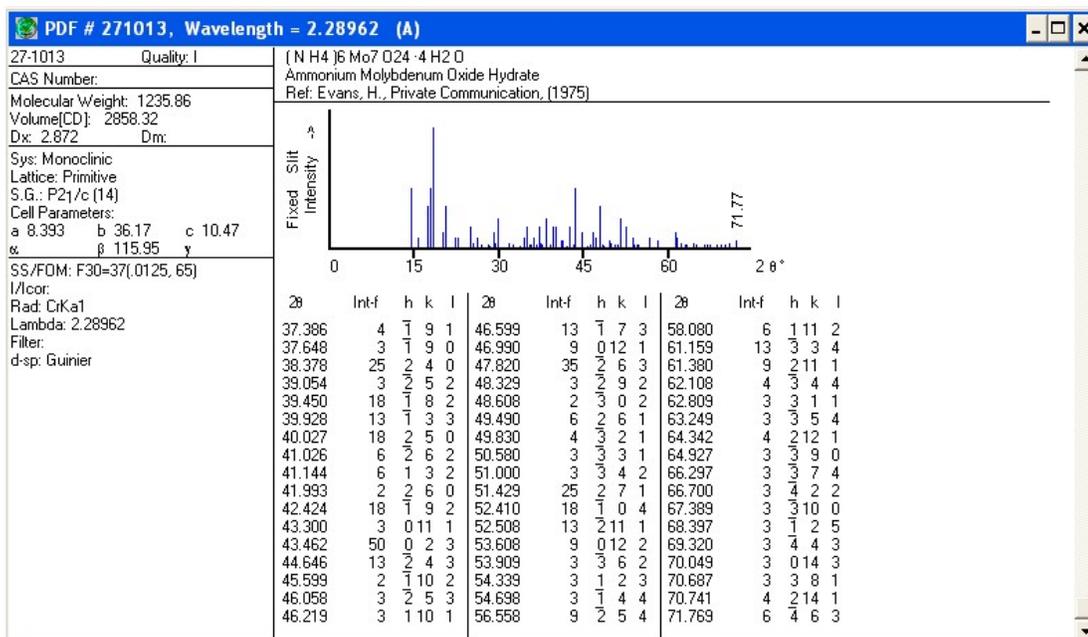
- Tarjeta de metavanadato de amonio (JCPDF 70-0678)



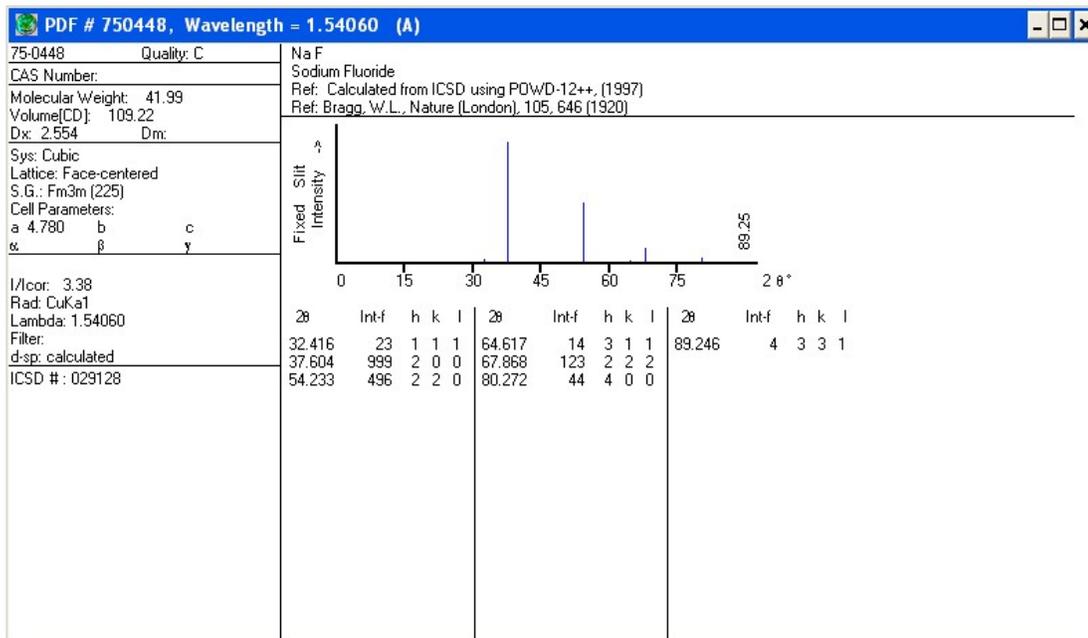
- Tarjeta de hexametilentetramina (JCPDF 32-1708)



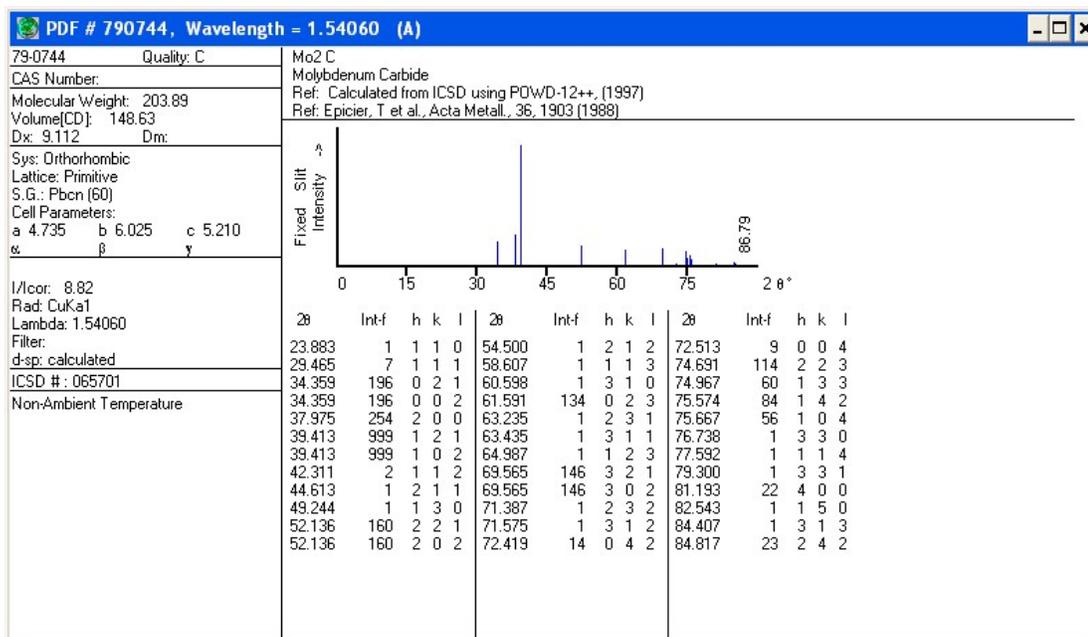
- Tarjeta de heptamolibdato de amonio (JCPDF 27-1013)



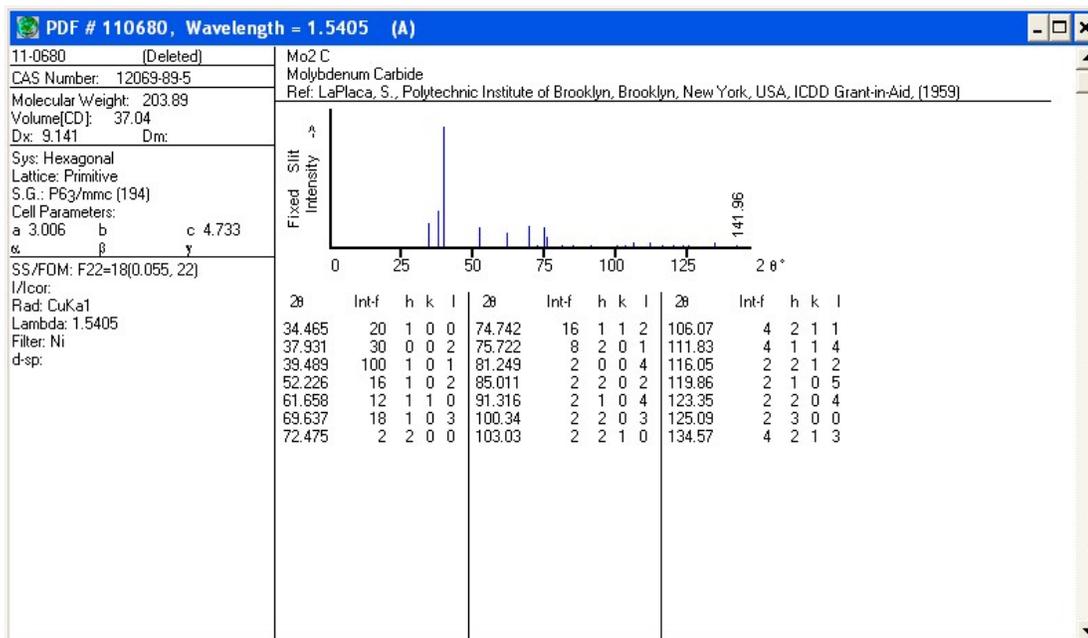
- Tarjeta de fluoruro de sodio (JCPDF 75-0448)



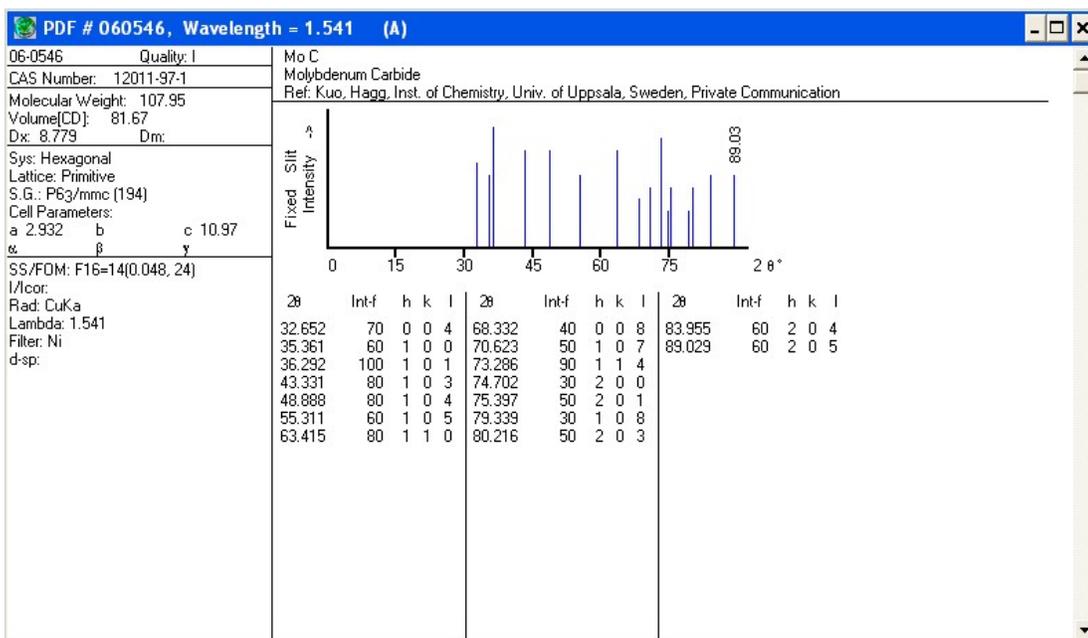
- Tarjeta de carburo de molibdeno (JCPDF 79-0744)



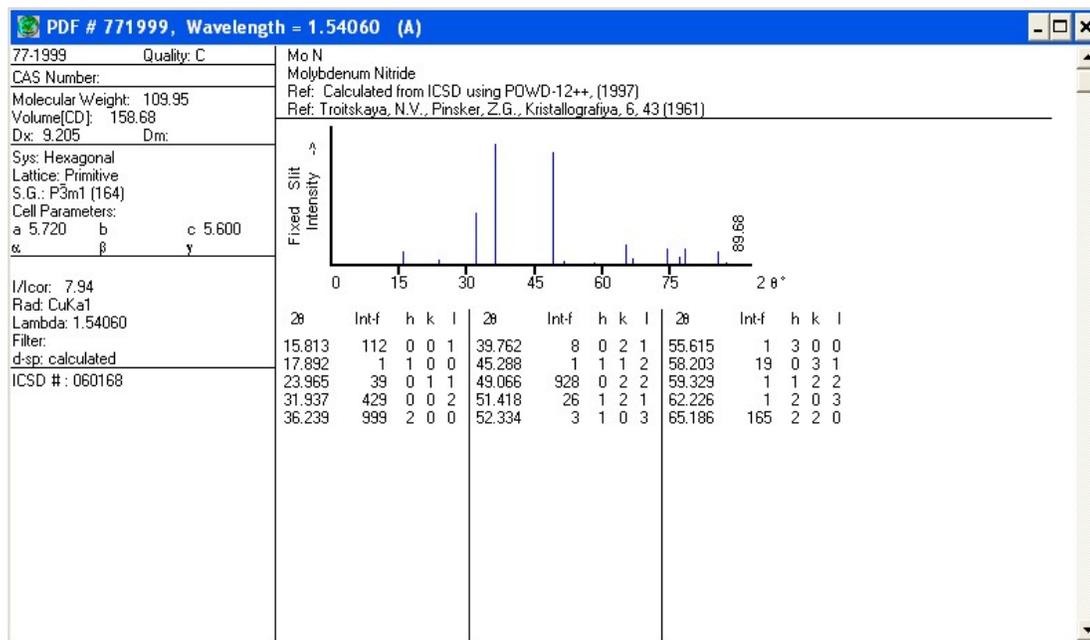
- Tarjeta de carburo de molibdeno (JCPDF 11-0680)



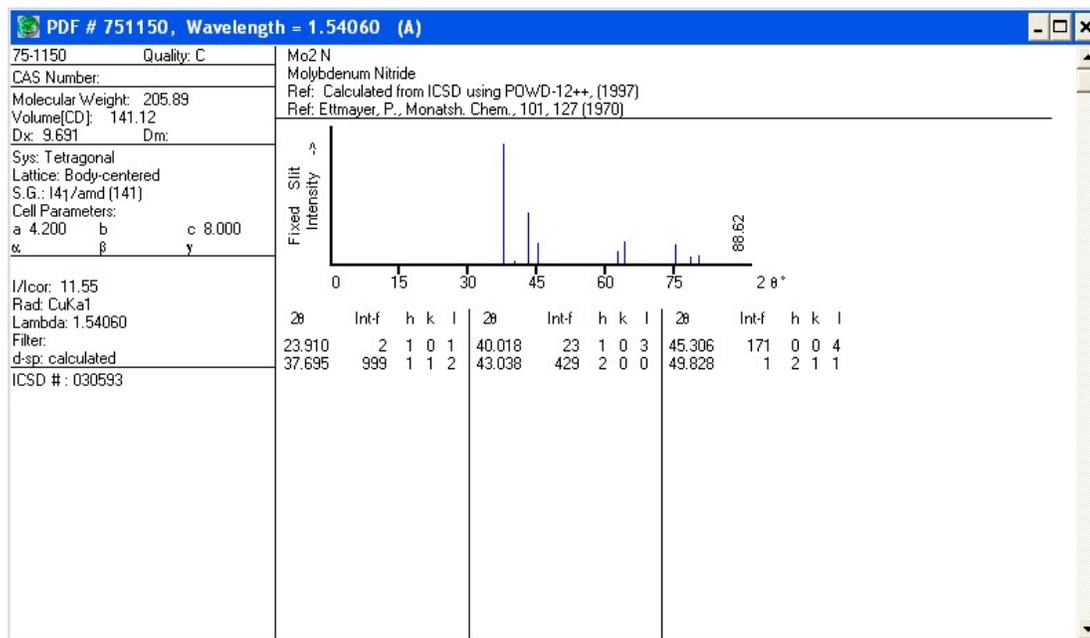
- Tarjeta de carburo de molibdeno (JCPDF 06-0546)



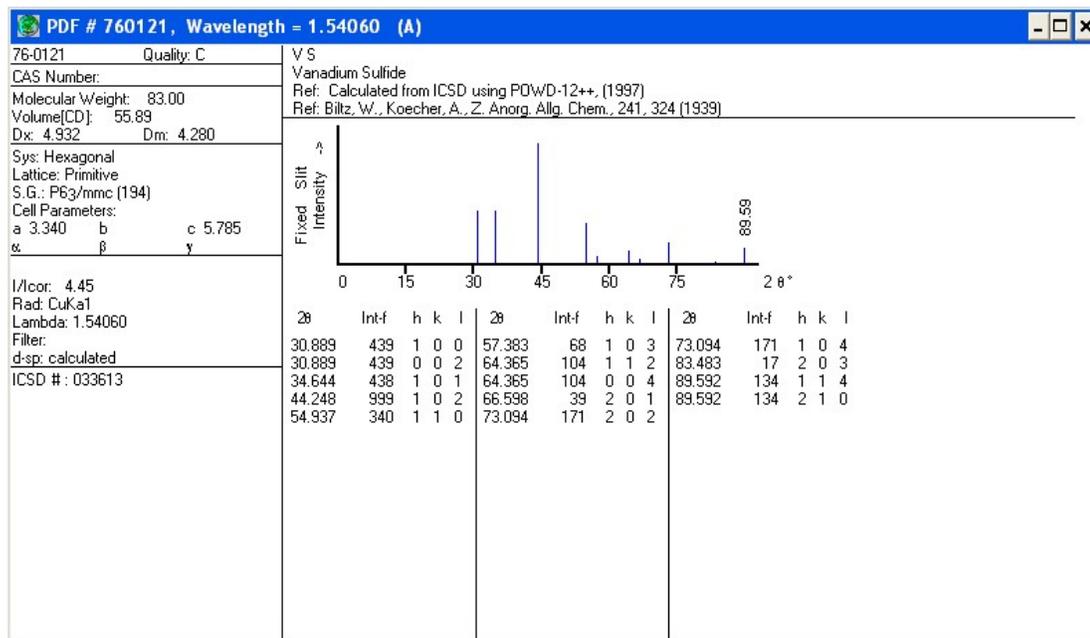
- Tarjeta de nitruro de molibdeno (JCPDF 77-1999)



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



- Tarjeta de sulfuro de vanadio (JCPDF 76-0121)



- Tarjeta de sulfuro de molibdeno (JCPDF 77-1716)

