

## SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HDS DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO PREPARADOS POR EL MÉTODO DE REACCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

González D.<sup>a</sup>; Pfaff C.<sup>\*a</sup>; Brito J.<sup>b</sup>; Díaz Y.<sup>b</sup>; Betancourt, P<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Lab. de Investigaciones, Dpto. de Química Aplicada, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela (U.C.V.). Caracas, Venezuela.

<sup>b</sup>Lab. de Fisicoquímica de Superficie, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.). Altos de Pipe, Venezuela.

E-mail: [carolina.pfaff@gmail.com](mailto:carolina.pfaff@gmail.com)

### Resumen

Se sintetizaron carburos y nitruros de niobio máxicos, a partir del complejo amoniacal de oxalato de niobio ((NH<sub>4</sub>)[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]3H<sub>2</sub>O) y diversos gases de reacción. Los nitruros se sintetizaron con amoníaco, mientras que los carburos a partir de una mezcla de metano en hidrógeno al 20%vol a partir del complejo o de nitruros. Estos fueron sintetizados bajo diversas condiciones de temperatura (500-950°C) y rampa de calentamiento (5-20°C/min) con caudal de 100mL/min; mediante la Reacción a Temperatura Programada; y pasivados con una mezcla de oxígeno en argón al 1%mol a 50mL/min por 90min. Los sólidos fueron caracterizados con: Difracción de Rayos X, Área Superficial (BET) y Análisis Elemental. Los nitruros (NbN) de mayor área (60-160m<sup>2</sup>/g) se sintetizaron con rampa mixta de 20°C/min. (0-500°C) y 10°C/min. (500-800°C) con 0-120min de reacción; mientras que los carburos (NbC) de mayor área (50-70m<sup>2</sup>/g) se lograron a partir de NbN (800°C a 20°C/min) carburado a 900°C con rampa de 10°C/min. Además se formaron Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a 700°C) y NbO<sub>2</sub> (a 900°C). Los mejores sólidos se evaluaron en hidrodeshulfuración de tiofeno, con presulfuración previa con disulfuro de carbono por 2h con conversiones inferiores a 21%, lo que evidencia una baja actividad catalítica.

**Palabras Claves:** Carburos, Nitruros de Niobio, Hidrotratamiento, HDS, RTP.

### Abstract

Unsupported niobium nitrides and carbides were synthesized, starting from the salt Ammoniacal Niobium Oxalate ((NH<sub>4</sub>)[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]3H<sub>2</sub>O) and diverse reaction gases. The nitrides were synthesized with ammonia and the salt; while the carbides starting with a methane mixture in hydrogen at 20%Vol from the salt or nitrides. Nitrides were synthesized under diverse temperature conditions (500-950°C) and heating ramps (5-20°C/min) with flow of 100mL/min; by means of the Temperature Programmed Reaction method; and passivated with a 1%mol oxygen mixture in argon at 50mL/min for 90min. The solids were characterized with: X-Ray Diffraction, BET Surface Area and Elemental Analysis. The nitrides (NbN) of higher areas (60-160m<sup>2</sup>/g) were synthesized with mixed ramp of 20°C/min. (0-500°C) and 10°C/min. (500-800°C) with 0-120min of reaction; while the carbides (NbC) of higher area (50-70m<sup>2</sup>/g) were prepared from NbN (800°C at 20°C/min) carburated at 900°C at 10°C/min. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (at 700°C) and NbO<sub>2</sub> (at 900°C) were also present. The best solids were evaluated in thiophene hydrodesulfuration, after presulfuration with carbon disulfide for 2h with conversions lower than 21%, evidencing a low catalytic activity.

**Keywords:** Carbides, Niobium Nitrides, Hydrotreatment, TPR.

## SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HDS DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO PREPARADOS POR EL MÉTODO DE REACCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

González D.<sup>a</sup>; Pfaff C.<sup>\*a</sup>; Brito J.<sup>b</sup>; Díaz Y.<sup>b</sup>; Betancourt, P<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Lab. de Investigaciones, Dpto. de Química Aplicada, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela (U.C.V.). Caracas, Venezuela.

<sup>b</sup>Lab. de Fisicoquímica de Superficie, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.). Altos de Pipe, Venezuela.

E-mail: [carolina.pfaff@gmail.com](mailto:carolina.pfaff@gmail.com)

### Resumen

Se sintetizaron carburos y nitruros de niobio máxicos, a partir del complejo amoniacal de oxalato de niobio  $((\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]3\text{H}_2\text{O})$  y diversos gases de reacción. Los nitruros se sintetizaron con amoníaco, mientras que los carburos a partir de una mezcla de metano en hidrógeno al 20%vol a partir del complejo o de nitruros. Estos fueron sintetizados bajo diversas condiciones de temperatura (500-950°C) y rampa de calentamiento (5-20°C/min) con caudal de 100mL/min; mediante la Reacción a Temperatura Programada; y pasivados con una mezcla de oxígeno en argón al 1%mol a 50mL/min por 90min. Los sólidos fueron caracterizados con: Difracción de Rayos X, Área Superficial (BET) y Análisis Elemental. Los nitruros (NbN) de mayor área (60-160m<sup>2</sup>/g) se sintetizaron con rampa mixta de 20°C/min. (0-500°C) y 10°C/min. (500-800°C) con 0-120min de reacción; mientras que los carburos (NbC) de mayor área (50-70m<sup>2</sup>/g) se lograron a partir de NbN (800°C a 20°C/min) carburado a 900°C con rampa de 10°C/min. Además se formaron Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a 700°C) y NbO<sub>2</sub> (a 900°C). Los mejores sólidos se evaluaron en hidrosulfuración de tiofeno, con presulfuración previa con disulfuro de carbono por 2h con conversiones inferiores a 21%, lo que evidencia una baja actividad catalítica.

**Palabras Claves:** Carburos, Nitruros, Niobio, Hidrotratamiento, HDS, RTP.

### Introducción

El petróleo y sus derivados, son considerados desde fines del siglo XIX, como la fuente de energía a nivel mundial más empleada; pero su empleo trae consigo altos niveles de contaminación al ambiente, debido a la presencia de heteroátomos como nitrógeno (N), azufre (S), entre otros; que al combinarse con oxígeno (O), hidrógeno (H) o entre sí, dan lugar a compuestos altamente dañinos al ambiente [1,2]. En la actualidad, se busca producir combustibles limpios, logrando reducir la cantidad de azufre presente por debajo de 20 ppm, cumpliendo con lo fijado por las diversas leyes nacionales e internacionales [3,4]. Es por ello que surge la necesidad de desarrollar nuevos catalizadores, capaces de alcanzar la remoción de los contaminantes hasta las nuevas regulaciones ambientales presentes y futuras.

La incorporación de elementos como carbono y nitrógeno en la estructura de los

metales de transición producen compuestos con propiedades fisicoquímicas, electrónicas y catalíticas únicas [1]. El uso de estos compuestos, como catalizadores, requiere de métodos de síntesis que produzcan sólidos con altas áreas superficiales [5], lo que no se puede obtener por las metodologías utilizadas por la industria metalurgia convencional [6]. Sin embargo en los años ochenta se desarrolla un método de síntesis utilizando una reacción entre los óxidos de los metales y amoníaco (NH<sub>3</sub>) para los nitruros y una mezcla de metano en hidrógeno (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) para los carburos, aumentando la temperatura de la reacción de manera controlada (RTP) [6,7,8]. Este método ha sido utilizado por diversos autores para preparar carburos y nitruros metálicos a lo largo de los grupos IV-VI de la tabla periódica. Dichos compuestos han sido empleados en una gran variedad de reacciones, como hidrogenación, metanación, isomerización, síntesis de amoníaco e hidrotratamiento [6,9,10,11,12, 13].

En la actualidad son muchos los métodos que se han desarrollado en la síntesis de carburos y nitruros de metales de transición, principalmente aquellos que operan en condiciones menos severas a las requeridas por los métodos convencionales [14,15, 16]. Esta clase de compuestos han mostrado un excelente potencial hacia las reacciones de hidrotatamiento [17]; proceso catalítico donde se eliminan heteroátomos, tales como azufre, nitrógeno, oxígeno y aromáticos de las diversas corrientes de refinarias.

Algunos estudios se han enfocado en la aplicación de carburos y nitruros de molibdeno, pero son pocos con otros metales como el niobio [18,-21] por lo que este trabajo se enfoca en la preparación de carburos y nitruros máxicos y soportados de niobio para ser utilizados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

### Experimental

Para la realización de esta investigación se emplearon los siguientes reactivos: hidrógeno (H<sub>2</sub>) y nitrógeno (N<sub>2</sub>) al 99,99% (AGA); metano (CH<sub>4</sub>) al 99,99%, mezcla de oxígeno en argón (O<sub>2</sub>/Ar, 1%mol) y amoníaco al 99,95% (BOC), tiofeno 99,9% (Aldrich), disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) 98% (Riedel de Haën) y sal amoniacal de niobio ((NH<sub>4</sub>)[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]3H<sub>2</sub>O), marca CBMM.

La síntesis de los sólidos máxicos de niobio, se realizó por el método de Reacción a Temperatura Programada, utilizando como gases de reacción la mezcla 20% CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> para los carburos y NH<sub>3</sub> para los nitruros. Se variaron las condiciones de reacción con el objetivo de determinar las más adecuadas. En la tabla 1, se resumen las condiciones de síntesis para los carburos y nitruros máxicos.

La caracterización de todos los sólidos obtenidos se realizó a través de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un equipo SIEMENS D5005 con un rango de barrido 2θ de a una velocidad de 2°/min empleando una fuente de CuKα. El análisis de área superficial se efectuó por medio de adsorción de N<sub>2</sub> sobre el catalizador a una temperatura de -196°C y el método BET, utilizando el equipo QUANTASORB. Adicional a estos análisis se trabajó con la técnica de Análisis Químico Elemental, para determinar la estequiometría de los sólidos mediante un equipo marca DUPONT 945

Tabla N°1. Condiciones de Síntesis

NITRUROS DE NIOBIO					
CÓD.	SÍNTESIS			PASIVACIÓN	
	Temp. (°C)	Rampa (°C/min)	Tiempo (min)	Caudal (mL/min)	Tiempo (min)
NbN-01	600	10	60	50	90
NbN-02	700	10	60	50	90
NbN-03	800	10	60	50	90
NbN-04	800	20 (22-500°C) y 10 (500-800°C)	60	50	90
NbN-05	800	20 (22-500°C) y 10 (500-800°C)	120	50	90
NbN-06	800	20 (22-500°C) y 10 (500-800°C)	30	50	90
NbN-07	800	20 (22-500°C) y 10 (500-800°C)	0	50	90
CARBUROS DE NIOBIO					
CÓD.	SÍNTESIS			PASIVACIÓN	
	Temp. (°C)	Rampa (°C/min)	Tiempo (min)	Caudal (mL/min)	Tiempo (min)
NbC-01	500	10	60	50	90
NbC-02	700	10	60	50	90
NbC-03	900	10	60	50	90
NbC-04	950	20	60	50	90
NbC-05	950	10 (22-500°C) y 5 (500-950°C)	60	0	0
NbC-06	950	20	60	0	0
NbC-07	950	10 (22-500°C) y 5 (500-950°C)	120	0	0
NbC-08	950	10 (desde 800°C)	120	50	90
NbC-09	950	20 (80-800°C) y 10 (800-950°C)	120	50	90

Una vez sintetizados y caracterizados los diversos sólidos, se evaluaron algunos de ellos en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo a flujo continuo donde 250 mg de las muestras fueron sometidas a un proceso de presulfuración por 2h a 300°C, con un flujo de 100mL/min de CS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Una vez finalizada presulfuración se procedió a medir la actividad de los sólidos haciendo pasar 100 mL/min de una mezcla de H<sub>2</sub>/tiofeno (2,27%v/v) a 350°C. El seguimiento de la reacción se efectuó determinando la conversión de tiofeno en función del tiempo, mediante un cromatografo de gases VARIAN 3700 con un detector FID a 170°C empleando nitrógeno como gas de arrastre.

### Resultados y Discusión

Para la determinación de las condiciones óptimas de síntesis para carburos y nitruros máxicos de niobio, se utilizó principalmente la técnica de difracción de rayos X, debido a que nos provee información acerca de la estructura de los sólidos obtenidos. Como primera variable a ser considerada se encuentra la temperatura final de reacción, para ello se variaron desde 600 a 800°C para los nitruros y entre 500 y 950°C para los carburos (tabla 1).

Para los nitruros, el sólido NbN-03 es aquel donde los patrones de difracción de rayos x (figura 1) coinciden con los reportados para la fase NbN [23], observándose cinco picos con valores de espaciamento  $d$  indexados. Lo angosto de las bandas indican que estos materiales son cristalinos y no se observan las señales características de fases oxídicas, sin embargo para valores de temperatura inferiores NbN-02 (700°C) y NbN-01(600°C), no se observa la presencia de la fase nitrurada de niobio pero si señales características de oxinitruros de niobio y de la fase oxídica de NbO<sub>2</sub>, estos resultados de DRX son corroborados por los cálculos estequiométricos determinados a partir de los valores de análisis elemental (Tabla 2) para cada uno de los nitruros señalados.

Estos resultados pueden ser explicados en base a lo sugerido por Schwartz [22], donde la formación del NbN pasa por la formación de un intermediario de fase NbO<sub>x</sub>N<sub>z</sub>, el cual se forma a bajas temperaturas de 627°C y el cual podría ser el responsable de la obtención de sólidos con altas áreas específicas.

Un segundo ensayo, tuvo como objetivo determinar la influencia de la rampa de calentamiento, por lo que el sólido NbN-04 se compara con el NbN-03, los patrones de difracción de rayos X y el análisis elemental nos indican la formación del NbN, por lo que la característica determinante es el área superficial (tabla 2). Para el sólido NbN-04 donde la síntesis se realiza con un aumento de temperatura en dos etapas (tabla 1), el área es mayor (60 m<sup>2</sup>/g), lo que podría deberse a que un aumento gradual de temperatura permite el balance entre los procesos de síntesis y sinterización lo cual minimiza la pérdida del área específica.

Un último análisis fue el determinar el tipo de efecto que se producía en las características principales de los nitruros, si se modificaba el tiempo de reacción, para ello se variaron este parámetro con valores de 0, 30, 60 y 120 min. (Tabla 1). En todos los casos, se obtiene principalmente la fase cúbica de NbN, excepto para el sólido NbN-07 donde el tiempo de reacción luego de finalizado el calentamiento es 0 min. En este caso, se observan pequeñas señales, características del óxido de niobio NbO<sub>2</sub> es importante destacar que este sólido es el de mayor área superficial (170 m<sup>2</sup>/g) lo cual podría ser efecto de una posible sumatoria en

las áreas superficiales de cada una de las fases existentes.

Análogo a los nitruros, los carburos se sintetizaron con las condiciones de reacción (temperatura, rampa de calentamiento y tiempo final de reacción) como variables a ser estudiadas en la síntesis de estos sólidos. Los resultados de DRX (figura 2) nos indican que la obtención del NbC se logra a partir de los 900°C, sin embargo aún se observan cantidades de la fase oxídica NbO<sub>2</sub> incluso a 950°C. Este resultado se mantiene para las diferentes variables de síntesis, observándose en los resultados de análisis elemental como la cantidad de NbC es mayor en el sólido NbC-07 cuando la temperatura es aumentada en dos etapas hasta 950°C durante 2 horas (tabla 1).

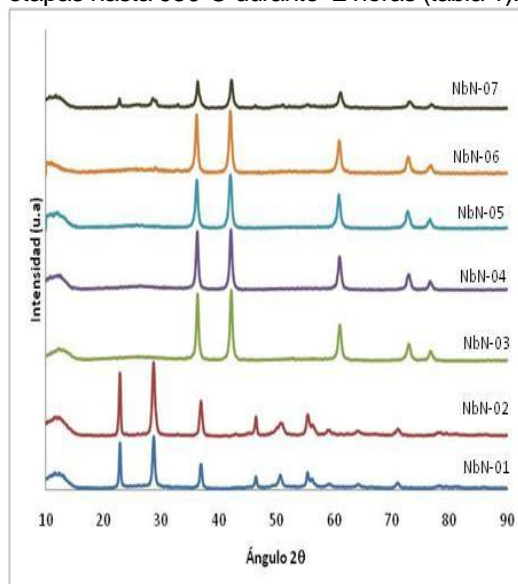


Figura N°1. Patrones de DRX de los NbN<sub>x</sub>.

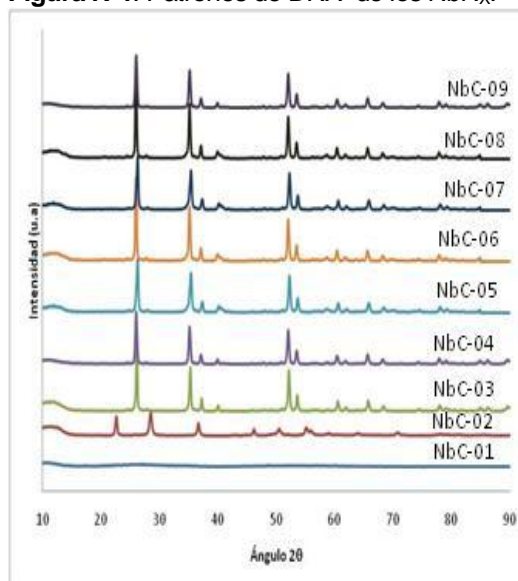


Figura N°2. Patrones de DRX de los NbC<sub>x</sub>.



Adicionalmente se estudió el efecto de la pasivación que se realiza luego de la síntesis, los resultados, nos indican la presencia de las mismas fases carburadas (NbC) y oxidicas NbO<sub>2</sub>, con similares cantidades para cada una de estas, sin embargo el sólido con mayor proporción de óxido, NbC-04 tiene una mayor área superficial, esto podría deberse a un mayor aporte por parte de las fases oxidicas de niobio presentes, a la totalidad del área total del sólido.

Basándose en el trabajo de Kim y col [24], donde se obtuvieron carburos de niobio con altas purzas a partir de los nitruros respectivos se utilizó esa metodología para sintetizar algunos sólidos NbC-08 y NbC-09 para lo cual se utilizó un nitruro de niobio preparado a 800 °C y con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Posteriormente se preparó el NbC-08 donde la carburización se realizó a partir de 300°C hasta una temperatura de 950°C y el sólido NbC-09 en el cual luego de la nitruración el sólido fue enfriado, para tomar una muestra y analizarla posteriormente y finalmente fue llevado hasta 950°C en la atmósfera CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> en dos etapas de calentamiento (tabla 1). En todos estos casos, los patrones de difracción de rayos x nos muestran la presencia de la fase NbC con cantidades importantes de NbO<sub>2</sub>, el análisis elemental corroboran estos resultados, además de indicar que existe una cantidad importante de nitruro de niobio, lo cual sugiere que bajo estas condiciones de síntesis la carburización no es completa y esto sería independiente del precursor empleado.

La formación del carburo de niobio a partir del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fue descrita por Teixeira da Silva [19] como una secuencia de reacciones Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> → NbO<sub>2</sub> → NbO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> → NbC, donde la reducción del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a NbO<sub>2</sub> ocurre con una energía de activación en un rango de 98-105Kcal/mol. La ausencia de señales características del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nos sugeriría que al utilizar el complejo amoniacal de niobio como precursor en la carburización, se obtendría el intermediario de NbO<sub>2</sub> directamente, el cual permanece parcialmente en los sólidos sintetizados. Adicionalmente, la obtención de la fase NbC ocurre a menores temperaturas, 950°C y con áreas específicas promedio de 60m<sup>2</sup>/g, las cuales depende de principalmente de la velocidad de calentamiento.

De manera de determinar la morfología de los carburos y nitruros obtenidos se realizó el análisis de microscopía electrónica de barrido

(MEB) a los sólidos con mayor cantidad de las fases, NbN-05 y NbC-07 respectivamente.

Una vez sintetizados los NbN y NbC, se evaluaron en hirodesulfuración de tiofeno a presión atmosférica observándose actividades cercanas al 21% para los NbN y de 8% para los NbC evaluados a presión atmosférica.

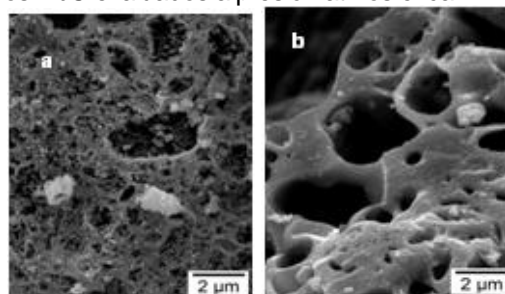


Figura 3. MEB para a)NbN-05 y b) NbC-07

En relación al tiempo de actividad del catalizador, se tiene que el sólido NbN-04 sulfurado presentó estabilidad durante las dos horas de reacción, para determinar las posibles causas de este comportamiento, se analizaron la cristalinidad y las propiedades texturales del sólido luego de ser utilizado.

Tabla N°2. Propiedades de los sólidos

Sólido	Análisis por Elemento				Análisis por Compuesto			AE (m <sup>2</sup> /g)
	%C	%N	%O	%Nb	%NbC	%NbN	%NbO <sub>x</sub>	
NbN-01	0,3	3,4	19,6	76,8		22,5	70,7	26
NbN-02	0,4	11,9	1,6	86,1		90,9	5,4	19
NbN-03	0,2	12,1	1,8	85,9		92,7	5,9	48
NbN-04	0,4	12,1	1,3	86,2		92,2	4,4	60
NbN-05	0,2	12,7	0,3	86,8		97,1	0,8	79
NbN-06	0,5	11,6	2,1	85,8		89,0	6,9	92
NbN-07	0,9	3,4	18,9	76,8		29,0	70,9	160
NbC-01	3,8	3,1	-	-	33,6	26,0	40,2	16
NbC-02	4,1	0,6	17,9	77,	36,0	4,2	59,7	43
NbC-03	3,6	0,3	16,9	79,1	31,9	2,1	65,9	57
NbC-04	3,2	0,4	17,6	78,8	28,0	3,2	68,7	118
NbC-05	4,2	0,2	-	-	36,5	1,8	61,7	68
NbC-06	3,4	0,2	-	-	30,1	1,7	68,2	63
NbC-07	5,9	0,3	-	-	51,7	2,2	46,3	68
NbC-08	6,4	2,3	-	-	56,3	17,9	25,7	46
NbC-09	3,9	3,2	-	-	34,4	24,4	41,2	66

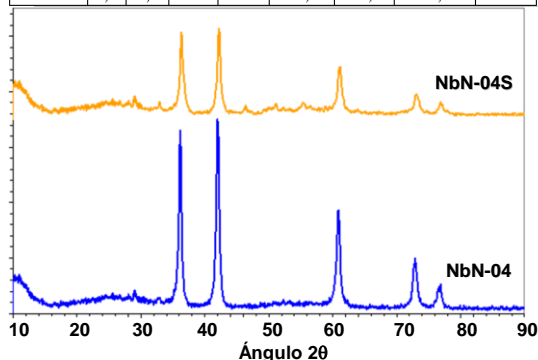


Figura N°4. Patrón de DRX antes y después de HDS (NbN-04).

En la figura N° 4 se observan los DRX para el NbN-04, antes y después de la reacción. Para el catalizador utilizado NbN-04S mostró patrones de difracción similares a los reportados para este sistema fresco (NbN-04), por lo tanto no fue posible determinar la existencia de señales características a especies metálicas sulfuradas, esto no es concluyente de que estas especies no pudiesen encontrarse presentes en la superficie. Sin embargo, se puede observar una disminución de la intensidad de las señales, asignadas previamente a la fase NbN, este fenómeno pudiera ser atribuido posiblemente a la deposición de carbono, el cual podría estar ubicándose en los bordes ó caras de los cristales, disminuyendo así la intensidad de estos últimos.

Al analizar el área superficial de estos sólidos, se detecta un aumento sustancial luego de HDS (tabla 5), lo que podría ser debido a la formación de sulfuros microporosos a partir de los óxidos originalmente presentes.

**Tabla N°5.** Área BET de sólidos evaluados.

SÓLIDO	ÁREA BET	SÓLIDO	ÁREA BET
NbN-04	60	NbN-04-S	120

### Conclusiones

El presente trabajo ha demostrado la obtención de nitruros y carburos de niobio a partir de un complejo amoniacal de niobio  $((\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  utilizando el método de Reacción a Temperatura Programada a condiciones de temperatura más bajas que para precursores basados en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  con la formación del oxocarburo u oxinitruro correspondiente como intermediario.

Las variables de reacción, velocidad de calentamiento y el tiempo influyen considerablemente en las propiedades texturales de los sólidos.

Los nitruros de niobio resultaron ser más activos que los carburos de niobio para la hidrosulfuración de tiofeno, manteniéndose en parte la fase NbN luego de reacción.

### Referencias

- [1] R. Missen, "Chemical reaction engineering and Kinetics", John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos, 1999, p.254.
- [2] C. Thomas, "Catalytic processes and proven catalysts", Academia Press, New York, 1970, p.89.
- [3] PDVSA, "Aspectos tecnológicos. Plan Siembra Petrolera Refinación 2006-2012". Consultado en: [http://www.pdvs.com/siembra\\_refinacion\\_internet/pdf/copia\\_de\\_a\\_spectos\\_tecnologicos.pdf](http://www.pdvs.com/siembra_refinacion_internet/pdf/copia_de_a_spectos_tecnologicos.pdf), 2008
- [4] Petroindustrial, Filial de Petroecuador, "Complejos Industriales. Refinería Estatal Esmeralda". Consultado en: <http://www.petroindustrial.com.ec/frontEnd/main.php?idseccion=53>, 2008
- [5] G. Aguilar, "Fundamentos de Catálisis", Alfaomega, Barcelona, 2001.
- [6] S.T. Oyama The Chemistry of Transition metal carbides and nitrides. Blackie A&P 1996.
- [7] P. Schaaf, M. Kahle, E. Campere, *Applied Surface* 247 (1-4) 2005, 607.
- [8] M. Nagai, R. Nakauchi, Y. Ono, S. Omi. *Catalysis Today* 57 2000, 297.
- [9] B. Vidick, J. Lelaître, L. Leclercq. *Journal of Catalysis* 99, 1986, 643.
- [10] F.H. Ribeiro, R. Dalla Betta, M. Boudart, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, 130. 1991, 523.
- [11] V.Parvulescu, C.Anastasescu, C.Constantin, B.L.Su *Catalysis Today*. 78, 2003, p.477-485.
- [12] N.Ballarini, F.Cavani, M.Cimini F.Trifirò J.M.M.Millet U.Cornaro, R.Catani *Journal of Catálisis*, 241, 2006, p255-267.
- [13] M. K. Neylon, S. Choi, H. Kwon, K. E. Curry, L. T. Thompson *Applied Catalysis A: General*, 183, 2, 1999, 253
- [14] A.V. Linde, V.V. Grachev and R.-M. Marin-Ayral *Chemical Engineering Journal*, 155, 1-2, 1 2009, 542
- [15] F.F.P. Medeiros, A.G:P. da Silva, C.P. Souza. *Powder Technology* 126 (2002) 155
- [16] V.A. Matyitskaya, W. Bock, K. Thoma, B.O. Kolbesen *Applied Surface Science*, 252, 1, 2005, 205
- [17] M. Nagai *Applied Catalysis A: General*, 322, 2007, 178
- [18] M. Ziolek *Catalysis Today*, 78, 1-4, February 2003, 47
- [19] V.L.S. Teixeira da Silva, M. Schmal, S.T. Oyama. *Journal Solid State, Chem.* 124 (1996) 123.
- [20] S. Armenise, M.A. Luis, Y. Diaz, J.L. Brito, C. Pfaff, *Actas del XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 2008, 1-85.
- [21] V. Keller, H. Lauron-Pernot, G. Djéga-Mariadassou, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 188, 163-172.
- [22] V. Schwartz, V. Texeira da Silva, S.T. Oyama. *Journal of Molecular Catalysis*. 163, 2000, 297.
- [23] Joint Committe on Powder Diffraction Estándar (JCPDS) 74-1218.
- [24] H.S. Kim, G. Bugli, G. Djéga-Mariadassou. *Journal Solid State Chem.* 142, 1999, 100.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico CDCH-UCV por el financiamiento del Proyecto 080066602007.