TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD EN HIDRODESULFURACIÓN DE VGO EN CATALIZADORES DE Nb-Mo SOPORTADOS EN ALÚMINA.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Marcano M. Edgar J.,
Monasterio A. Diana C.,
Para optar al Título
de Ingenieros Químico

Caracas, 2015

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD EN HIDRODESULFURACIÓN DE VGO EN CATAILIZADORES DE Nb-Mo SOPORTADOS EN ALÚMINA.

TUTOR ACADÉMICO: Dra. Carolina Pfaff H.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Marcano M. Edgar J.,
Monasterio A. Diana C.,
Para optar al Título
de Ingenieros Químico

Caracas, 2015

Caracas, Junio de 2015

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los bachilleres Edgar José Antonio Marcano Marcano y Diana Carolina Monasterio Aponte, titulado:

"ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD EN HIDRODESULFURACIÓN DE VGO EN CATALIZADORES DE Nb-Mo SOPORTADOS EN ALÚMINA."

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 los autores, lo declaran APROBADO

Prof. Trino Romero
Jurado

Profa. Virginia Y. Sazo
Jurado

Profa. Carolina Pfaff
Tutor Académico

DEDICATORIA

A mis papás, abuela y hermanos.

Edgar Marcano

DEDICATORIA

A mi Vallita, Dios y mi familia

Diana Monasterio

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela, por cada enseñanza académica y de vida que nos deja al pasar por ella, “La casa que vence las sombras” que con tantos obstáculos encontrados al transitarla me hizo superarme como persona, haciéndome sentir orgulloso de pertenecer a esta Alma Mater, una pequeña ciudad que alberga un abanico de culturas que me permitieron definir quién soy ahora. Igualmente quiero agradecerles a los profesores de la Escuela de Ingeniería Química y el Ciclo Básico por formarme como profesional con cada enseñanza que me brindaron durante toda la carrera.

A mis padres, por darme la vida y apoyarme en cada momento que sentía que no podía lograrlo, cada palabra de aliento fue fundamental para no desistir. No tengo palabras para agradecerles todo el esfuerzo que han puesto para darnos siempre lo mejor a mí y a mis hermanos y enseñarnos que el que persevera vence. Gracias por el amor que me brindaron cada día durante mis años de estudio.

A mi abuela Marisela, por su apoyo incondicional, por ser esa persona que me da ánimos cada vez que hablo con ella, ella que me dice “echa pa’ lante” cada vez que necesito unas palabras de aliento. También agradezco a cada integrante de mi familia que de una u otra forma han colaborado conmigo en esta travesía por la universidad y por la ciudad.

A mis hermanos, Luis, Marie y Rossi, de quienes me siento orgulloso cada vez que recuerdo lo inteligente y guapos que son. A ustedes, quienes me han acompañado cada año en la ciudad, quiero agradecerles toda su comprensión en los momentos difíciles, todos los consejos que me brindan y cada risa que me sacan cada vez que estamos juntos. Siempre seremos los Fantastic Four donde nos paremos. Los amo.

A Hernando Duran, por impulsarme a lograr esta meta, conocerte me permitió poner más empeño para finalizar mis estudios en un tiempo más corto para estar junto a ti. Gracias por mostrarme el mundo y por todas las lecciones de vida que

me has enseñado. No tengo palabras para agradecerte todo el apoyo que me has brindado.

De manera especial agradezco a Andrea Blanco, quien desde primer semestre me brindo una amistad incondicional, la cual conservo y valoro hoy en día, conocerla fue una de las cosas enriquecedoras que me pasó en mi paso por la universidad. Tu que todos los días irradias una energía positiva contagiosa, esa que me hace quererte más y creer que existen buenas personas en el mundo, gracias por todos los consejos brindados. No puedo dejar de mencionar a José Vera por abrirme las puertas de su casa en los momentos difíciles.

A los amigos que me regalo la universidad y estuvieron presentes durante la realización de este TEG brindándome su apoyo mientras hacía experimentos en el laboratorio, a Luis Alejandro, José, Pedro, Jessica, Milo, gracias por su compañía día, tarde y noche, sin ustedes esto no hubiese sido lo mismo.

A Ariana Rodríguez, mi gran amiga y compañera de estudio en gran parte de la carrera, gracias por todos los buenos momentos que pasamos juntos, dentro y fuera de la universidad.

A mi tutora Carolina Pfaff por haber puesto su confianza en nosotros para llevar a cabo este TEG, además, por habernos brindado su asesoría durante el desarrollo del mismo y por todas las enseñanzas brindadas en mi paso por la universidad.

A Diana Monasterio, por todo el esfuerzo que pusiste para que sacáramos adelante este TEG, además, por haber puesto tu confianza en mí para que juntos lográramos nuestros objetivos, también agradezco todos los años de estudios que compartimos en gran parte de la carrera.

Edgar Marcano

AGRADECIMIENTOS

A Dios y mi Virgencita del Valle, por acompañarme cada día de mi vida, por darme salud y paciencia a lo largo de toda mi carrera y llevarme de la mano en el último tramo de la escalera llamada “Ingeniería Química”, como lo fue este trabajo especial de grado

A mi mamá por creer en mí y darme la confianza de mudarme a un sitio nuevo a estudiar lo que me provocaba, por apoyarme en lo desconocido, por decirme: “no importa mija, sé que estás haciendo un gran trabajo allá” cuando en cuerpo no podía estar para ella y por recordarme que no descuidara mi salud cuando afrontaba alguna situación “desesperante”. A mi papá por su apoyo y el soporte brindado a mi mamá, por sus llamadas después de un mal parcial diciendo: “No importa Diana, tu mamá y yo te queremos igual, en el próximo te recuperas”. Gracias a ambos por el cariño y la fe que siempre me tuvieron.

A mis hermosos primitos pequeños por darme “intranquilidad” llena de paz, porque con sus travesuras lograban sacarme sonrisas maravillosas cuando más lo necesitaba: Juanchito, Carlotica y mi terremotico Victor.

A Karim por estos últimos años apoyarme como si fuera su hija mayor de verdad, escucharme, aconsejarme y hacerme reír y comer. Gracias por la confianza en todo ámbito.

A mi “abuelita” Nimia, por su hospedaje y darme comida desde muy temprana edad, diciendo: “Estás muy flaca. Te hice unas panquecas y unas empanadas de las que te gustan”. Por estar conmigo desde siempre como su “nieta” consentida, hasta que llegaron los de verdad, pero igual nunca me descuidaste.

A mi prima Melisa, por apoyarme en cada decisión que tomaba, y las panquecas y las merengadas cuando me sentía indispuesta.

A mis primos casi hermanos por los consejos y enseñanzas, y por consentirme siempre: Monchi, Les, Goyo, mi truchis, la gordi. A mis tías: Ana y Damelis.

A la Universidad Central de Venezuela por abrirme las puertas, por enseñarme un mundo que no conocía, porque en sus espacios aprendí a diferenciar tantas cosas, por la sabiduría, por la humildad, por la historia, por su arte, por hacerme formar parte de ella, porque a la casa que vence la sombra se le agarra un cariño inexplicable, que te provoca defenderla, cuidarla y decir siempre que es la mejor casa de estudio existente. Nunca olvidaré esos días de estudio en la biblioteca central, donde la distracción era tan fácil ante tan admirable belleza.

A mi tutora Carolina Pfaff, por aceptarme en su proyecto, por su asesoría y su ayuda. Por las pláticas de novela y películas, al esperar que algún experimento estuviera completo. Por los largos días, eso desde las 7am hasta las 8pm.

A los profesores de la escuela de química que me apoyaron en todo momento, cuando me veían por los pasillos en estado de desesperación: Gracias profesor. Francisco Yánez, por ser tan receptivo y amable, por siempre querer prestarme tu ayuda, por ser tan multifuncional. Al Prof. Douglas Gonzales por su apoyo en todo momento en el laboratorio de investigaciones. Gracias profesor. Miguel Ríos por escarbar en los laboratorios, por los préstamos. Gracias Prof. Jaime Hernández por ser tan buen guía, por los consejos y por cultivarme la paciencia.

A los mejores amigos que pude conocer en la universidad, como lo fueron Mariale y Yisu. Mariale, gracias por escucharme, por tantas risas, por aguantarte mis lágrimas, por rescatarme tantas veces, por abrirme las puertas de tu casa, por darme esos consejos que sabías que igual no iba a seguir, por abrirte tanto conmigo, por tu cariño. A Yisu, por ser mi manito, el mejor amigo que uno puede pedir, por tranquilizarme, por esas pizzas y golfeados revitalizantes, por las horas y horas de consejos de vida, porque si la vida nos pone en caminos separados me harás mucha falta. A ambos se los vivo diciendo, seré la madrina de sus bodas o del primer hijo de cada uno, que quede aquí asentado. Ya creo que los extraño.

A mi compañero de tesis, Edgar, por ayudarme a crecer como persona y profesionalmente, por tu apoyo, por tantos años conmigo, por las comidas en plena plaza de Los Palos Grandes. Por las peleas, por las alegrías. Gracias.

A mis amigas del colegio: Maria V, Karel, Carla, Sara, Clara, Vero, que aunque la distancia nos separa y cada día más, siempre tenían palabras de aliento para mí.

Por último, pero no menos importante, agradezco a esas excelentes personas que conocí en la maravillosa UCV, que compartieron tanto conmigo, y me soportaban y se reían con mis locuras. Gracias: Mi catira favorita Bárbara, mi ojitos bonitos Isabel, mi estilista favorita Sarah, mi electricista Marta, mi infaltable Keneth, mi insoportable Gochito, el más activo Morocho, mi coleada bella Noymar, mi manipulador experto Rogelio, mi llanera favorita Pierina, mi hermosa Génesis, mi oriental Albany, el súper salvador Nani, mi juguito de agua sucia Rubén, mi trencitas Amanda, mi RBD favorita Jormary.

Diana Monasterio

Marcano M. Edgar J.

Monasterio A. Diana C.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD EN HIDRODESULFURACIÓN DE VGO EN CATALIZADORES DE Nb-Mo SOPORTADOS EN ALÚMINA.

Tutor Académico: Prof. Carolina Pfaff. Tesis. Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2015, 85p

Palabras claves: Hidrodesulfuración (HDS), Molibdeno, Niobio, Gasóleo de Vacío (VGO)

Resumen: Se realizó la síntesis de carburos y nitruros de molibdeno y niobio soportados en Alúmina, mediante el método de descomposición térmica, para ser probados como posibles catalizadores de hidrotratamiento en procesos de refinación. Ciertos precursores de molibdeno y niobio existentes, fueron sometidos a una descomposición térmica, utilizando como gases de síntesis 100 mL/min de nitrógeno, hidrógeno y gas natural, y se les aplicó calentamiento con una temperatura de 600° C, usando una rampa de 5°C/ min, dicho proceso se realizó por un intervalo de tiempo de 2 horas. Los sólidos resultantes fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Químico Elemental (AQE), Acidez, para de esa forma conocer las características fisicoquímicas. Se apreció la formación de fases carburadas y nitruradas muy dispersas debido a las fuertes señales de alúmina. Posteriormente, se llevaron a cabo las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de Gasóleo de Vacío (VGO) a una presión constante de 70 atmósferas, y se obtuvo altas conversiones, mayores que las del catalizador de referencia Chevron Tex CoMo.

ÍNDICE

INTRODUCCION.....1
CAPITULO I.....3
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....3
CAPITULO II.....5
OBJETIVOS.....5
Objetivo General......5
Objetivos Específicos......5
CAPITULO III.....6
MARCO REFERENCIAL.....6
III.1. Petróleo crudo.....6
III.2. Gasóleo de vacío.....7
III.3. Hidrotratamiento (HDT).....8
III.4. Hidrodesulfuración (HDS).....9
III.5. Hidrodesnitrogenación (HDN).....10
III.6. Catalizadores utilizados en el Hidrotratamiento (HDT).....11
III.7. Carburos y Nitruros de Metales de Transición.....12
III.8. Técnicas de Caracterización.....13
III.8.1. Difracción de rayos X (DRX).....13
III.8.2. Análisis químico elemental.....14
III.8.3. Acidez.....15
III.9. Antecedentes.....16
CAPITULO IV.....21
METODOLOGÍA.....21
IV.1. Síntesis de los carburos y nitruros.....21
IV.2. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.....23
IV.2.1. Difracción de rayos X (DRX).....23
IV.2.2. Análisis químico elemental.....24
IV.2.3. Acidez. Potencial Eléctrico.....25

IV.3. Medición de la actividad catalítica. 25
IV.3.1. Medida de la actividad catalítica en HDS de una fracción de VGO. 25
CAPITULO V 27
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS 27
V.1. Características fisicoquímicas de los Precursores 27
V.2. Síntesis de Carburos y Nitruros 28
V.3. Características Fisicoquímicas 28
V.3.1. Difracción de Rayos X de los precursores y catalizadores 29
V.3.2. Análisis Químico Elemental de catalizadores 34
V.3.3. Acidez 37
V.4. Caracterización del VGO 39
V.4.1 Actividad catalítica de los sólidos con respecto a la reacción de HDS 40
CONCLUSIONES 44
RECOMENDACIONES 45
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 46
ANEXOS 51

INDICE DE TABLAS

Tabla Nº1. Composición elemental del petróleo crudo (Fahim, M.A, 2010). 6

Tabla Nº2. Clasificación del crudo con respecto a los grados API (PDVSA, 2012). 7

Tabla Nº 3. Características del gas empleado para la síntesis de los carburos 22

Tabla N° 4. Simbología para identificar los sólidos 27

Tabla N° 5. Análisis Químico Elemental de los Precursores 27

Tabla N° 6. Simbología para identificar los catalizadores 28

Tabla N° 7. Composición Química de los catalizadores 34

Tabla N° 8. Moles de los catalizadores 35

Tabla Nº 9. Porcentaje sitios ácidos. 38

Tabla N° 10. Características de la carga de VGO 40

Tabla N° 11. Contenido de azufre presente en cada muestra. 40

Tabla Nº 12. Acidez. Alúmina 51

Tabla Nº 13. Acidez. 12Mo(GLP)/Al_2O_3 52

Tabla Nº 14. Acidez. 12Mo(N)/Al_2O_3 54

Tabla N° 15. Acidez. 6Nb(GLP)/Al_2O_3 55

Tabla Nº 16. Acidez. 6Nb(N)/Al_2O_3 56

Tabla Nº 17. Acidez. 6Nb(H)/Al_2O_3 58

Tabla Nº 18. Acidez. Nb2Mo(GLP)/Al_2O_3 60

Tabla Nº 19. Acidez. Nb2Mo(N)/Al_2O_3 61

Tabla Nº 20. Acidez. Nb2Mo(H)/Al_2O_3 63

INDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Difracción de rayos X bajo la ley de Bragg……..……14
Figura N° 2. Horno tubular modelo THERMOLYNE TUBE FURNANCE F21135……. 21
Figura Nº 3. Diagrama de flujo del sistema de síntesis……..……..……..……..……22
Figura N° 4. Difractómetro de Rayos X- marca Siemens D-5005……..……..……..……..23
Figura N° 5. Analizador elemental CNHS-O modelo EA-1108- marca Carlo Erba……23
Figura N° 6. pH 300 Series Bench-Top……..……..……..……..……..……..……24
Figura N° 7. Montaje del sistema de reacción de VGO para sólidos catalítico…….. 25
Figura N° 8. Difractograma del precursor 12Mo/Al_2O_3……..……..……..……..…….. 29
Figura N° 9. Difractograma del catalizador 12Mo(H)/Al_2O_3……..……..……..……..…….. 29
Figura N° 10. Difractograma del solido Nb4Mo(H)/Al_2O_3……..……..……..……..…….. 30
Figura N° 11. Difractogramas de los sólidos sometidos a descomposición con N_2…….. 31
Figura N° 12. Difractograma del sólido Nb4Mo/Al_2O_3 con H_2, N_2 y GLP……..…….. 32
Figura N° 13. Difractograma del sólido Nb3Mo(H)/Al_2O_3……..……..……..……..…….....35
Figura N° 14. Volúmen de Titulante de Alúmina……..……..……..……..…… 37
Figura N° 15. Conversion global de los solidos Nb4Mo(N)/Al_2O_3, Nb3Mo(N)/Al_2O_3, 6Nb(N)/Al_2O_3, Nb2Mo(N)/Al_2O_3 en la reacción de HDS……..……..……..……..…… 39
Figura N° 16. Conversion global de los solidos CoMo, Nb3Mo(N)/Al_2O_3, Nb3Mo(GLP)/Al_2O_3 en la reacción de HDS……..……..……..……..……..……..……..……..……..…… 41
Figura N° 17. Acidez. 12Mo(GLP)/Al_2O_3…..……..……..……..……..……..……...50
Figura Nº 18. Acidez. 12Mo(N)/Al_2O_3….……..……..……..……..……..……..…….52
Figura Nº 19. Acidez. 6Nb(GLP)/Al_2O_3…..……..……..……..……..……..……..53
Figura N° 20. Acidez 6Nb(N)/Al_2O_3…..……..……..……..……..……..…… 54
Figura Nº 21. Acidez. 6Nb(H)/Al_2O_3…..……..……..……..……..……..……...56
Figura Nº 22. Acidez. Nb2Mo(GLP)/Al_2O_3….……..……..……..……..……..…….58
Figura N° 23. Acidez. Nb2Mo(N)/Al_2O_3…..……..……..……..……..……..…… 59
Figura N° 24. Acidez. Nb2Mo(H)/Al_2O_3…..……..……..……..……..……..…… 61
Figura N° 25. Difractograma de los sólidos (a) Nb4Mo(GLP)/Al_2O_3; (b) Nb3Mo(GLP)/Al_2O_3; (c) 6Nb(GLP)/Al_2O_3; (d) 12Mo(GLP)/Al_2O_3..……..……... 62

INTRODUCCION

Cada día, se hace más latente la proliferación del uso de combustible y otras sustancias muy dañinas al ambiente. Por esta razón, en la actualidad existen normas de protección al ambiente que deben ser acatadas por la industria petrolera. Dichas normas, han obligado a buscar disminuir las emisiones de contaminantes como: azufre, nitrógeno, metales y compuestos aromáticos. El método en el cual se ha venido haciendo más hincapié se conoce como hidrotratamiento que permite alcanzar características específicas de un producto, eliminando los heteroátomos presentes en el crudo tales como: azufre, nitrógeno y metales principalmente.

Una de las principales reacciones del hidrotratamiento es la hidrodesulfuración, la cual ayuda a disminuir las emisiones de uno de los heteroátomos como lo es el azufre, siendo este el causante de problemas al medio ambiente como: lluvias ácidas, cambios al clima; y daños a la salud como: problemas cardiovasculares y respiratorios.

Por su parte, nuestro país Venezuela, posee la mayor reserva de hidrocarburos pesados y extra pesados, el cual cuenta con variados contaminantes que no son despojados totalmente en el momento de realizarse el proceso de refinación, significando una violación a las normas ambientales existentes.

Los catalizadores, surgen como una respuesta viable a los desacatos anteriormente mencionados, ya que son una mezcla de metales de transición que permiten acelerar el proceso de eliminación de contaminantes presentes en el crudo. El problema de los catalizadores que se han venido utilizando en las refinerías es la facilidad de desactivación, motivado al envenenamiento, disminuyendo cada vez más la efectividad del mismo, trayendo como consecuencia una menor remoción de los heteroátomos presentes en el crudo, representando a su vez un costo adicional en la regeneración de los catalizadores. A raíz de esto, desde un tiempo hacia acá se han estudiado y desarrollado

catalizadores a base de carburos y nitruros de metales de transición, por sus propiedades fisicoquímicas que favorecen el proceso de hidrotratamiento.

Los carburos y nitruros formados por la incorporación de carbono o nitrógeno a las redes cristalinas de los metales de transición para producir materiales con carácter metálico, poseen propiedades físicas y químicas únicas, tales como: alto punto de fusión, dureza, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión, propiedades que lo hacen ideales para ser utilizados en catálisis (Fruhberger et al. 1996)

Por estas razones, se quiere estudiar la reactividad en hidrodesulfuracion de VGO en catalizadores de niobio y molibdeno soportados en alúmina.

CAPITULO I
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La demanda de recursos naturales, así como de productos químicos ha aumentado notablemente, con el pasar de los años, por el incremento acelerado de la población, y llevando al hombre a causar graves daños al ambiente, entre ellos: reducción de la capa de ozono y lluvias ácidas. Es por esto que actualmente, debido a los daños mencionados, existe una conciencia ambiental cada vez más latente por lo que se han establecido regulaciones ambientales más rigurosas para el control de contaminantes atmosféricos.

Siendo el petróleo la principal fuente de energía utilizada por el hombre y la materia prima de muchos productos químicos, tanto orgánicos como inorgánicos, la industria petrolera ha tenido que regirse por ciertas medidas ambientales con la finalidad de disminuir en sus productos finales las emisiones de azufre, nitrógeno, metales, compuestos aromáticos, entre otros; además, de mejorar la tecnología con la que se refina el petróleo. Para reducir dichas emisiones, satisfacer las exigencias ambientales y mejorar esos productos finales se han desarrollado una serie de procesos conocidos como hidrotratamiento, los cuales permiten la eliminación de heteroátomos en los distintos cortes durante la refinación del petróleo.

Venezuela posee las mayores reservas de hidrocarburos líquidos pesados y extrapesados, ubicada en la Faja Petrolífera del Orinoco, por esto su importancia a nivel mundial. Este crudo posee un alto contenido de heteroátomos, entre ellos el azufre, un contaminante atmosférico que en la actualidad no puede ser removido en su totalidad en el proceso de refinación del petróleo que se utiliza en el país, causando un incumplimiento en las regulaciones ambientales aplicadas a los combustibles, así como el envenenamiento de los catalizadores utilizados en otros procesos de la transformación del crudo. Dada esta situación, se tiene la necesidad de sintetizar catalizadores eficientes, capaces de incrementar su

actividad en la remoción de este elemento, para de esta manera obtener un producto final de mayor calidad y con las especificaciones requeridas. Como alternativa se presenta sintetizar catalizadores a base de nitruros y carburos de niobio y molibdeno, los cuales han demostrado buena actividad hacia las reacciones de hidrotratamiento, así como resistencia al envenenamiento.

Recientemente, en Venezuela, se ha venido explotando coltan, un mineral que contiene niobio, por ello resulta atractiva la producción de catalizadores a base de este metal, lo cual permitiría disminuir la dependencia que se tiene de los catalizadores utilizados en el país que generalmente son importados.

Por eso el interés de esta investigación, la cual está basada en estudiar el comportamiento de catalizadores soportados en alúmina a base de nitruros y carburos de niobio-molibdeno, obtenidos por la descomposición térmica de precursores metal-orgánicos a diferentes relaciones másicas de estos metales en el proceso de hidrodesulfuración de la fracción pesada del petróleo conocida como gasóleo de vacío (VGO).

CAPITULO II
OBJETIVOS

Objetivo General.

Estudiar la reactividad en hidrodesulfuración de VGO de catalizadores de Nb-Mo soportados en alúmina

Objetivos Específicos.

1. Sintetizar los carburos y nitruros de diferentes relaciones atómicas, de Nb-Mo soportados en alúmina mediante los métodos de descomposición térmica, utilizando como gases H_2, N_2 y LPG

2. Caracterizar los nitruros y carburos mediante la técnica de Difracción de Rayos X, Análisis Químico Elemental y acidez.

3. Evaluar los catalizadores en el proceso de hidrodesulfuración de una fracción de VGO.

CAPITULO III
MARCO REFERENCIAL

III.1. Petróleo crudo

El petróleo crudo es un líquido inflamable e insoluble en agua, de origen natural, no renovable, que resulta de la degradación de materia orgánica acumulada. El crudo está constituido por hidrocarburos líquidos, gaseosos y sólidos, encontrándose estos últimos suspendidos o disueltos en los líquidos. Igualmente, contiene pequeñas cantidades de azufre, nitrógeno, oxígeno, y metales como hierro, cobre, vanadio y níquel, asimismo se encuentran sedimentos inorgánicos, agua y sales. En la Tabla N°1 se muestra los elementos por los que está compuesto el crudo:

Tabla Nº1. Composición elemental del petróleo crudo (Fahim, M.A, 2010).

Elementos	Composición (%p/p)
Carbono	83,0-87,0
Hidrógeno	10,0-14,0
Azufre	0,05-6,0
Oxígeno	0,05-2,0
Nitrógeno	0,1-0,2
Vanadio	<1200ppm
Níquel	<120ppm

A pesar de las bajas concentraciones de los contaminantes, estos pueden modificar las especificaciones de los productos finales terminados, además puede causar desactivación de los catalizadores por envenenamiento y afectar directamente el proceso debido a los fenómenos que conlleva la corrosión.

Las características físicas del crudo varían según la proporción en la que se encuentren sus componentes, siendo el crudo más pesado de color negro y el crudo más ligero de color amarillo pálido.

El petróleo crudo también puede clasificarse según el porcentaje en peso de azufre que contenga, el cual va desde menos de 0,1% a composiciones mayores a 5%, catalogándose a aquellos crudos que contienen menos de 0,5% con el término de “dulce”, utilizándose estos con el fin de obtener un producto de mejor calidad dado que posee menor cantidad de impurezas. Los crudos con un porcentaje en peso de azufre mayor a 0,5% se les conoce como “agrios” y requieren un tratamiento exhaustivo para su uso en las industrias.

La American Petroleum Institute desarrolló una escala de clasificación del crudo basada en la densidad de este, la cual consiste en comparar en función del agua que tan liviano o pesado es el petróleo. En la tabla N°2 se muestra la clasificación de los distintos crudos según su gravedad API.

Tabla Nº2. Clasificación del crudo con respecto a los grados API (PDVSA, 2012).

Tipo de crudo	Condensado	Liviano	Mediano	Pesado	Extrapesado
Grados API (°API)	> 43	30-42,9	23-29,9	10-22,9	<10

III.2. Gasóleo de vacío.

La mezcla de gasóleo liviano y pesado es lo que se conoce como Gasóleo de Vacío (VGO), el cual se obtiene de la torre de destilación de vacío, parte fundamental del bloque de separación del crudo. El VGO se utiliza como carga a las plantas catalíticas (FCC), permitiendo romper ciertas moléculas, obteniéndose gasolina con un alto octanaje.

Dicha gasolina suele estar envenenada en la mayoría de los casos con nitrógeno y azufre, los mismos necesitan ser procesador para eliminar los contaminantes, siendo entonces necesario el hidrotratamiento.

III.3. Hidrotratamiento (HDT).

Para evitar el envenenamiento de catalizadores con heteroátomos como: azufre, nitrógeno y metales principalmente, y a su vez alcanzar características específicas de productos se utiliza el hidrotratamiento. Para llevar a cabo dicho proceso es necesario la presencia de un catalizador.

El proceso consiste básicamente en hacer reaccionar Hidrógeno (H_2) con hidrocarburos insaturados, para que así se conviertan en saturados y por otra parte reaccionar el Hidrógeno (H_2) con compuestos de azufre, nitrógeno y oxigenados convirtiéndolos en sulfuro de hidrógeno (H_2S), amoníaco (NH_3) y Agua (H_2O).

Principalmente en el bloque de hidrotratamiento se llevan a cabo cuatro reacciones:

- ✓ Remoción de Azufre
- ✓ Remoción de Nitrógeno
- ✓ Saturación de Olefinas
- ✓ Remoción de Metales

Dichas reacciones son llevadas a cabo en reactores de lecho fijo, empleándose catalizadores como: Cobalto (Co), Molibdeno(Mo), Niobio(Nb), Níquel (Ni) soportados en óxido de aluminio (Al_2O_3), operando a presiones moderadamente elevadas entre 150 y 200 atm, y temperaturas entre 350-425 °C, en una atmósfera rica en hidrógeno (80 a 95% en moles) (Meyers R, 2003)

Los catalizadores son sustancias que aceleran una reacción determinada. Se pueden dividir en homogéneos y en heterogéneos, en los primeros el catalizador y el sustrato de la reacción están en una misma fase, por su parte los segundos se dan en la superficie de un catalizador sólido.

Por lo general, los catalizadores empleados en hidrotratamiento se conforman por óxidos de cobalto, óxidos de molibdeno, óxidos de níquel, soportados en alúmina. Los catalizadores deben ser pretratados químicamente para formar la fase activa, sulfurando el catalizador antes de su uso o con la corriente de alimentación durante su utilización (Speight J., 2007)

Es importante señalar que dichos catalizadores son responsables del desenvenenamiento del crudo convencional, pero a causa de la coquificación los catalizadores se ven afectados, ocurriendo una desactivación, siendo necesario en mucho de los casos la regeneración de los mismos.

III.4. Hidrodesulfuración (HDS)

El azufre es el que forma sulfuro de hidrógeno al ponerse en contacto con los tejidos vivos, el cual tiene una acción irritante focal. Es insoluble en agua, soluble en sulfuro de carbono, ligeramente soluble en alcohol etílico y éter etílico. Este elemento puede extraerse puro a partir de azufre nativo mediante simple aplicación de calor, igualmente, también se extrae del refinado del petróleo.

La presencia del azufre en el petróleo es responsable de daños en los equipos debido a la corrosión de los mismos, a su vez minimiza la actividad de los catalizadores y causa lluvias ácidas responsable de la destrucción de muchos bosques por la combustión de los derivados usados como combustibles. Por estas razones es necesario la eliminación del mismo, para lograr alargar la vida útil de los equipos, evitar regeneraciones de catalizadores y ser amigables con el medio ambiente.

El proceso con el cual eliminamos el azufre es conocido como hidrodesulfuración (HDS). El objetivo de la hidrodesulfuracion es romper los enlaces carbono-azufre y saturar las valencias libres con hidrógeno para así convertir el azufre orgánico en hidrocarburos y H_2S.

En un proceso de hidrodesulfuración, los hidrocarburos reaccionan con hidrógeno dentro de un lecho catalítico y bajo unas condiciones moderadas de presión (entre 20 y 70 bar) y temperatura (entre 270 ºC y 400 ºC). Con ello, los átomos de azufre presentes en las moléculas de hidrocarburo se combinan con el H_2 para dar lugar a sulfuro de hidrógeno (H_2S). Este gas es tratado posteriormente en procesos de recuperación de azufre que lo transforman en azufre elemental.

A continuación se observa la dificultad gradual de retiro de azufre en los compuestos sulfurados (Jones, D & Pujado, P, 2006):

[FÁCIL REMOCIÓN → DIFÍCIL REMOCIÓN]

[MERCAPTANOS → SULFUROS → DISULFUROS → TIOFENOS → BENZOTIOFENOS → DIBENZOTIOFENOS]

Por otra parte para poder llevar a cabo la remoción del azufre es necesario la presencia de un catalizador que acelere el mismo, para este caso se utilizan Co-Mo/Al_2O_3 y Co-Nb/Al_2O_3 debido a sus altas selectividades, mayor vida útil y relativamente fácil regeneración

III.5. Hidrodesnitrogenación (HDN).

El nitrógeno es el principal constituyente de la atmósfera, pero al igual que el azufre causa daños en los equipos y origina una desactivación en los catalizadores. Para eliminar dicho compuesto y disminuir las emisiones de NOx

que se forman en la combustión de las fracciones de crudo es necesario realizar un proceso conocido como Hidrodesnitrogenación (HDN).

La hidrodesnitrogenación consiste en hacer pasar por hidrógeno los compuestos olefínicos, convirtiéndose así en amoníaco (NH_3). La HDN requiere mayores temperaturas y presiones de hidrógeno que la HDS de tiofeno. Como resultado de esto, se produce mayor cantidad de productos hidrogenados, dado que la reacción se vuelve más sensible a la presión de hidrógeno (Shih, 1977).

Bajo las condiciones de reacción de la HDN, la saturación de los anillos aromáticos es más favorecida que la del anillo contentivo del heteroátomo (N), sin embargo el heterociclo a veces es hidrogenado más rápidamente, debido a efectos cinéticos (Stern, 1979).

III.6. Catalizadores utilizados en el Hidrotratamiento (HDT).

Los catalizadores de hidrotratamiento no son más que una mezcla de metales de transición dispersa a través de la superficie de un soporte. Tienen como finalidad la eliminación de heteroátomos de una manera más eficiente y con un menor consumo de energía (Rodriguez J, 2004).

Las características prósperas que debe tener un catalizador para un hidrotratamiento, deben ser las siguientes:

- ✓ Promover la hidrogenación, la desulfuración, la desnitrogenación, con el fin de reducir los heteroátomos
- ✓ Ser resistentes a la coquificación, y al envenenamiento en general
- ✓ Desintegrar moléculas grandes, para formar compuestos de bajo peso molecular

Los más usados son Niobio (Nb), Molibdeno (Mo), unido con Níquel (Ni) o Cobalto (Co), soportados en Alúmina (Al_2O_3).

III.7. Carburos y Nitruros de Metales de Transición.

Hoy en día, se han venido desarrollando catalizadores de carburos y nitruros de metales de transición dada su alta actividad catalítica con la finalidad de remplazar los catalizadores actuales que se emplea en el tratamiento de crudos pesados, sin que se vean afectados los equipos que se utilizan actualmente, ya que estos se desactivan con mayor facilidad debido a la gran cantidad de contaminantes que presenta este tipo de crudo.

Se conoce como carburos y nitruros de metales de transición a la mezcla sólida homogénea de carbono o nitrógeno, con los metales de transición (Ranhotra, 1987). Se obtienen a partir de la incorporación de carbono y nitrógeno a la red cristalina de los metales de los grupos IV, V y VI. Se caracterizan por poseer una alta dureza y durabilidad, además, presentan propiedades electrónicas y magnéticas similares a las de los metales y por esto se utiliza en grandes aplicaciones tecnológicas. Asimismo, se asemejan a los materiales cerámicos dado sus altos puntos de fusión.

Estos materiales han demostrado ser catalíticamente activos para reacciones de transferencia de hidrogeno, lo que explica su eficiencia en las reacciones de hidrodesulfuracion, hidrodesnitrogenación e hidrogenación, que los catalizadores convencionales (Oyama, 1996).

Ovama, S., (1996) señala que, los carburos y nitruros presentan diversas estructuras cristalinas que dependen de dos factores; uno, el factor geométrico, dictado por las reglas Hägg, este consiste en que la estructura formada se debe a la relación entre los radios de los átomos no metálicos y los metálicos, y otro, las propiedades eléctricas, que se explican por la teoría de Engel-Brewer, en la cual la

estructura cristalina depende del número de electrones de valencia sp por átomo.

III.8. Técnicas de Caracterización.

III.8.1. Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X se emplea para identificar las fases cristalinas que conforman el sólido. Es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, sobre una superficie solida cristalina. Los rayos X se dispersan en varias direcciones obteniéndose un patrón de intensidades que pueden interpretarse de acuerdo a la ubicación de los átomos en el cristal.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas medidas en Angstrom (10^{-10}m.), los cuales son suficientemente energéticos como para penetrar en el sólido. Cuando ocurre la dispersión del haz de rayos X sobre el sólido se produce el fenómeno de difracción, el cual se basa en la ley de Bragg (Ec.1).

$$n\lambda = 2d\ sen\ \theta \qquad (1)$$

Fuente: Skoog (2000).

Dónde:

n: orden entero. Orden de difracción

λ: longitud de onda de los rayos X

d: distancia entre los planos de la red cristalina

θ: ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Tanto la geometría de las direcciones de difracción como la intensidad de los rayos difractados pueden obtenerse a través del patrón de DRX. La primera está condicionada por el tamaño y forma de la celdilla elemental del cristal y ofrece información sobre el sistema cristalino. La segunda está íntimamente relacionada con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, tal que su

medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal.

En la Figura 1 se describe el proceso de difracción de rayos X para una disposición ordenada de átomos, regido por la ecuación de Bragg. En dicha Figura se observan dos planos paralelos de átomos A - A' y B - B' separados por una distancia interplanar (*d*), donde dos haz de rayos (1 y 2) inciden sobre ellos con un ángulo θ, los cuales se difractan sobre los átomos P y Q con una longitud de onda λ definida, y finalmente se procede a medir los ángulos con los que se dispersan los haz de rayos X por medio de la distancia interplanar, la cual se obtiene por una comparación directa de las tablas de patrones de referencia de sustancias puras y con ayuda de la ecuación (Callister, 1998).

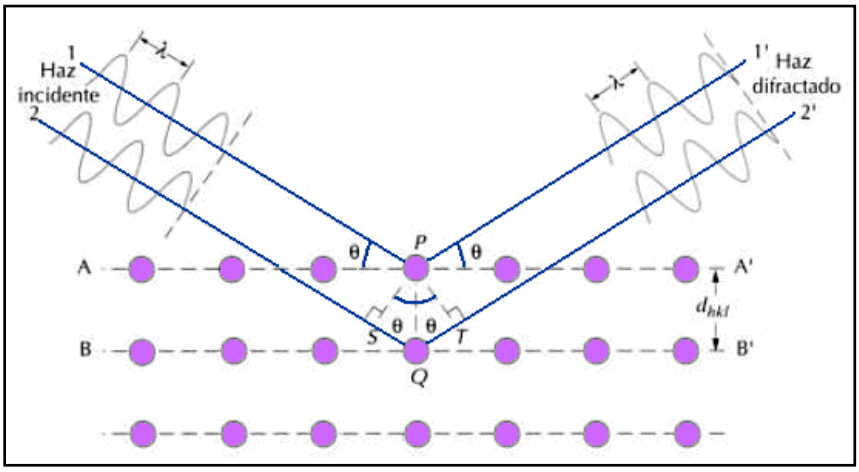


Figura Nº 1. Difracción de rayos X bajo la ley de Bragg (Callister, 1998)

III.8.2. Análisis químico elemental.

El análisis químico elemental es un método instrumental que da información acerca del contenido de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) encontrados en una muestra solida o liquida de naturaleza orgánica e inorgánica.
Esta técnica, se basa en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, a una temperatura aproximada de 1000°C (Harris, 2001). Esta combustión sirve para convertir los elementos orgánicos antes mencionados en

gases simples (CO_2, H_2O, N_2 y SO_2). Los gases producidos se presurizan para luego ser separados en una columna cromatográfica. Posteriormente, las diferentes conductividades terminas permitirá conocer la cantidad de cada uno de los gases presentes en la muestra.

El análisis químico elemental tiene diversos campos de aplicación que van desde el análisis de combustibles fósiles, hasta la industria farmacéutica y la química fina, pasando por el análisis de suelos, industria alimenticia y cerámica. Este método es utilizado para la caracterización de compuestos orgánicos y organometálicos, cosméticos, drogas, productos de síntesis orgánica e inorgánica, productos farmacéuticos, entre otros.

III.8.3. Acidez.

La acidez superficial es una de las características más importantes de los materiales solidos empleados como soporte de catalizadores heterogéneos usados para HDT. Según Ramírez (1993), la acidez de los soportes parece inducir en algunos casos una mayor dispersión de las fases activas durante la etapa de impregnación del precursor del catalizador.

Un sitio ácido puede ser del tipo de Brönsted en el cual éste dona un protón a un hidrocarburo insaturado, o del tipo de Lewis en el cual éste actúa como un aceptor de electrones removiendo un ión hidruro de un hidrocarburo. La mayoría de los métodos para medir la acidez no distinguen entre los dos tipos de sitios y simplemente reportan la acidez total.

La acidez proporciona información que permite predecir la actividad catalítica en procesos en fase gaseosa que involucran moléculas de reactantes pequeñas.

Existen diversas técnicas analíticas que se emplean para determinar este parámetro en materiales sólidos. La acidez total así como la distribución de los sitios ácidos superficiales en catalizadores heterogéneos se puede determinar por

varias técnicas analíticas, entre las más empleadas se tiene la termodesorción programada de amoniaco. Otra técnica ampliamente usada para estudiar la acidez de un material es la descomposición de alcohol [Lin y Ko, 2000]. La distribución de productos obtenida en la reacción permite discernir si un sólido posee sitios ácidos o sitios básicos; por ejemplo, la deshidratación del etanol puede conducir a la obtención de etileno y éter dietítico los cuales son producto de sitios ácidos en una reacción de deshidratación. Conocida la acidez total y la fuerza de los sitios ácidos, resulta fundamental conocer la naturaleza de los sitios ácidos, esto es, conocer si el catalizador posee sitios ácidos tipo Brönsted o tipo Lewis, esto es posible mediante la termodesorción de piridina analizando el tipo de enlace que se establece entre la piridina y la superficie del sólido, lo cual se analiza por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Estas técnicas requieren el uso de equipamiento sofisticado para determinar la acidez y la naturaleza de los sitios acidos, aunque esto hace a estas técnicas costosas

Entre las técnicas para determinar acidez en materiales sólidos en fase líquida se cuenta con técnicas de titulación convencionales, como la titulación potenciométrica con n-butilamina (*n*-bta). Esta técnica permite conocer de una forma rápida y con bajo costo, la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales presentes en un catalizador así como la concentración total de sitios ácidos [Cid y Pecchi 1985]; la técnica tiene sus desventajas, entre ellas que la prueba se lleva a cabo en un medio distinto al medio de reacción en la cual se aplicará finalmente el catalizador; sin embargo, es una guía importante para comparar como afectan los tratamientos térmicos o químicos a los que será sometido un catalizador

III.9. Antecedentes.

A lo largo de los años se han realizado estudios referentes al análisis y a la caracterización de tanto carburos como nitruros, y su utilización en procesos de hidrotratamiento. A continuación se muestran dichos estudios:

Ramanathan y Oyama(1995-1996), realizaron Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenación(HDN) e Hidrodesoxigenación (HDO), estudiando su actividad en catalizadores en base a nitruros y carburos de metales de transición: molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio y titanio. Como resultado obtuvieron: Alta estabilidad en Hidrodesoxigenación (HDO), y una relación decreciente de la actividad total de los catalizadores para Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrodesnitrogenación (HDN), acotando que los metales de transición soportan al azufre.

Ramanathan, Oyama y Yu (1998), combinaron oxinitruros y óxidos bimetálicos a partir de una relación másica Nb- Mo 2:3. Como resultado obtuvieron que los metales de transición son eficientes como catalizadores, ya que los oxinitruros evaluados tuvieron una estructura cristalina *fcc* y un área superficial grande.

Schwartz y Oyama (2000), realizaron la reacción de los óxidos de niobio (Nb) y molibdeno (Mo) soportados en alúmina, con diversas relaciones Mo/Nb: 1,2; 1,6; 2. Al sintetizar los carburos se obtuvo como resultado una alta actividad en Hidrodesulfuración (HDS) y en Hidrodesnitrogenación (HDN).

Chadwick y colaboradores (2003), observaron cómo se comportaba el niobio (Nb) en catalizadores de cerio (Ce) para convertir metano. Al estudiar los sólidos en el proceso de oxidación de metano, obtuvieron como resultado que era más eficiente trabajar a 700 °C para 5% Nb y a 500 °C para 1,4% Nb.

Gaborit y colaboradores (2003), realizaron varias mezclas de catalizadores con varias relaciones niobio (Nb) / molibdeno (Mo) soportadas en alúmina, sulfuradas a temperaturas moderadas y a baja presión. Se obtuvieron como resultado: Relación directamente proporcional de la actividad de hidrogenación con respecto al contenido de niobio (Nb) en el sólido, y variación de la conversión de HDS por acción de la presión parcial del ácido sulfhídrico (H_2S).

Schmal y colaboradores (2003), Impregnaron de soluciones acuosas entre 5-30% másico de niobio (Nb), partiendo del complejo amoniacal de niobio oxalato, permitiendo así la síntesis de pentóxido de niobio (Nb_2O_5) soportada en alúmina (Al_2O_3). Se obtuvo como resultado una relación inversamente proporcional del contenido de niobio (Nb) respecto a los sitios ácidos en el sólido.

Afanasiev (2005), preparó partiendo de pentóxido de niobio (Nb_2O_5) y trióxido de molibdeno (MoO_3), una mezcla de óxidos de niobio(Nb) y molibdeno (Mo), operando a un rango de temperatura de 973 a 1123 K. Se obtuvo como resultado: las condiciones óptimas para la formación de los compuestos, y se encontró una estructura importante cataliticamente, muy parecida al óxido Mo_5O_{14}.

Armenise (2006), sintetizó nitruros y sulfuros de niobio (Nb) soportados en alúmina y en niobia, impregnando y coprecipitando. Se obtuvo como resultado áreas más grandes los nitruros soportados en alúmina y los sulfuros en niobia,

Pfaff (2006), trabajó con nitruros y carburos de niobio (Nb), soportados en alúmina y en sílice. Los sólidos fueron evaluados en la hidrodesulfuración de Tiofeno. Como resultado se obtuvo baja actividad en el proceso, ya que eran sólidos muy cristalinos y se tenían bajas áreas de contacto.

Kodama y colaboradores (2008), estudiaron NbC/Al_2O_3 y NbC/SiO_2 impregnados con alúmina y sílice por el método de Reacción a Temperatura Programa (RTP), preparados a partir de ácido peroxoniobico. Como resultado se obtuvieron: El carburo soportado sobre Alúmina es mejor que soportado sobre Sílice, ya que presentaba una mayor actividad; y la actividad catalítica se relaciona entonces con el grado de carburización.

Analuisa (2009), preparó muestras de carburos y nitruros de Nb/Mo con relaciones másicas 1/3, 2/3 soportadas sobre alúmina y sílice, usando el método Reacción a Temperatura Programa (RTP). Se evaluaron en la reacción de

Hidrodesulfuración (HDS), y como resultado se obtuvo: Alta conversión para los sólidos con ambos soportes empleados.

García y Colaboradores (2009), estudiaron carburos y nitruros de niobio (Nb) y molibdeno (Mo) a presión atmosférica. Evaluados en la Hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno. A una temperatura de 350°C y la presión antes mencionada, como resultado se obtuvieron: A mayor área superficial mayor actividad del catalizador, esto debido a la influencia del carbón activado en las áreas superficiales de los sólidos obtenidos por carboreducción de las mezclas mecánicas; En la reacción de Hidrodesulfuracion (HDS), tanto los nitruros como los carburos de molibdeno (Mo) resultaron ser los más activos.

González (2009), sintetizó carburos de niobio (Nb), usando un complejo y nitruros; y nitruros de niobio (Nb), usando un complejo y amoníaco, ambos con distintas relaciones másicas y usando el método de Reacción a Temperaturas Programadas (RTP). Los carburos se evaluaron en la reaccion de Hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno y se obtuvo como resultado: Mayores conversiones para los nitruros que para los carburos, y baja actividad catalítica.

Monedero y Pérez (2013), estudiaron catalizadores soportados a base de carburos y nitruros de niobio (Nb) y molibdeno (Mo), en los procesos de hidrotratamiento. Se obtuvo como resultado: Una mayor conversión hacia la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, en comparación con las reacciones de Hidrogenación (HYD) de tolueno y la Hidrodesnitrogenacion (HDN) de piridina, presentando una mayor selectividad hacia la ruta de la hidrogenólisis del enlace C-S.

Chique y León (2013), estudiaron la reactividad en el hidrotratamiento de Gasóleo de vacío de carburos y nitruros de niobio (Nb) y molibdeno (Mo), soportados en alúmina. Se obtuvo como resultado: Altas conversiones para las reacciones de Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenacion (HDN), y de Hidrogenación

(HYD) de gasóleo de vacío, indicando entonces que se estarían formando diferentes sitios activos tipo hidrogenantes y/o hidrogenolizantes.

CAPITULO IV
METODOLOGÍA

En la siguiente sección se explicará el procedimiento que se llevó a cabo con el fin de alcanzar los objetivos planteados en esta investigación. Primeramente se explicará el procedimiento para sintetizar los carburos y nitruros, adicionalmente, se describirán las técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores y finalmente, se explicará la metodología utilizada para medir la actividad catalítica de los sólidos en la reacción de Hidrodesulfuración de una fracción de VGO.

IV.1. Síntesis de los carburos y nitruros.

La técnica empleada para la síntesis de los carburos y nitruros de Nb-Mo soportados en alumina fue la descomposición térmica. El procedimiento se llevó a cabo de la siguiente manera:

a) Se pesaron 2 g del precursor a sintetizar, el cual, posteriormente fue tamizado permitiendo así que las partículas tuviesen una mayor área de contacto.
b) A continuación, se colocó la muestra en un reactor de cuarzo, el cual contenía en su extremo inferior un sellado con lana de cuarzo.
c) Seguidamente, el reactor fue introducido en un horno tubular vertical, modelo THERMOLYNE TUBE FURNANCE F21135, el cual permite que la temperatura de este pueda ser controlada. Al mismo tiempo se realizaron las conexiones de las tuberías al sistema que permitieron la entrada de los diferentes gases que se utilizan para la síntesis. En la Tabla Nº3 se pueden observar las características de los gases empleados.

Tabla Nº 3. Características del gas empleado para la síntesis de los carburos

Compuesto	Formula	Empresa	Composición
Gas licuado de Petróleo	GLP	PDVSA GAS	99,99%
Hidrógeno	H_2	OXICOR	99,99%
Nitrógeno	N_2	OXICOR	99,99%

d) Posteriormente, se hizo circular a través del reactor un flujo de 100mL/min del respectivo gas de la experiencia a realizar variando la velocidad de calentamiento del horno tubular a razón de 5°C/min, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura final de reacción, siendo esta de 600ºC, alcanzada esta temperatura se mantuvo por un espacio de 60 minutos para garantizar la reacción de síntesis.

e) Culminado el tiempo de reacción, se dejó enfriar el reactor hasta temperatura ambiente, manteniendo el flujo de gas reactivo.

Esta metodología se aplicó en cada uno de los catalizadores y para cada uno de los gases que reaccionan.

Figura N° 2. Horno tubular modelo THERMOLYNE TUBE FURNANCE F21135

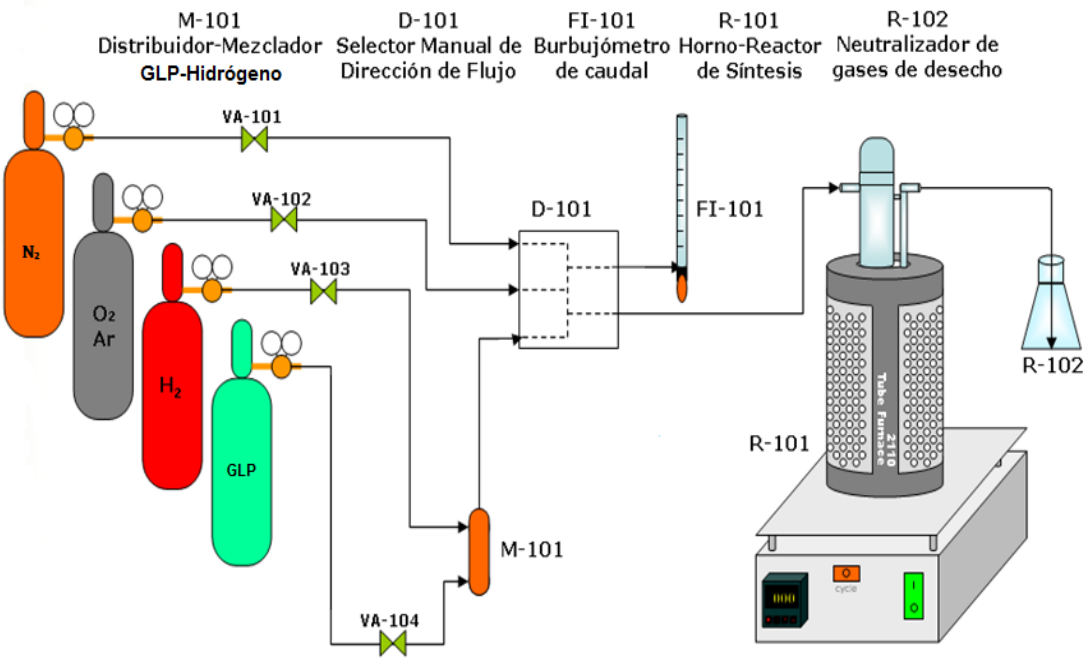


Figura Nº 3. Diagrama de flujo del sistema de síntesis.

IV.2. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.

Para conocer la composición y estructura de los sólidos sintetizados y poder comprobar su comportamiento catalítico se emplearon diferentes técnicas de caracterización, siendo estas:

IV.2.1. Difracción de rayos X (DRX).

A través de esta técnica de caracterización se pudo identificar las fases cristalinas que conforman el sólido, por medio de las señales características de cada compuesto, así como el tamaño de las partículas (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003). Las fases cristalográficas fueron determinadas por un difractometro marca Siemens D-5005 operado a 40kV y 30mA, con una fuente de radiación Cu-Kα, en un rango de barrido de 20-90° y una velocidad de barrido de 2θ=0.154°/seg.

Figura N°4. Difractómetro de Rayos X- marca Siemens D-5005

IV.2.2. Análisis químico elemental.

Por medio del análisis químico elemental se determinó la composición porcentual de nitrógeno, carbono e hidrogeno presentes en los sólidos sintetizados, con el propósito de conocer la formula empírica del mismo. El equipo utilizado para este análisis fue un analizador elemental CNHS-O marca Carlo Erba EA-1108 ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

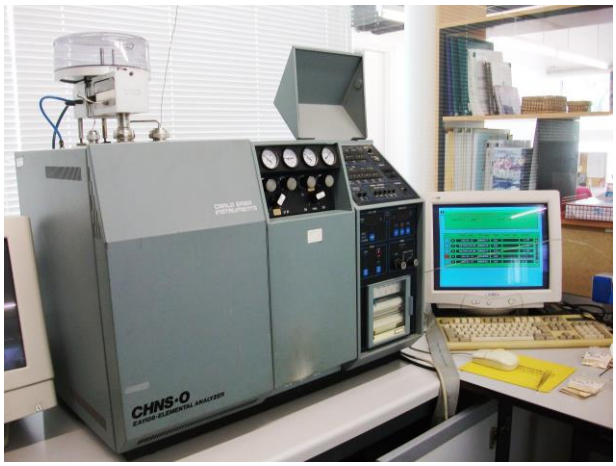


Figura N° 5. Analizador elemental CNHS-O modelo EA-1108- marca Carlo Erba.

IV.2.3. Acidez. Potencial Eléctrico.

La técnica utilizada para determinar acidez en materiales sólidos en fase liquida fue la titulación potenciométrica con n-butilamina (n-bta). Se midió la variación del potencial eléctrico durante la neutralización de los sitios ácidos presentes en el sólido, con el fin de conocer la máxima fuerza acida de los sitios superficiales presentes en el catalizador. Para este análisis se utilizó un pH-metro Series Bench-Top modelo pH 300. Este se encuentra ubicado en el Laboratorio de Investigación del Departamento de Química del Ciclo Básico de la Facultad de Ingeniería de la UCV.

Figura N°6. pH 300 Series Bench-Top

IV.3. Medición de la actividad catalítica.

IV.3.1. Medida de la actividad catalítica en HDS de una fracción de VGO.

a) En un reactor Parr 4848 de volumen 50 mL, el cual cuenta con una entrada de gases por donde se alimenta el hidrogeno, una salida de líquido por donde fue posible tomar muestras continuas y una salida de gases que permite la despresurización del sistema. Luego de realizada cada experiencia, se procedió a llevar a cabo un pretratamiento de

sulfuración que consistió en agregar 25 mL de una mezcla 3% disulfuro de carbono (CS_2).

b) El procesos de presulfuración implicó llevar el proceso desde una temperatura ambiente hasta 300°C, manteniendo esta última por un lapso de 120 minutos a una rampa de calentamiento de 5ºC/min, con la finalidad de lograr la reacción entre el disulfuro de carbono con el catalizador. Finalizado este tiempo se incrementó la temperatura hasta 350 ºC, manteniendo la rampa de calentamiento.

c) Alcanzados los 350°C, fue presurizado el sistema con 70 atm de hidrogeno, ya que esta presión simulaba las condiciones industriales de hidrotratamiento de VGO, manteniendo estas por 120 minutos, para garantizar que se llevara a cabo la reacción. Completado este tiempo se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y finalmente se tomó una muestra de productos líquidos que fueron llevados a un cromatógrafo de gases para determinar la composición final de estos.

Figura N° 7. Montaje del sistema de reacción de VGO para sólidos catalítico

CAPITULO V
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante la ejecución del procedimiento experimental, así como también se explican estos. Para simplificar nuestro análisis fue necesario nombrar las muestras estudiadas de acuerdo a su porcentaje en peso de Nb y Mo, en la siguiente tabla se aprecian la nomenclatura usada.

Tabla N° 4. Simbología para identificar los sólidos

Nombre	Porcentaje de Metales
$Nb4Mo/Al_2O_3$	3% Nb, 12% Mo
$Nb3Mo/Al_2O_3$	4% Nb, 12% Mo
$6Nb/Al_2O_3$	6% Nb
$Nb2Mo/Al_2O_3$	6% Nb, 12% Mo
$12Mo/Al_2O_3$	12% Mo

V.1. Características fisicoquímicas de los Precursores

Tabla N° 5. Análisis Químico Elemental de los Precursores

Precursor	Nitrógeno (%)	Carbono (%)
$Nb4Mo/Al_2O_3$	23,28	28,99
$Nb3Mo/Al_2O_3$	22,48	28,28
$6Nb/Al_2O_3$	21,50	27,44
$Nb2Mo/Al_2O_3$	15,91	20,50
$12Mo/Al_2O_3$	23,05	28,07

En la Tabla N°5 se observan los valores de carbono y nitrógeno contenidos en cada uno de los precursores., El valor más elevado lo representa la muestra $Nb4Mo/Al_2O_3$ ya que contiene 23,28% de nitrógeno y 28,99% de carbono, por su parte el más bajo lo representa la muestra $Nb2Mo/Al_2O_3$, con un contenido de 15,91% de nitrógeno y 20,50% de carbono. Mientras más altos sean estos valores favorecen a la formación de nitruros y carburos, Incluso en condiciones de descomposición térmica del precursor.

V.2. Síntesis de Carburos y Nitruros

Para poder diferenciar los catalizadores según la corriente que le fue aplicada (hidrógeno, nitrógeno y Gas Natural), a continuación se muestra la nomenclatura usada.

Tabla N° 6. Simbología para identificar los catalizadores

Catalizador	Gas	Catalizador	Gas	Catalizador	Gas
$Nb4Mo(N)/Al_2O_3$	N_2	$Nb4Mo(H)/Al_2O_3$	H_2	$Nb4Mo(GLP)/Al_2O_3$	GLP
$Nb3Mo(N)/Al_2O_3$		$Nb3Mo(H)/Al_2O_3$		$Nb3Mo(GLP)/Al_2O_3$	
$6Nb(N)/Al_2O_3$		$6Nb(H)/Al_2O_3$		$6Nb(GLP)/Al_2O_3$	
$Nb2Mo(N)/Al_2O_3$		$Nb2Mo(H)/Al_2O_3$		$Nb2Mo(GLP)/Al_2O_3$	
$12Mo(N)/Al_2O_3$		$12Mo(H)/Al_2O_3$		$12Mo(GLP)/Al_2O_3$	

V.3. Características Fisicoquímicas

Una vez observado el análisis químico elemental de los precursores se aplicaron una serie de técnicas para conocer las características de los catalizadores sintetizados. Dichas técnicas fueron las siguientes: Difracción de Rayos X (DRX), Acidez.

V.3.1. Difracción de Rayos X de los precursores y catalizadores

Los resultados obtenidos mediante la utilización de la técnica de difracción de Rayos X, se determinaron las diferentes fases presentes en los precursores y catalizadores.

La base de datos Powder Diffraction Methods, mejor conocida como PDF posee una especie de patrones de difracción de rayos X de solidos constituidos por una fase, que permitió comparar las muestras tratadas, dando una idea de a qué corresponden los espaciamientos interplanares y las intensidades relativas, y de ciertas propiedades de las mismas.

En la Figura N°8 se observa el difractograma del precursor 12Mo/Al_2O_3, mientras que en la Figura N°9 se reporta el sólido 12Mo(H)/Al_2O_3, luego del tratamiento de descomposición en presencia de H_2. El precursor tenía como característica principal la alta presencia de Heptamolibdato de Amonio (HTMA), como se observa para valores 2Ɵ entre 15-20°. En el caso del solido no se nota la presencia de Heptamolibdato de Amonio (HTMA), quiere decir que la síntesis fue efectiva y se descompuso durante la misma el compuesto acomplejante y a su vez tampoco se observa la presencia de sales metálicas que representaban parte fundamental de los precursores, todo esto se debió a la descomposición térmica que se produjo, desapareciendo entonces durante la reacción. En la Figura N° 8 se detallan señales características de Alúmina (γ- Al_2O_3) correspondientes a la tarjeta PCPDF N° 490134 para valores 2Ɵ entre 40 - 50° y entre 60 - 70°.

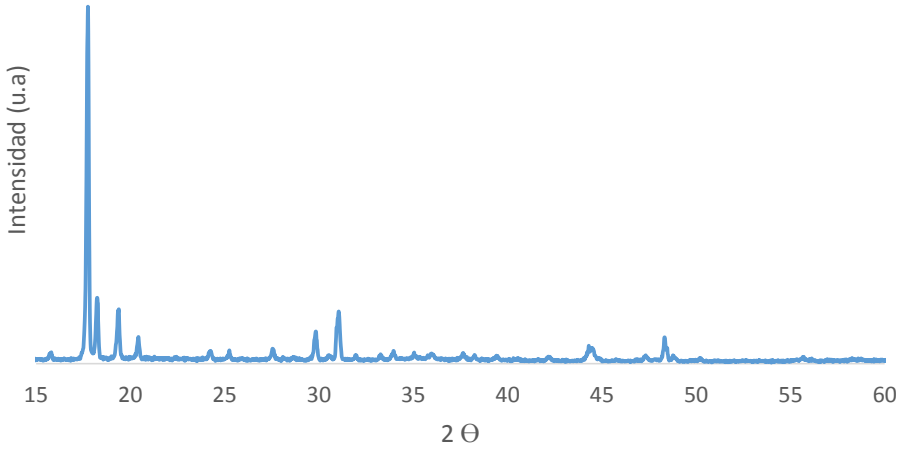


Figura N° 8. Difractograma del precursor 12Mo/Al_2O_3

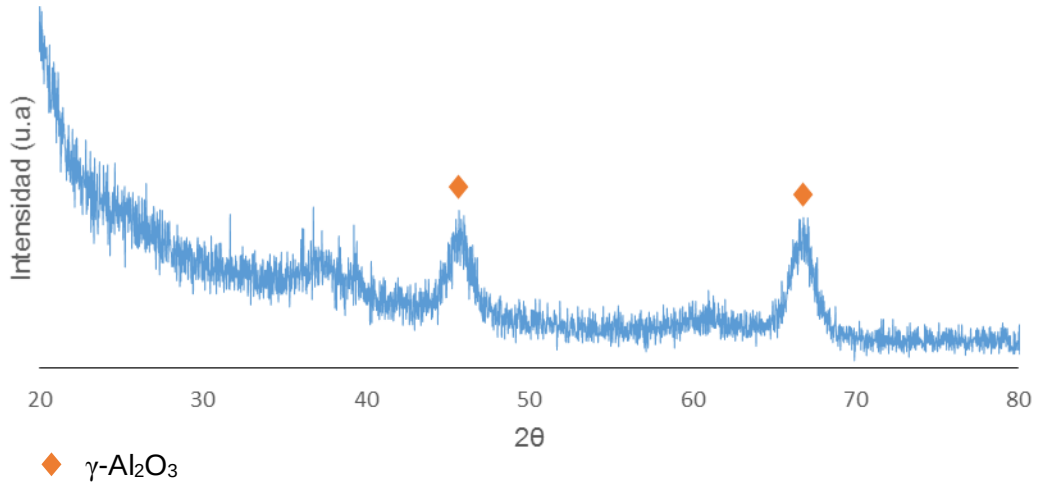


Figura N° 9. Difractograma del catalizador 12Mo(H)/Al_2O_3

Por su parte en la Figura N°10 se aprecia el difractograma del sólido Nb4Mo(H)/Al_2O_3 con el tratamiento de hidrogenación. Para valores de 2Θ entre 30 y 45°, y entre 60 y 70°C fueron observadas dos señales características de Alúmina (γ- (Al_2O_3)) correspondientes a la tarjeta PCPDF N° 490134. A su vez se identificó la presencia de Oxido de Molibdeno en un barrido de 2Θ entre 30 y 45° según la ficha PCPDF #86-0135, esto puede deberse a que por la gran cantidad de Molibdeno (Mo) presente en el precursor y condiciones de trabajo insuficientes como temperatura, gran parte se quedó en óxido y no pasó a carburo.

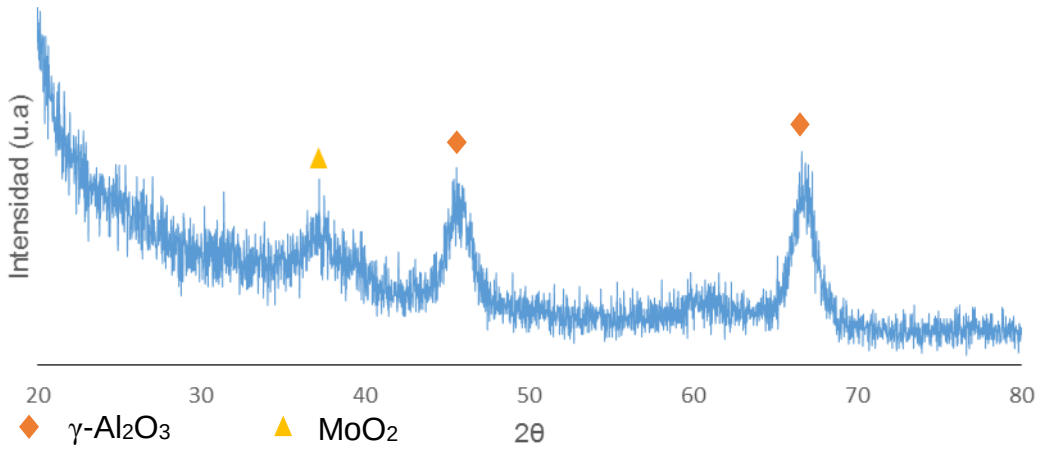


Figura N° 10. Difractograma del solido Nb4Mo(H)/Al_2O_3

A su vez, en la Figura N°11, se observan los difractogramas para los sólidos Nb4Mo(N)/Al_2O_3, 6Nb(N)/Al_2O_3, Nb2Mo(N)/Al_2O_3, 12Mo(N)/Al_2O_3, con el proceso de nitruración. Fue posible sólo identificar Alúmina(γ- Al_2O_3), que en los cuatro casos se encuentran para los mismos valores 2Θ ubicados entre 40 y 50° y entre 60 y 70°, para los sólidos Nb4Mo(N)/Al_2O_3 y 6Nb(N)/Al_2O_3 con mayor intensidad; los picos bien definidos significan mayor grado de cristalinidad y alto tamaño de partículas.

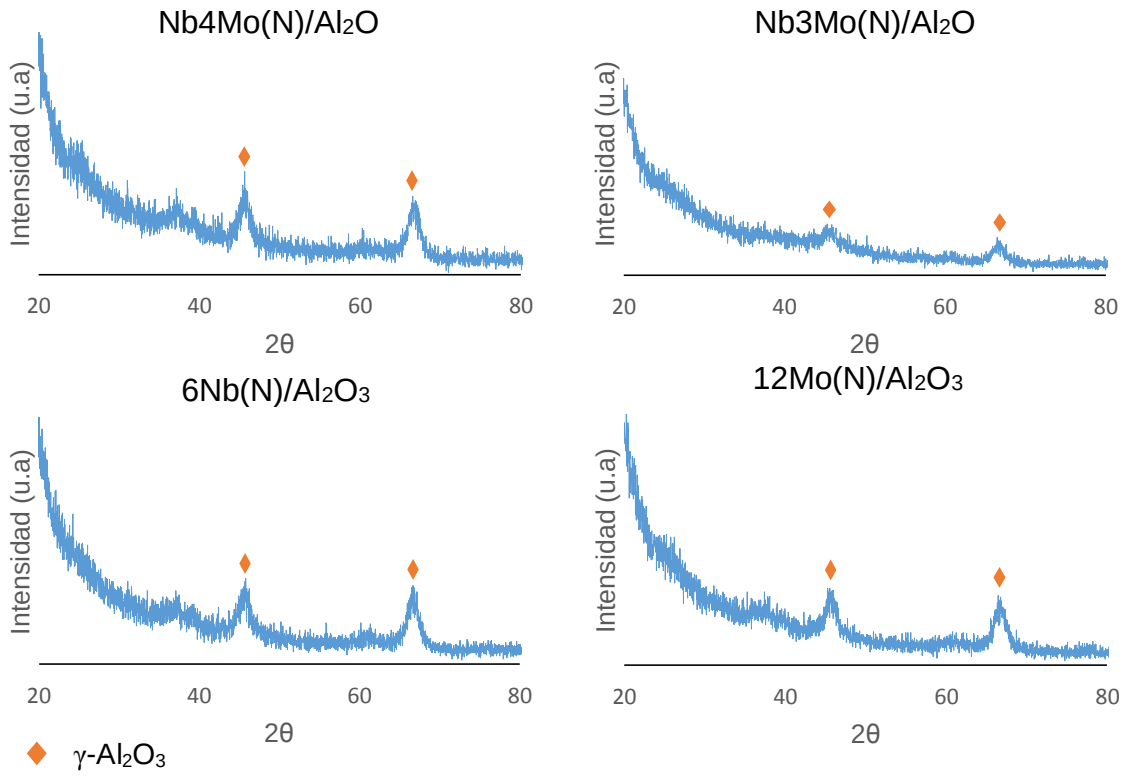


Figura N°11. Difractogramas de los sólidos sometidos a descomposición con N_2.

En la Figura N°12 se observa los difractogramas del sólido Nb4Mo/Al_2O_3, con los 3 tratamientos: adición de H_2, Adición de N_2 y adición de GLP. Se vuelve a apreciar para valores 2Θ igual a señales de alúmina. Al presentar Gas Licuado de Petróleo

(GLP) como gas de síntesis se favorece la formación de fases carburadas de los metales en vez de las nitruradas que podrían originarse por el efecto de HTMA presente en el complejo. Sin embargo no se aprecia ni fases carburadas ni fases nitruradas, esto no quiere decir que no existan, simplemente puede deberse al solapamientos de señales del soporte que en algunos casos son más duras que las de dichos compuestos, o que su concentración no sea lo necesariamente elevada para que el equipo la aprecie.

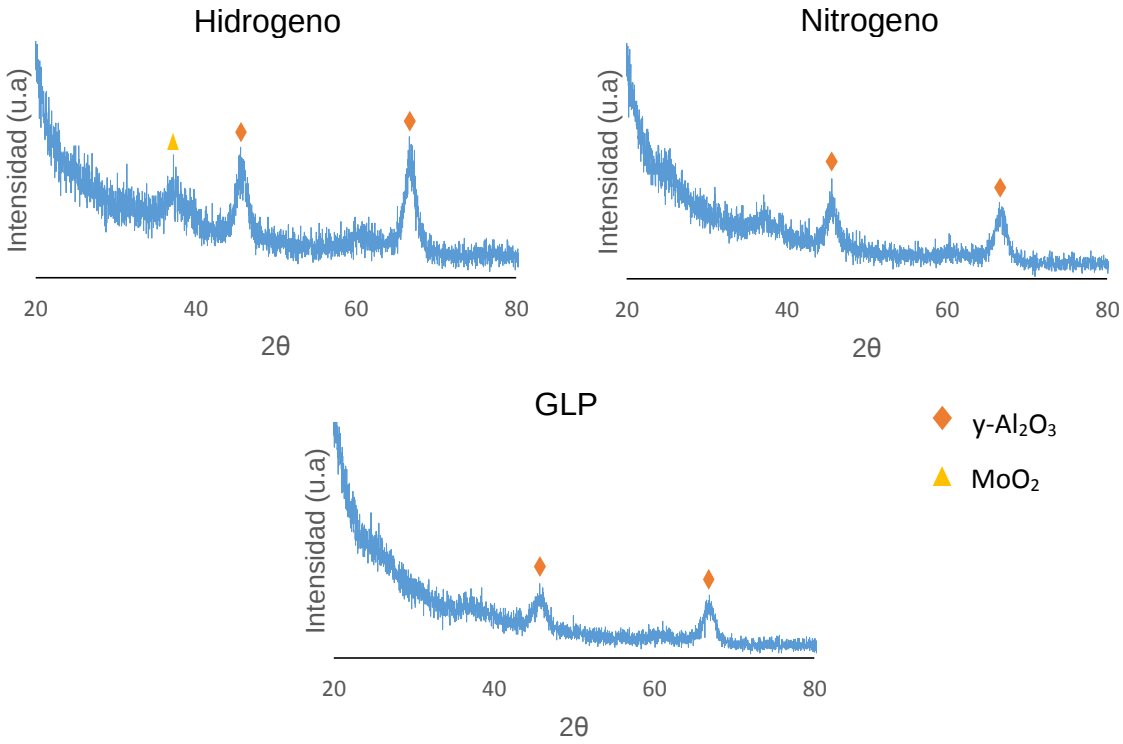


Figura N°12. Difractograma del sólido Nb4Mo/Al_2O_3 con Hidrógeno, Nitrógeno y GLP

Es importante señalar que en todos los casos estudiados existen limitaciones en la técnica al usar soportes de alúmina, ya que sus señales son fuertes y abundantes y causan un solapamiento de otros compuestos como: NbMoN, $NbMoN_{1-x}$, Mo_2N, Mo_2C, NbO_2, MoO_2, Nb_2C, entre otros, lo cual indica alta dispersión de partículas,

baja cristalinidad y bajo tamaño de partículas. Al estudiar los sólidos la presencia de cierto patrón referente a un compuesto significa claramente que dicha sustancia existe. Sin embargo, la ausencia del patrón no necesariamente significa que no existe el compuesto sino que la concentración del compuesto químico no es elevada y que las señales son muy bajas con respecto a otros y el equipo no las detecta con claridad.

V.3.2. Análisis Químico Elemental de catalizadores

Seguidamente se conoció el contenido cuantitativo de Nitrógeno y Carbono, por medio del análisis químico elemental de cada uno de los sólidos. A continuación se muestran dichos resultados.

Tabla N° 7. Composición Química de los catalizadores

Catalizador	% Nitrógeno (p/p)	% Carbono (p/p)
Nb4Mo(H)/Al_2O_3	5,76	6,15
Nb4Mo(N)/Al_2O_3	6,73	1,86
Nb4Mo(GLP)/Al_2O_3	2,05	11,05
Nb3Mo(H)/Al_2O_3	4,23	8,75
Nb3Mo(N)/Al_2O_3	7,12	6,73
Nb3Mo(GLP)/Al_2O_3	1,75	12,44
6Nb(H)/Al_2O_3	6,23	6,55
6Nb(N)/Al_2O_3	8,50	3,40
6Nb(GLP)/Al_2O_3	1,08	13,23
12Mo(H)/Al_2O_3	6,49	5,92
12Mo(N)/Al_2O_3	9,75	2,12

En la Tabla N° 7 se aprecia cantidades de carbono y nitrógeno lo suficientemente alta que podría indicar la formación de tanto fases carburadas como fases nitruradas, tal como se predecía en los precursores. Se observan bajos porcentajes de nitrógeno cuando se llevó a cabo la síntesis de los precursores con alimentación de Gas Licuado de Petróleo esto puede deberse a que el Gas Licuado de Petróleo presenta muy pequeñas cantidades de nitrógeno, que no es representativo y por ende no aumenta las fases carburadas, y por el contrario los valores más elevados de carbono debido a una fuente adicional de este elemento como lo es la mezcla de gases. Por su parte para la síntesis con alimentación de nitrógeno se tienen altos valores de nitrógeno y bajos de carbono, esto análogamente al caso anterior, al tener una fuente adicional de nitrógeno favorece a la formación de fases nitruradas y no de fases carburadas.

Tabla N° 8. Moles de los catalizadores

Catalizador	n N (mol)	n C (mol)	n Nb(mol)	n Mo(mol)
$Nb4Mo(H)/Al_2O_3$	0,41	0,51	0,032	0,125
$Nb4Mo(N)/Al_2O_3$	0,48	1,86		
$Nb4Mo(GLP)/Al_2O_3$	0,14	0,92		
$Nb3Mo(H)/Al_2O_3$	0,30	0,72	0,043	
$Nb3Mo(N)/Al_2O_3$	0,50	0,56		
$Nb3Mo(GLP)/Al_2O_3$	0,12	1,03		
$6Nb(H)/Al_2O_3$	0,44	0,54	0,064	
$6Nb(N)/Al_2O_3$	0,60	0,28		
$6Nb(GLP)/Al_2O_3$	0,07	1,10		
$12Mo(H)/Al_2O_3$	0,46	0,49		0,125
$12Mo(N)/Al_2O_3$	0,69	0,17		

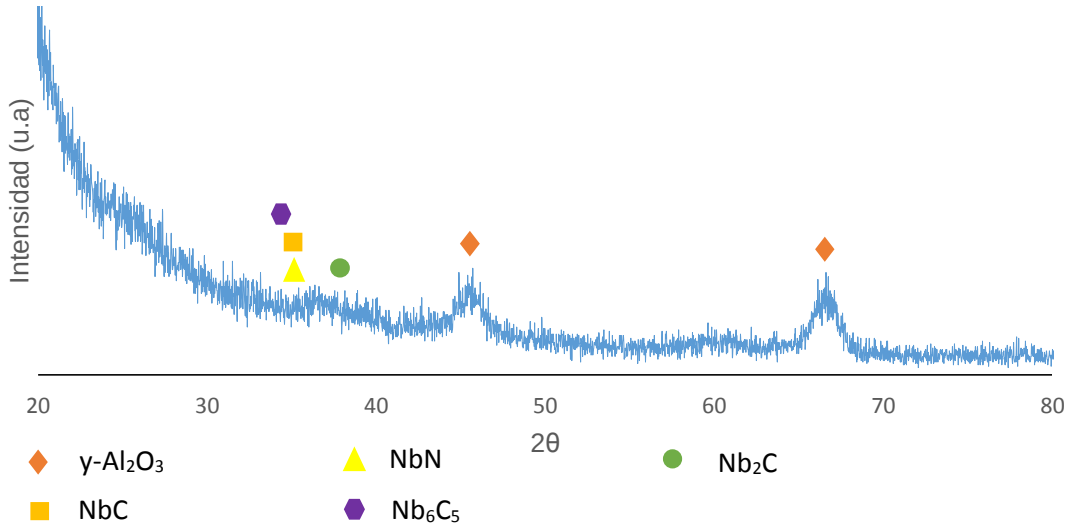


Figura N°13. Difractograma del sólido Nb3Mo(H)/Al_2O_3

En la Tabla N° 8, se muestran los valores de números de moles de cada elemento presente en los catalizadores, con estos valores podríamos inferir las posibles fases carburadas y/o nitruradas de niobio y molibdeno que se muestran señaladas en la Figura N°13, sobre el difractograma del sólido Nb3Mo(H)/Al_2O_3. Es importante destacar que no se aprecian las señales características de estas fases, principalmente por la presencia de las señales de la alúmina, lo que puede deberse entre otras cosas a que las señales en el DRX son muy pobres, que las fases están muy dispersas y/o las señales de alúmina son muy fuertes. Es importante señalar que en estudios realizados anteriormente, (Monedero y Pérez 2013) utilizando sílica como soporte sí se muestra la presencia de fases nitruradas y carburadas, ya que la sílica no enmascara como lo hace lo alúmina.

V.3.3. Acidez

La acidez superficial de los catalizadores juega un papel importante en el mejoramiento de los procesos catalíticos. La concentración total de los sitios ácidos y la estimación de sus fuerzas relativas, se determinó mediante la técnica de titulación potenciométrica como fue descrita por Cid and Piecchi (1985) y el cual consiste en caracterizar y cuantificar los sitios ácidos que posee un sólido, a partir del estudio de los cambios ocurridos en el potencial eléctrico o en el pH de una solución que contiene un solvente no prótico y la muestra que se desea estudiar. En el método se titulan tanto los sitios ácidos tipo Brønsted, como los sitios ácidos tipo Lewis.

En la Figura 14 se muestra la curva de titulación para la alúmina utilizada, en esta se puede observar un aumento no uniforme del pH con la adición de volumen de titulante (n-butilamina), estos ligeros cambios han sido asignados a la diferencia de la fuerza relativa de los sitios, siendo los que se determinan a pH<5,0 sitios de acidez fuerte, un pH entre 5 y 7 los sitios de acidez moderada y aquellos con pH>7 los de acidez débiles. Las curvas de titulación de cada uno de los sólidos sintetizados se presentan en el anexo A.

De manera de mostrar la variación de la relación porcentual y fuerza relativa de los sitios ácidos obtenidos en cada uno de los sólidos, en la Tabla N° 9. Para todos los sólidos, se observa la disminución de la fuerza acida del catalizador con respecto a la alúmina, esto puede deberse principalmente a la modificación de la estructura superficial de la alúmina por el tratamiento térmico que se realiza para la síntesis de los catalizadores pero no lo suficiente para modificar la estructura cristalina de la alúmina (T>1000°C),

Tabla Nº 9. Porcentaje sitios ácidos.

Catalizador	Sitios Ácidos Fuertes (%)	Sitios Ácidos Moderados (%)	Sitios Ácidos Débiles (%)
Alúmina	9,0	32,10	58,7
12Mo(GLP)/Al_2O_3		0	100
12Mo(N)/Al_2O_3		42,10	57,89
6Nb(GLP)/Al_2O_3		0	100
6Nb(N)/Al_2O_3		0	100
6Nb(H)/Al_2O_3		0	100
Nb2Mo(GLP)/Al_2O_3		35,29	64,70
Nb2Mo(N)/Al_2O_3		0	100
Nb2Mo(H)/Al_2O_3		0	100

Adicionalmente se puede atribuir el cambo de la acidez a la modificación de las especies superficiales, debido a una variación en la composición superficial (Jehng y Wachs, 1990). Esto se puede explicar debido a que los grupos hidroxilos enlazados a especies metálicas superficiales incrementan la electronegatividad del metal, resultando enlaces M-O fuertes, O-H débiles e incrementando la acidez de Bronsted la cual es la que ha sido previamente asignado con carácter débil, mientras que la fuerza moderada o fuerte a la acidez tipo Lewis, sin embargo esto solo podría ser corroborado a través de un estudio de acidez superficial que permita diferenciar los diferentes tipos de sitios ácidos presentes.

La presencia de acidez moderada en el catalizador 12Mo(N)/Al_2O_3 puede ser explicada por lo reportado por Romero A.R. y col, estos autores señalan que el catalizador de Mo/Al_2O_3 únicamente se presenta acidez de Lewis, mientras que el aumento en el porcentaje de sitios débiles se debería a un aumento en la acidez de Bronsted existente en el catalizador Mo-Nb/Al_2O_3 es atribuida a la presencia de

Nb, como lo reportado por Weissman (1996) quien reportó que la adición de niobia a la alúmina promueve un incremento en la acidez superficial, lo cual es deseable en HDT para remover impurezas de S y N.

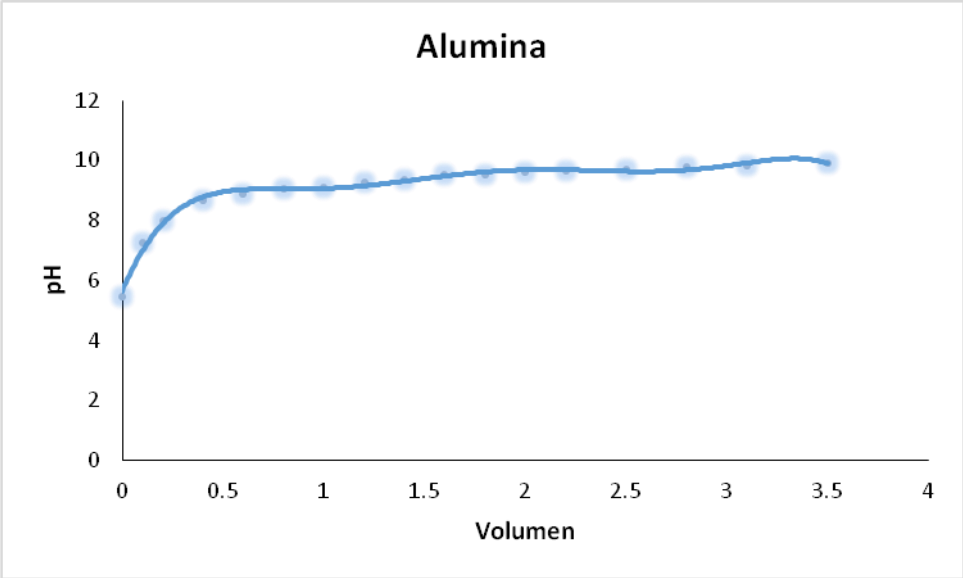


Figura N°14. Volúmen de Titulante de Alúmina

V.4. Caracterización del VGO

El hidrotratamiento (HDT) es un proceso que permite reducir los contenidos de azufre y nitrógeno, principalmente, presentes en los distintos cortes obtenidos durante la refinación del crudo, asi como también se hidrogenan moléculas aromáticas y olefinas.

En la Tabla N°10 se presentan el contenido de azufre, al igual que la densidad y viscosidad de la carga de VGO utilizada en la fase experimental, la cual fue proporcionada por el Instituto de Tecnologia Venezolano para el Petroleo (INTEVEP)

Tabla N° 10. Características de la carga de VGO

Carga	Contenido de azufre (ppm)	Densidad (Kg/L)	Viscosidad (cSt)
VGO	12340	25°C	20°C
		0,942	32,06

V.4.1 Actividad catalítica de los sólidos con respecto a la reacción de HDS

Para conocer el comportamiento catalítico de los sólidos, se llevaron a cabo las reacciones de HDT en VGO, a una temperatura de 350ºC y una presión de 70 atm. Transcurridos los 120 min de reacción se tomó una muestra de la solución contenida en el reactor y se le realizó un análisis para determinar el contenido de azufre presente (Tabla Nº11), para de esta manera compararlas con los valores obtenidos en la caracterización del VGO, presentados en la Tabla Nº 10.

Tabla N° 11. Contenido de azufre presente en cada muestra.

Muestra	Contenido de azufre (ppm)
Nb4Mo(N)/Al_2O_3	1294
Nb3Mo(N)/Al_2O_3	1704
6Nb(N)/Al_2O_3	10982
Nb2Mo(N)/Al_2O_3	2233
Nb3Mo(GLP)/Al_2O_3	1825
CoMo	8170

En la Figura N° 15 se muestra la conversión global de los compuestos sulfurados del VGO por HDS, para los sólidos Nb4Mo(N)/Al_2O_3, Nb3Mo(N)/Al_2O_3, 6Nb(N)/Al_2O_3, Nb2Mo(N)/Al_2O_3, la cual permite comparar el comportamiento de cada catalizador usando un mismo gas de síntesis, en este caso el gas seleccionado fue nitrógeno (N_2).

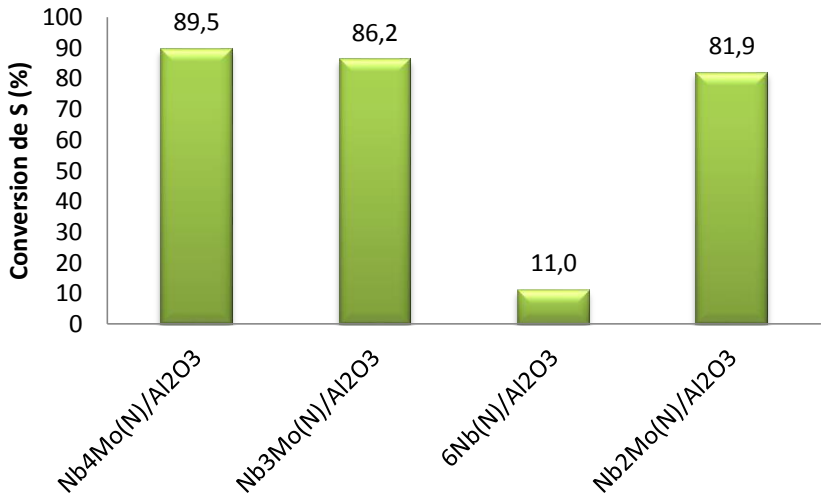


Figura N° 15. Conversion global de los solidos Nb4Mo(N)/Al_2O_3, Nb3Mo(N)/Al_2O_3, 6Nb(N)/Al_2O_3, Nb2Mo(N)/Al_2O_3 en la reacción de HDS.

En la Figura N° 15 se puede observar para los catalizadores bimetálicos que al aumentar el porcentaje en peso de Nb en el catalizador permanece constante la conversion global de azufre en la reaccion de HDS mientras para el sólido monometálico de Niobio 6Nb(N)/Al_2O_3, el cual contiene 6% del metal, presenta una conversion global igual al 11%, esto se puede atribuir a que existe una gran cantidad de compuestos sulfurados hidrogenados y que el catalizador no cuenta con suficientes sitios activos que permitan el subsiguiente rompimiento del enlace C-S; muy por el contrario para los catalizadores con Molibdeno, ya que la posible ruta de reacción sería la que involucra el rompimiento del enlace C-S como primer paso, tal como ha sido reportado por Ramirez (1993) y un posible cambio en la dspersión del Mo presente debido a la presencia del Nb, favoreciendo la formación de polimolibdatos y de especies activas más reducibles y sulfurables. Adicionalmente para los sólidos bimetálicos la mayor conversión podría deberse a que la presión de hidrogeno fue 70 atm y las presiones altas favorecen la difusión de hidrogeno a través de la película de líquido a la superficie para dar paso a la reacción.

El VGO está compuesto por una serie de moléculas sulfuradas, entre ellas, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y mercaptanos, que pueden estar incrementando la cantidad de azufre en la solución, evitando que el catalizador pueda remover una mayor cantidad de este elemento.

En la Figura N° 16 se muestra la conversión global de los compuestos sulfurados del VGO por HDS para los sólidos Nb3Mo(N)/Al_2O_3, Nb3Mo(GLP)/Al_2O_3, así como también para el catalizador comercial CoMo, la cual permite comparar el efecto que tiene los gas de síntesis: Nitrógeno y Gas Licuado de Petróleo, sobre un mismo catalizador.

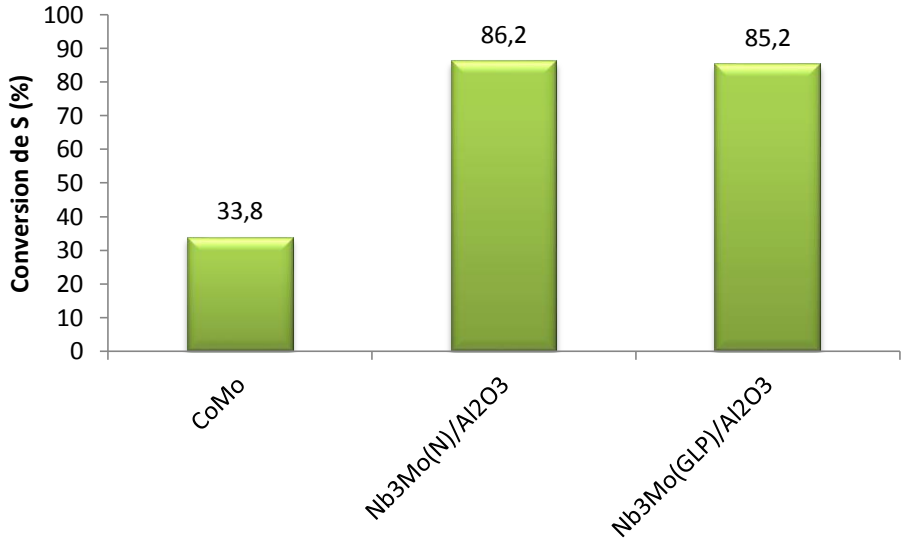


Figura N° 16. Conversion global de los solidos CoMo, Nb3Mo(N)/Al_2O_3, Nb3Mo(GLP)/Al_2O_3 en la reacción de HDS.

Con base a los resultados obtenidos, se logra apreciar que para los catalizadores Nb3Mo(N)/Al_2O_3, Nb3Mo(GLP)/Al_2O_3, se están formando los mismos sitios activos, independientemente del gas de síntesis utilizado (Nitrógeno y Gas Natural), lo que se evidencia con la similitud en los patrones de estos sólidos en la difracción de rayos X (DRX) (Ver Figura N°11). A su vez se observa que dichos catalizadores presentan una mayor conversión global que el catalizador comercial (CoMo, CHEVRON TEXACO), que en este caso es de 33,8%, por lo que se puede inferir

que este tipo de sólido generalmente se utilizan con la finalidad de hidrotratar cargas de crudo convencionales, por lo que al estar en contacto con fracciones más pesadas de este, en este caso VGO, se puede estar produciendo una desactivación del catalizador como consecuencia del envenenamiento por el alto contenido de impurezas.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en esta investigación se pudieron obtener las siguientes conclusiones.

- Por medio de la realización de técnicas de caracterización como: Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Químico Elemenal (AQE) y acidez de los sólidos catalíticos obtenidos por el método de descomposición térmica, utilizando como gases de síntesis: Nitrógeno (N_2), Hidrógeno(H_2), y Gas Natural (CH_4) se observa que las señales características de carburos monometálicos y bimetálicos se encuentran solapadas por alúmina indicando entonces altas dispersiones en las partículas, o por ende baja cristalinidad, o bajo tamaño de partículas.

- Los sólidos tratados resultaron con altas conversiones para la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de Gasóleo de Vacío (VGO); comparada con el catalizador comercial CoMo CHEVRON TEXACO, gracias a las fases activas hidrogenolizantes e hidrogenantes.

RECOMENDACIONES

A continuación se darán una serie de recomendación para optimizar los resultados obtenidos en futuras investigaciones que se lleven a cabo sobre el análisis de catalizadores de Nb-Mo soportados en alúmina.

Se recomienda que al momento de sintetizar los precursores se pruebe con una mayor proporción de molibdeno, ya que al aumentar esta se notó una mayor conversión global de azufre en la reacción de HDS.

A la hora de sintetizar los catalizadores, se recomienda que se haga en un reactor de mayor diámetro, para de esa manera poder sintetizar mayor cantidad del sólido y así poder realizar más pruebas de caracterización necesarias para tener mejores resultados, además permite una mejor difusión de los gases reactivos en el sistema, evitando taponamientos en este.

También es recomendable hacer un estudio a diferentes temperaturas en la reacción de hidrodesulfuración en VGO con el fin de hacer un estudio catalítico más exhaustivo y de esta manera determinar el efecto que tiene esta variable en el proceso.

Se sugiere realizar un estudio cinético de los productos de reacción para poder evaluar el mecanismo de reacción que siguen, así como identificar las moléculas sulfuradas que se convierten con mayor y menor facilidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Afanasiev. Pavel (2005). Structure and Properties of the $Mo_3Nb_2O_{14}$ Oxide. J. Phys. Chem. B, 109, 18293–18300.

Analuisa, M. (2009). Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica para la reacción de hidrodesulfuración de carburos y nitruros de niobio-molibdeno soportados en alúmina y sílica. Universidad Central de Venezuela. Caracas

Armenise, S. (2006). Síntesis, caracterización y ensayo catalítico de nitruros de niobio-molibdeno en reacciones de hidrotratamiento. Universidad de Carabobo. Valencia.

Callister, W., (1998). Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales Estados Unidos: Reverté. 460 p.

Chadwick, D., Atkinson, A. y Laosiripojana, N. (2003). Methane conversion over Nb-doped ceria. Catalysis Today, 78, 433-438.

Chique, C y León V. (2013) Estudio de la reactividad en el hidrotratamiento de gasóleo de vacio de carburos y nitruros de Nb-Mo soportados en alúmina. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

Chorkendorff, I. y Niemantsverdriet J.W., (2003). Concepts of modern catalysis and kinetics. 1era ed.

Cid Ruby and Ginna Pechi. (1985). Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalyst *Applied Catalysts A.,* 14., 15-20

Fahim, M.A., Al-Sahhaf, T.A. y Elkilani, A.S. (2010). Fundamentals of Petroleum Refinig (1ra. Ed.). Amsterdam: Elsevier Science.

Gaborit, V., Allali, N., Danot, M., Geantet, C., Cattenot, M., Breysse, M. y Diehl F. (2003). Hydrotreating properties of mixed $Nb_xMo_{1-x}S_2$ alumina supported catalysts. Catal. Today**,** 78. 499–505.

García, E (2009). Informe de pasantía: Síntesis de catalizadores a base de Nb y Mo para la hidrodesulfuración de tiofeno. Instituto Universitario de Tecnología. Altos de Pipe.

González, D., (2009). Síntesis y Caracterización de carburos y nituros de niobio para ser empleados en la hidrodesulfuración del tiofeno. Universidad Cenral de Venezuela. Caracas

Harris, D.C., (2001). Análisis químico cuantitativo, Editorial Reverté, Barcelona.

Jones, D. y Pujado, P.(2006). Handbook of Petroleum Processing. U.S.A: Springer.

Kodama Shun, Ichikuni Nobuyuki, Bando Kyoko, Hara Takayoshi y Shimazu Shogo (2008). Preparation of supported NbC catalysts from peroxoniobic acid and in situ XAFS characterization. Applied Catalysis A., 343, 25–28.

Lin H.; Ko, A. (2000). Alcohol Dehydrations over ZSM-5 Type Zeolites, Montmorillonite Clays and Pillared Montmorillonites Journal of Chinese Chemical Society, 47, 509-518.

Meyers, R. (2003). Handbook of Petroleum Refining Processes (3ra. Ed). McGraw-Hill.

Monedero, M. y Perez, M. (2013). Estudio de catalizadores soportados a base de carburos y nitruros de niobio y molibdeno, en los procesos de hidrotratamiento. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

Oyama, S.T. (1996). The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides (1ra. Ed.). Virginia, U.S.A.: Chapman & Hall.

Pfaff, C. (2006). Seminario I. Síntesis y caracterización de nuevos materiales en base a niobio y vanadio y su uso en hidrotratamiento. Universidad Central de Venezuela, Ingeniería, Postgrado en Química. Caracas.

Plascencia, R. (2013). Síntesis y caracterización de sólidos intersticiales de vanadio-molibdeno soportados en alúmina por el método de descomposición térmica de precursores metal-orgánico. Universidad Central de Venezuela. Caracas

Ramanathan, S., Oyama, S. (1996). New Catalysts for Hydroprocessing Transtion Metal Carbides and Nitrides. J Phys Chem ,99 ,16365-16372.

Ramírez J., L. Ruiz-Ramírez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat and M. Breysse. (1993), Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts, Institut de Recherches sur la Catalyse. Applied Catalysis: 93, 163-180.

Ranhotra, G., Haddix, G., Bell, A. y Reimer, J. (1987). Catalysis over molybdenum carbides and nitrides. Journal Catalysis, 108, 24–39.

Rodriguez, J. (2004). Hidrogenólisis e hidrotratamiento de residuos de vacio de petróleo tipo Maya. Escuela de Ingenieria. Universidad de las Americas, Puebla, Mexico.

Romero, A, Ramírez, J y Cedeño, L (2003). Estudio de la activación y caracterización de catalizadores de Mo soportados en alúmina modificada con Nb. Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol. 2. 75-81

Schmal, M., Mendes F., Pérez, C.A. , Soares, R.R. , Noronha, F.B., (2003). Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb_2O_5/Al_2O_3 catalysts . Catalysis Today, 78, 449.

Speight, J. G. (2004). New approaches to hydroprocessing. Catalysis Today, 98, 55–60.

Schwartz, V. y Oyama, S. (2000). Supported bimetallic Nb-Mo Carbide: Synthesis, Characterization, and Reactivity. J. Phys. Chem., 104, 8800-8806.

Skoog, D. A., Holler F. J. y Nieman, T. A. (2000). Principios de Análisis Instrumental, 5ta ed. Madrid, España. McGraw-Hill.

Shih S. R., Katzer J. R., Kwart H. y Stiles A. B., (1977) American Chemical Society, Division of Petrolium. Chem. Prepr. 22 919.

Stern E. W., (1988). Simultaneous hydrodenitrogenaton of pyridine and hidrodessulfurization o thiophene over carbon-supported platinum metal sulfides. 119. 1-7 p.

Weissman, J.G. (1996). Niobia-alumina supported hydroprocessing catalysts: relationship between activity and support surface acidity. Catalysis Today 28, 159-166

ANEXOS

ANEXOS A. Acidez.

Tabla Nº 12. Acidez. Alúmina

Volumen [mL]	pH	Primera Derivada	Segunda Derivada
0	5,44	19,74178	-92,817
0,1	7,27	11,9954	-63,4436
0,2	8	6,810472	-41,3523
0,4	8,65	1,607199	-13,8708
0,6	8,88	0,251183	-1,60941
0,8	9,05	0,385775	1,960075
1	9,12	0,761453	1,4306
1,2	9,26	0,878762	-0,24026
1,4	9,35	0,691214	-1,43055
1,6	9,51	0,368146	1,960075
1,8	9,51	0,117526	-0,76118
2	9,63	0,068711	0,3622
2,2	9,65	0,215169	1,0931
2,5	9,7	0,473037	0,347844
2,8	9,79	0,198237	-2,0502
3,1	9,81	-0,49897	-1,09978
3,5	9,92	3,036293	27,21826

Tabla Nº 13. Acidez. 12Mo(GLP)/Al_2O_3

Volumen [mL]	pH		
0,1	6,46	**Primera Derivada**	
0,2	6,64	1,8	**Segunda Derivada**
0,3	6,8	1,6	-2
0,4	7,01	2,1	5
0,5	7,19	1,8	-3
0,6	7,32	1,3	-5
0,7	7,42	1	-3
0,8	7,45	0,3	-7
0,9	7,55	1	7
1	7,57	0,2	-8
1,1	7,61	0,4	2
1,2	7,63	0,2	-2
1,3	7,68	0,5	3
1,4	7,69	0,1	-4
1,5	7,7	0,1	-8,88178E-14
1,6	7,72	0,2	1
1,7	7,75	0,3	1
1,8	7,79	0,4	1
1,9	7,8	0,1	-3
2	7,82	0,2	1
2,1	7,86	0,4	2
2,2	7,88	0,2	-2
2,3	7,92	0,4	2
2,4	7,93	0,1	-3
2,5	7,96	0,3	2
2,6	7,97	0,1	-2
2,7	7,99	0,2	1
2,8	8,01	0,2	-8,88178E-14
2,9	8,03	0,2	0
3	8,04	0,1	-1

3,1	8,06	0,2	1
3,2	8,07	0,1	-1
3,3	8,08	0,1	0
3,4	8,1	0,2	1
3,5	8,12	0,2	0
3,6	8,14	0,2	1,77636E-13
3,7	8,14	0	-2
3,8	8,15	0,1	1
3,9	8,16	0,1	0
4	8,16	0	-1
4,1	8,17	0,1	1
		1,992682927	-0,461629982

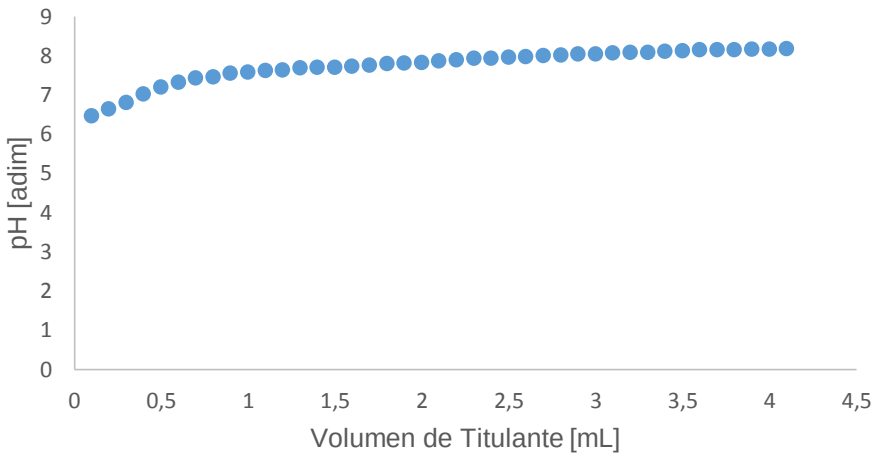


Figura N° 17. Acidez. 12Mo(GLP)/Al_2O_3

Tabla Nº 14. Acidez. 12Mo(N)/Al_2O_3

Volumen [mL]	pH		
0,1	6,1	**Primera Derivada**	
0,2	6,13	0,3	**Segunda Derivada**
0,3	6,17	0,4	1
0,4	6,22	0,5	1
0,5	6,28	0,6	1
0,6	6,35	0,7	1
0,7	6,65	3	23
0,8	6,77	1,2	-18
0,9	7,16	3,9	27
1	7,38	2,2	-17
1,1	7,48	1	-12
1,2	7,53	0,5	-5
1,3	7,61	0,8	3
1,4	7,64	0,3	-5
1,5	7,78	1,4	11
1,6	7,9	1,2	-2
1,7	7,99	0,9	-3
1,8	8,16	1,7	8
1,9	8,16	0	-17
2	8,16	0	0
2,1	8,16	0	0
		3,885714286	-1,850340136

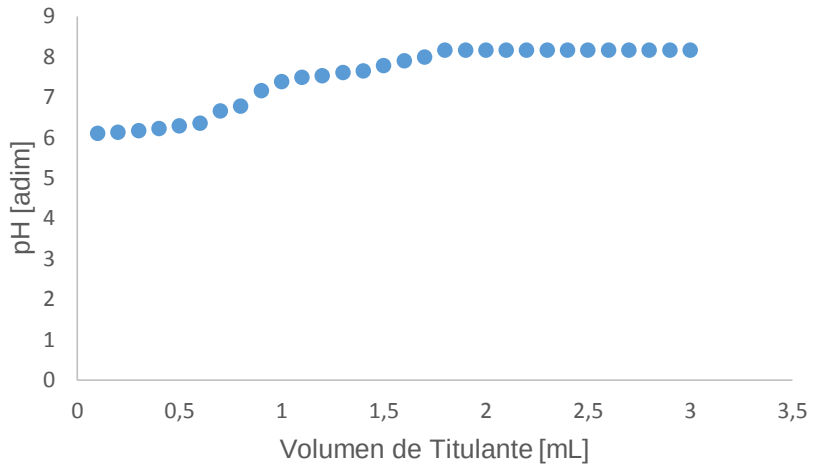


Figura Nº 18. Acidez. 12Mo(N)/Al_2O_3

Tabla N° 15. Acidez. 6Nb(GLP)/Al_2O_3

Volumen [mL]	pH		
0,1	7,46	**Primera Derivada**	
0,2	7,8	3,4	**Segunda Derivada**
0,3	8,04	2,4	-10
0,4	8,14	1	-14
0,5	8,15	0,1	-9
0,6	8,22	0,7	6
0,7	8,23	0,1	-6
0,8	8,25	0,2	1
0,9	8,33	0,8	6
1	8,35	0,2	-6
1,1	8,37	0,2	0
1,2	8,39	0,2	1,75415E-13
1,3	8,39	0	-2
1,4	8,39	0	0
1,5	8,39	0	0
1,6	8,39	0	0
		5,24375	-3,27734375

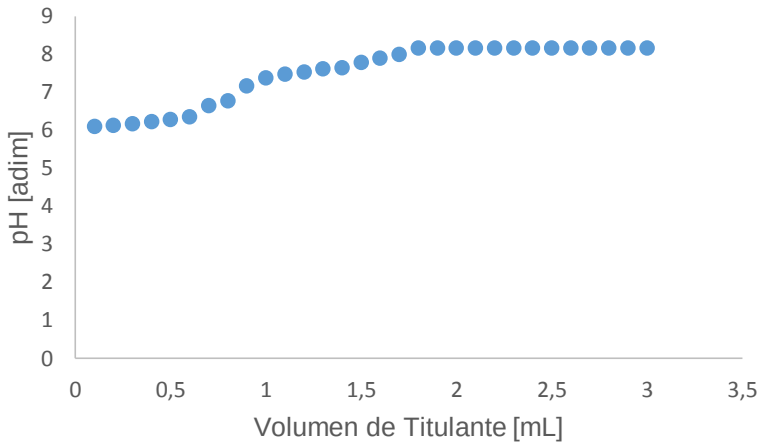


Figura Nº 19. Acidez. 6Nb(GLP)/Al_2O_3

Tabla Nº 16. Acidez. 6Nb(N)/Al_2O_3

Volumen [mL]	pH		
0,1	6,02	**Primera Derivada**	
0,2	6,38	3,6	**Segunda Derivada**
0,3	6,71	3,3	-3
0,4	7,01	3	-3
0,5	7,18	1,7	-13
0,6	7,73	5,5	38
0,7	7,79	0,6	-49
0,8	7,88	0,9	3
0,9	7,92	0,4	-5
1	8,02	1	6
1,1	8,13	1,1	1
1,2	8,36	2,3	12
1,3	8,43	0,7	-16
1,4	8,49	0,6	-1
1,5	8,56	0,7	1
1,6	8,65	0,9	2
1,7	8,69	0,4	-5
1,8	8,72	0,3	-1

1,9	8,74	0,2	-1
2	8,8	0,6	4
2,1	8,84	0,4	-2
2,2	8,87	0,3	-1
2,3	8,9	0,3	1,77636E-13
2,4	8,92	0,2	-1
2,5	8,92	0	-2
		3,568	-1,4272

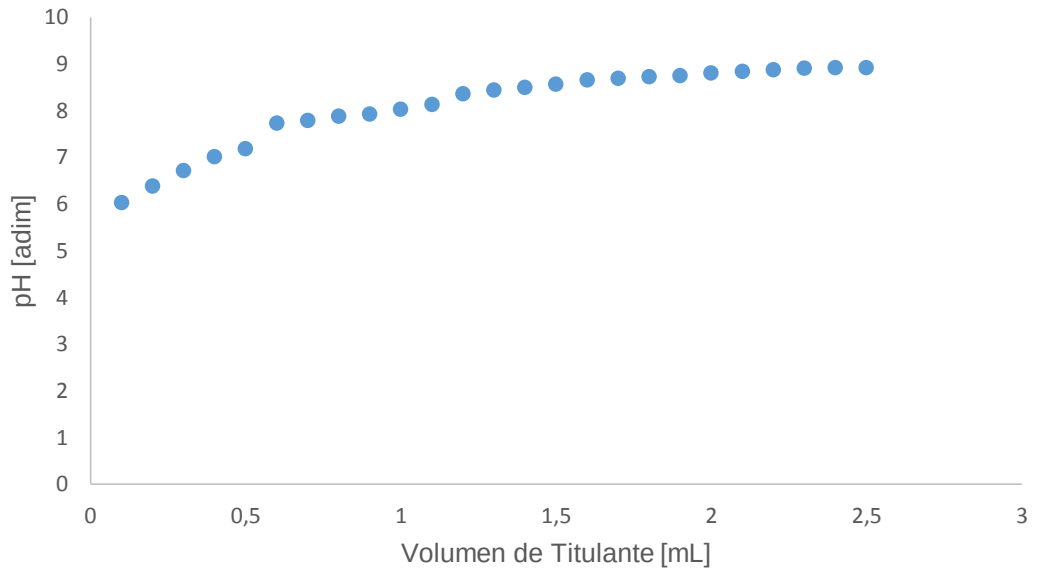


Figura N° 20. Acidez 6Nb(N)/Al_2O_3

Tabla Nº 17. Acidez. 6Nb(H)/Al_2O_3

Volumen [mL]	pH		
0,1	6,81	**Primera Derivada**	
0,2	7	1,9	**Segunda Derivada**
0,3	7,13	1,3	-6
0,4	7,19	0,6	-7
0,5	7,27	0,8	2
0,6	7,39	1,2	4
0,7	7,49	1	-2
0,8	7,55	0,6	-4
0,9	7,6	0,5	-1
1	7,65	0,5	8,88178E-14
1,1	7,71	0,6	1
1,2	7,75	0,4	-2
1,3	7,82	0,7	3
1,4	7,85	0,3	-4
1,5	7,88	0,3	8,88178E-14
1,6	7,92	0,4	1
1,7	7,98	0,6	2
1,8	8,01	0,3	-3
1,9	8,03	0,2	-1
2	8,06	0,3	1
2,1	8,1	0,4	1
2,2	8,13	0,3	-1
2,3	8,15	0,2	-1
2,4	8,17	0,2	0
2,5	8,19	0,2	0
2,6	8,21	0,2	1,77636E-13
2,7	8,23	0,2	-1,77636E-13
2,8	8,25	0,2	0
2,9	8,27	0,2	0
3	8,28	0,1	-1

3,1	8,28	0	-1
3,2	8,32	0,4	4
3,3	8,33	0,1	-3
3,4	8,33	0	-1
3,5	8,38	0,5	5
3,6	8,38	0	-5
3,7	8,38	0	0
3,8	8,42	0,4	4
3,9	8,42	0	-4
4	8,42	0	0
4,1	8,42	0	0
4,2	8,42	0	0
		2,004761905	-0,477324263

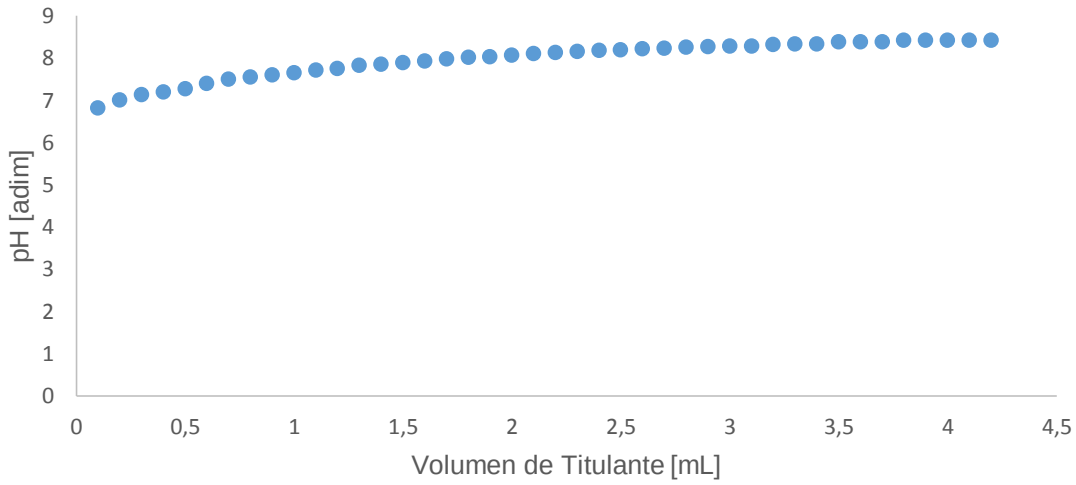


Figura Nº 21. Acidez. 6Nb(H)/Al_2O_3

Tabla Nº 18. Acidez. Nb2Mo(GLP)/Al_2O_3

Volumen [mL]	pH		
0,1	6,21	**Primera Derivada**	
0,2	6,33	1,2	**Segunda Derivada**
0,3	6,34	0,1	-11
0,4	6,39	0,5	4
0,5	6,61	2,2	17
0,6	6,67	0,6	-16
0,7	6,76	0,9	3
0,8	6,86	1	1
0,9	7	1,4	4
1	7,18	1,8	4
1,1	7,22	0,4	-14
1,2	7,4	1,8	14
1,3	7,58	1,8	-8,88178E-14
1,4	7,78	2	2
1,5	7,83	0,5	-15
1,6	7,92	0,9	4
1,7	7,99	0,7	-2
1,8	8,02	0,3	-4
1,9	8,02	0	-3
2	8,02	0	0
2,1	8,02	0	0
		3,819047619	-1,818594104

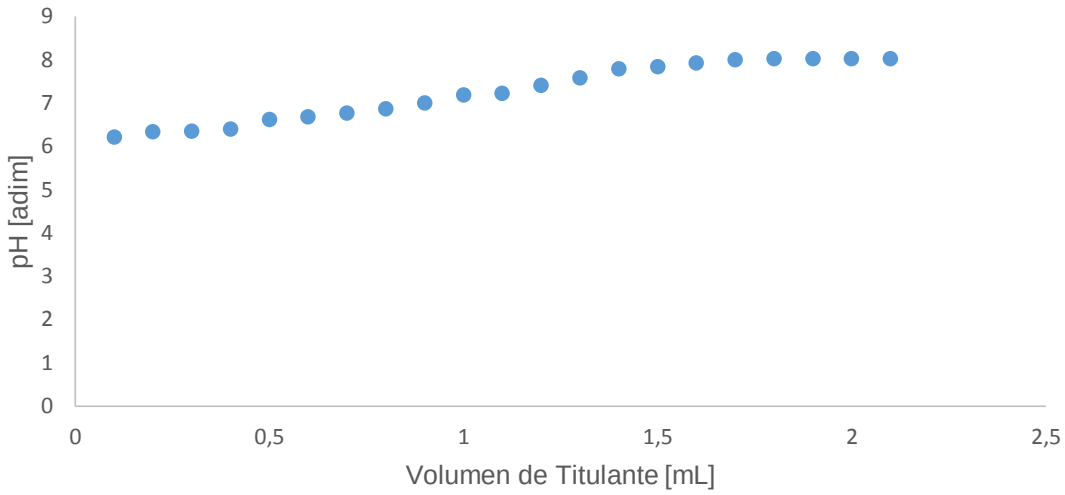


Figura Nº 22. Acidez. Nb2Mo(GLP)/Al_2O_3

Tabla Nº 19. Acidez. Nb2Mo(N)/Al_2O_3

Volumen [mL]	pH		
0,1	6,39	**Primera Derivada**	
0,2	6,45	0,6	**Segunda Derivada**
0,3	6,55	1	4
0,4	6,6	0,5	-5
0,5	6,64	0,4	-1
0,6	6,67	0,3	-1
0,7	6,69	0,2	-1
0,8	6,76	0,7	5
0,9	6,84	0,8	1
1	6,86	0,2	-6
1,1	6,96	1	8
1,2	7,09	1,3	3
1,3	7,16	0,7	-6
1,4	7,22	0,6	-1
1,5	7,36	1,4	8
1,6	7,39	0,3	-11
1,7	7,62	2,3	20

1,8	7,65	0,3	-20
1,9	7,75	1	7
2	7,79	0,4	-6
2,1	7,85	0,6	2
2,2	7,94	0,9	3
2,3	8,01	0,7	-2
2,4	8,05	0,4	-3
		3,354166667	-1,230902778

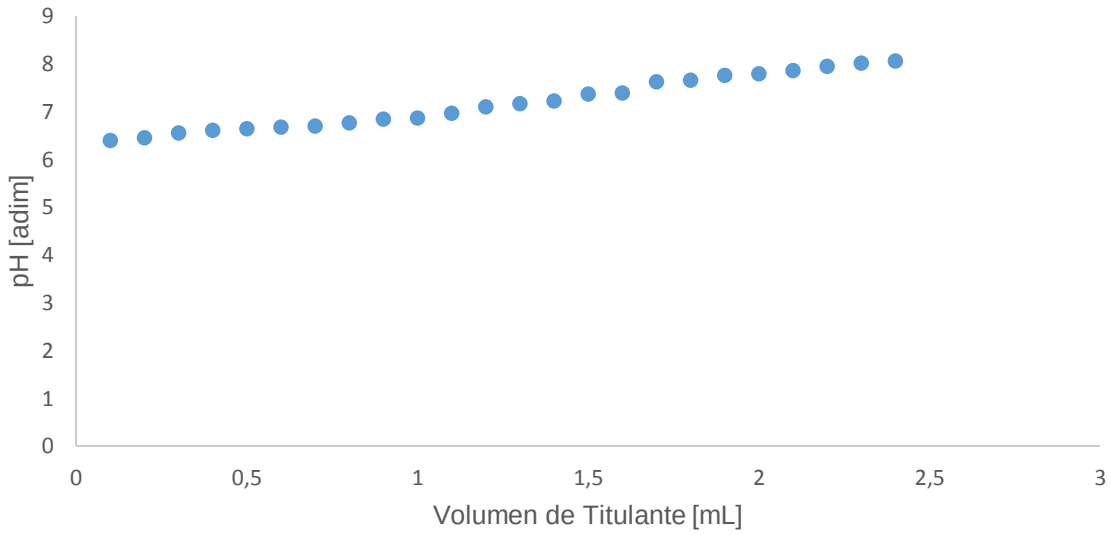


Figura N° 23. Acidez. Nb2Mo(N)/Al_2O_3

Tabla Nº 20. Acidez. Nb2Mo(H)/Al_2O_3

Volumen [mL]	pH		
0,1	5,26	**Primera Derivada**	
0,2	5,4	1,4	**Segunda Derivada**
0,3	5,75	3,5	21
0,4	6,02	2,7	-8
0,5	6,09	0,7	-20
0,6	6,25	1,6	9
0,7	6,46	2,1	5
0,8	6,63	1,7	-4
0,9	6,7	0,7	-10
1	6,83	1,3	6
1,1	7,01	1,8	5
1,2	7,08	0,7	-11
1,3	7,18	1	3
1,4	7,22	0,4	-6
1,5	7,36	1,4	10
1,6	7,43	0,7	-7
1,7	7,43	0	-7
1,8	7,47	0,4	4
1,9	7,58	1,1	7
2	7,63	0,5	-6
2,1	7,63	0	-5
2,2	7,69	0,6	6
2,3	7,7	0,1	-5
2,4	7,7	0	-1
2,5	7,7	0	0
		3,08	-1,232

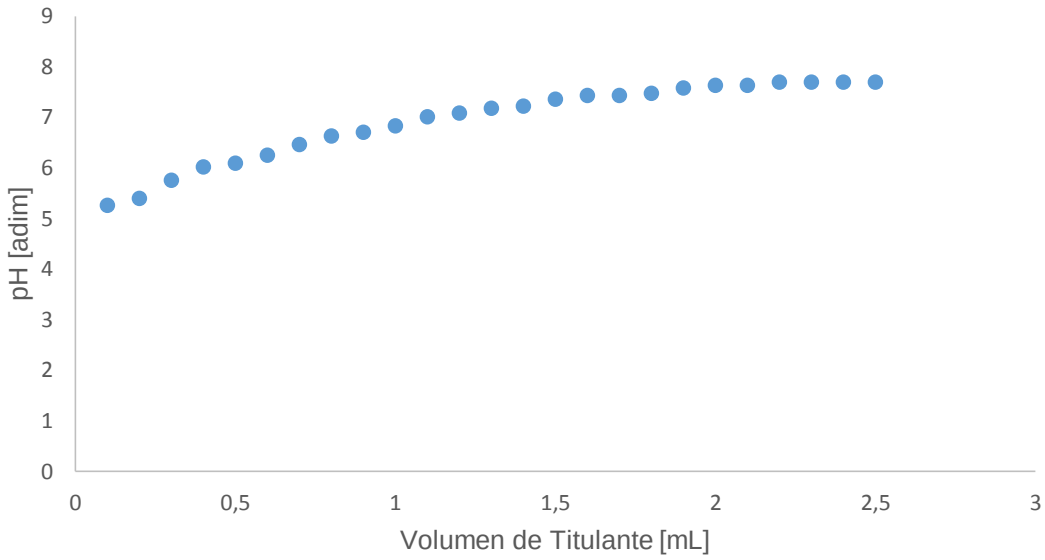


Figura N° 24. Acidez. Nb2Mo(H)/Al_2O_3

ANEXOS B. TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

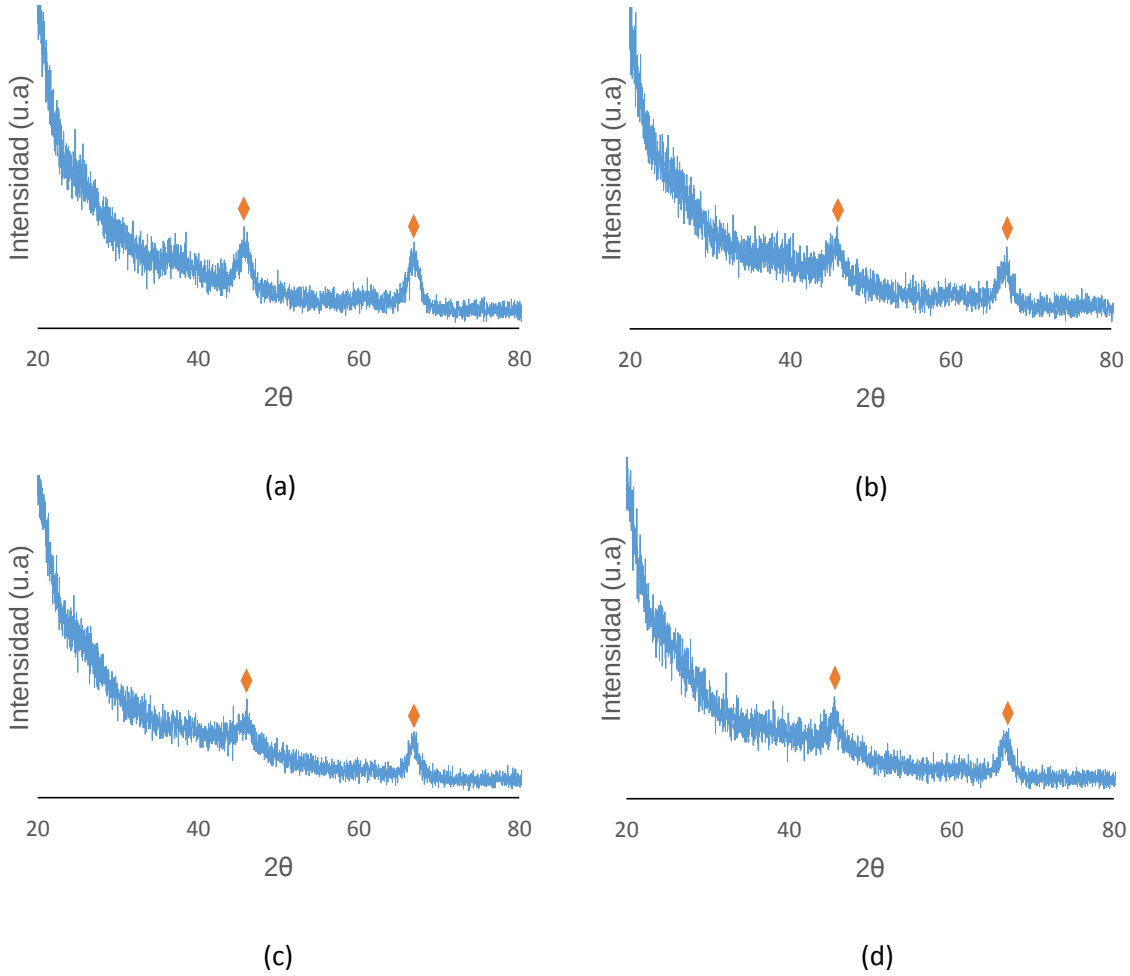
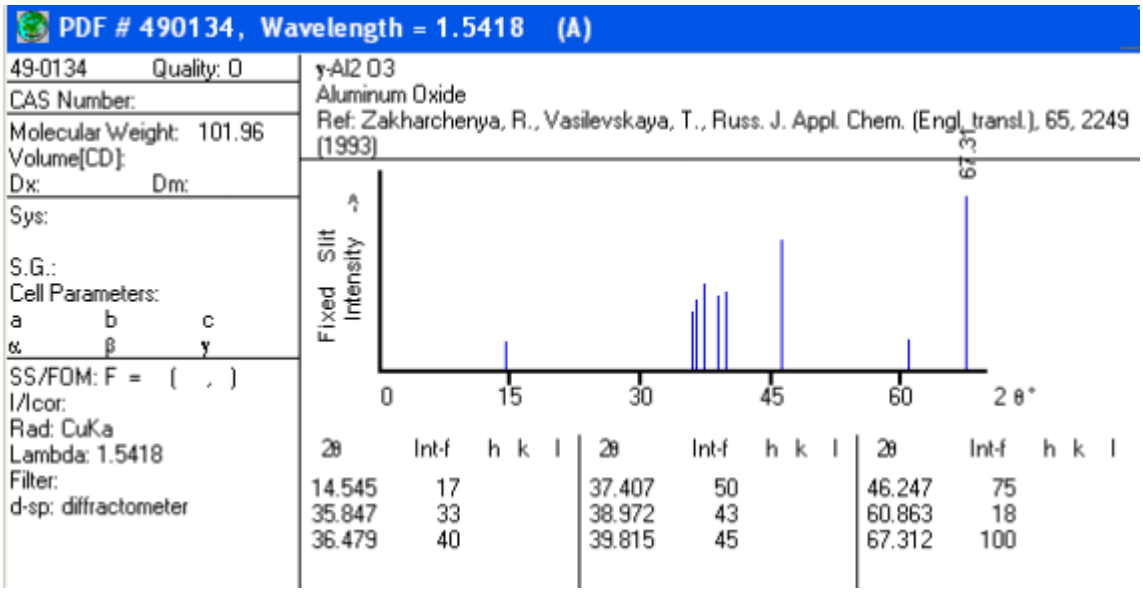


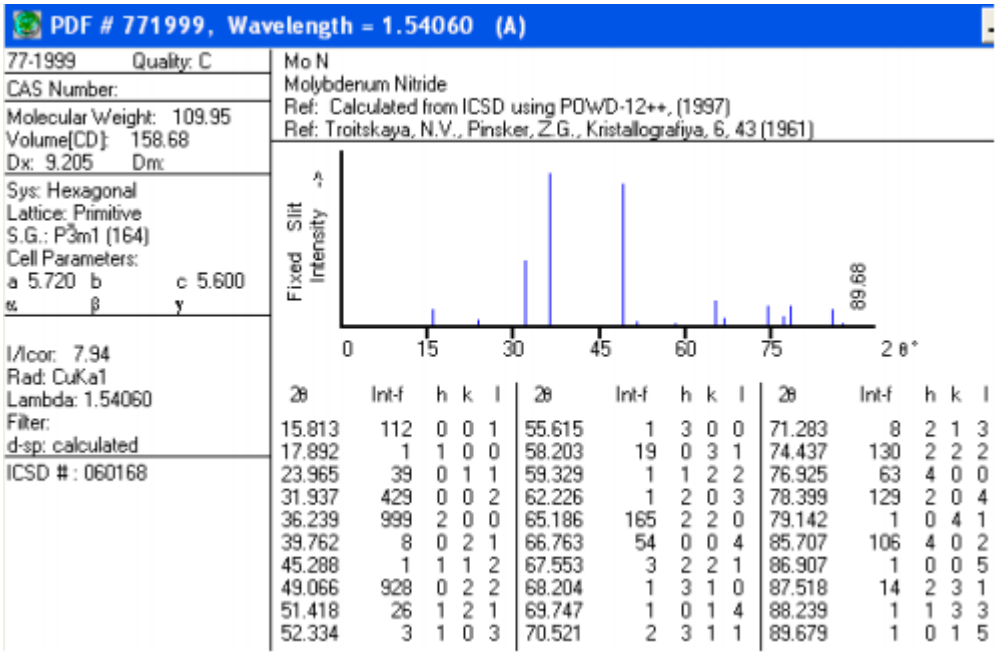
Figura N° 25. Difractograma de los sólidos (a) Nb4Mo(GLP)/Al_2O_3; (b) Nb3Mo(GLP)/Al_2O_3; (c) 6Nb(GLP)/Al_2O_3; (d) 12Mo(GLP)/Al_2O_3

ANEXOS C. PATRONES DE DRX

C.1. PDF# 49-0134. γ- Al_2O_3



C.2. PDF # 77-1999. MoN

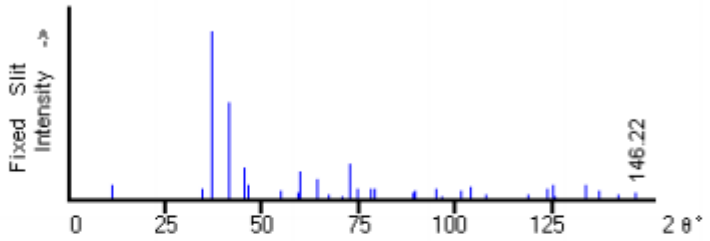


C.3 PDF# 33-098. NbMoN

PDF # 330928, Wavelength = 1.54188 (A)

33-0928 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 202.85
Volume[CD]: 74.71
Dx: 9.018 Dm:
Sys: Tetragonal
Lattice: Primitive
S.G.: P4/nmm (129)
Cell Parameters:
a 3.095 b c 7.799
α β γ
SS/FOM: F30=105(.0065, 44)
I/Icor: 9.72
Rad: CuKa
Lambda: 1.54188
Filter:
d-sp: calculated

Mo Nb N
Molybdenum Niobium Nitride
Ref: Calvert, L., National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, ICDD Grant-in-Aid, (1980)



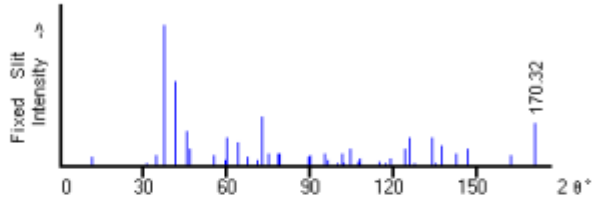
2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
11.345	8	0	0	1	70.871	2	2	0	3	107.79	3	2	2	4
22.820	1	0	0	2	72.467	21	2	1	2	108.91	1	2	1	6
31.087	1	1	0	1	74.731	6	1	1	5	114.64	1	3	1	3
34.511	6	0	0	3	78.261	6	2	1	3	116.99	1	2	0	7
37.089	100	1	0	2	79.002	6	2	0	4	118.77	3	2	2	5
41.262	57	1	1	0	80.078	1	1	0	6	123.61	6	3	1	4
42.925	1	1	1	1	89.135	4	2	0	5	125.31	9	2	1	7
45.587	19	1	0	3	89.579	5	2	2	0	125.67	2	0	0	9
46.576	9	0	0	4	94.685	6	1	0	7	127.25	1	3	0	5
54.829	5	1	1	3	96.271	2	2	1	5	133.74	8	3	2	2
55.732	1	1	0	4	99.715	1	2	2	3	135.02	1	1	0	9
59.233	4	0	0	5	101.23	5	3	0	2	136.82	5	3	1	5
59.756	16	2	0	0	101.87	1	1	1	7	142.10	3	3	2	3
63.962	12	1	1	4	103.94	7	3	1	0	146.21	4	1	1	9
67.201	3	1	0	5	107.02	1	3	0	3					

C.4. PDF# 43-0885. $NbMoN_{1-X}$

PDF # 430885, Wavelength = 1.54178 (A)

43-0885 Quality:
CAS Number:
Molecular Weight: 202.85
Volume[CD]: 74.71
Dx: 9.018 Dm:
Sys: Tetragonal
Lattice: Primitive
S.G.: P4/nmm (129)
Cell Parameters:
a 3.095 b c 7.799
α β γ
SS/FOM: F30=11(0.059, 47)
I/Icor:
Rad: CuKa
Lambda: 1.54178
Filter:
d-sp: diffractometer

Mo Nb N1-x
Molybdenum Niobium Nitride
Ref: Vendl, A., Monatsh. Chem., 110, 103 (1979)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
11.298	6	0	0	1	74.780	9	1	1	5	114.71	3	3	1	3
31.118	2	1	0	1	78.200	9	2	1	3	117.06	2	2	0	7
34.499	7	0	0	3	79.020	8	2	0	4	118.82	5	2	2	5
37.119	100	1	0	2	80.100	1	1	0	6	123.79	12	3	1	4
41.260	60	1	1	0	89.190	6	2	0	5	125.70	20	2	1	7
42.979	1	1	1	1	89.500	7	2	2	0	125.70	20	0	0	9
45.600	25	1	0	3	94.829	9	1	0	7	127.30	2	3	0	5
46.640	12	0	0	4	96.339	4	2	1	5	133.90	20	3	2	2
54.879	7	1	1	3	99.780	2	2	2	3	134.77	2	1	0	9
59.300	4	0	0	5	101.29	8	3	0	2	137.02	14	3	1	5
59.820	20	2	0	0	101.78	2	1	1	7	142.18	8	3	2	3
64.000	16	1	1	4	104.00	12	3	1	0	145.29	1	3	0	6
67.260	6	1	0	5	107.15	3	3	0	3	146.11	12	1	1	9
70.921	4	2	0	3	107.88	5	2	2	4	161.94	7	2	2	7
72.480	35	2	1	2	108.94	1	2	1	6	170.31	30	4	0	0

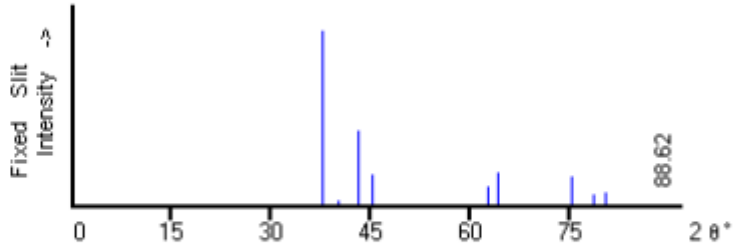
C.5. PDF# 75-1150. Mo_2N

PDF # 751150, Wavelength = 1.54060 (A)

75-1150 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 205.89
Volume[CD]: 141.12
Dx: 9.691 Dm:
Sys: Tetragonal
Lattice: Body-centered
S.G.: I41/amd (141)
Cell Parameters:
a 4.200 b c 8.000
α β γ

I/Icor: 11.55
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD # : 030593

Mo2 N
Molybdenum Nitride
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Ettmayer, P., Monatsh. Chem., 101, 127 (1970)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
23.910	2	1	0	1	60.215	9	2	1	3	76.841	2	3	0	3
37.695	999	1	1	2	62.020	5	1	0	5	78.585	67	1	1	6
40.018	23	1	0	3	62.497	107	2	2	0	80.496	79	2	2	4
43.038	429	2	0	0	64.264	184	2	0	4	83.865	1	3	2	1
45.306	171	0	0	4	67.915	1	3	0	1	88.617	4	1	0	7
49.828	1	2	1	1	75.340	170	3	1	2					

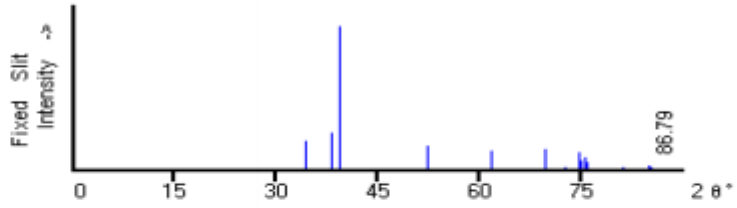
PDF# 79-0744. Mo_2C

PDF # 790744, Wavelength = 1.54060 (A)

79-0744 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 203.89
Volume[CD]: 148.63
Dx: 9.112 Dm:
Sys: Orthorhombic
Lattice: Primitive
S.G.: Pbcn (60)
Cell Parameters:
a 4.735 b 6.025 c 5.210
α β γ

I/Icor: 8.82
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD # : 065701
Non-Ambient Temperature

Mo2 C
Molybdenum Carbide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Epicier, T et al., Acta Metall., 36, 1903 (1988)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
23.883	1	1	1	0	58.607	1	1	1	3	74.967	60	1	3	3
29.465	7	1	1	1	60.598	1	3	1	0	75.574	84	1	4	2
34.359	196	0	2	1	61.591	134	0	2	3	75.667	56	1	0	4
34.359	196	0	0	2	63.235	1	2	3	1	76.738	1	3	3	0
37.975	254	2	0	0	63.435	1	3	1	1	77.592	1	1	1	4
39.413	999	1	2	1	64.987	1	1	2	3	79.300	1	3	3	1
39.413	999	1	0	2	69.565	146	3	2	1	81.193	22	4	0	0
42.311	2	1	1	2	69.565	146	3	0	2	82.543	1	1	5	0
44.613	1	2	1	1	71.387	1	2	3	2	84.407	1	3	1	3
49.244	1	1	3	0	71.575	1	3	1	2	84.817	23	2	4	2
52.136	160	2	2	1	72.419	14	0	4	2	85.063	12	1	5	1
52.136	160	2	0	2	72.513	9	0	0	4	85.601	1	4	1	1
54.500	1	2	1	2	74.691	114	2	2	3	86.785	1	2	1	4

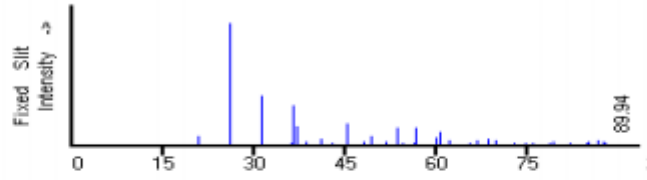
C.6. PDF# 85-0379. NbO_2

PDF # 850379, Wavelength = 1.54060 (A)

85-0379 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 124.91
Volume[CD]: 1121.75
Dx: 5.917 Dm:
Sys: Tetragonal
Lattice: Body-centered
S.G.: $I4_1/a$ (88)
Cell Parameters:
a 13.69 b c 5.981
α β γ

I/Icor: 7.83
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD # : 008244

Nb O2
Niobium Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Sakata, K., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 2836 (1979)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
12.918	1	2	0	0	41.113	48	3	3	2	55.268	1	8	2	0
16.158	2	1	0	1	41.677	6	6	2	0	56.252	13	1	8	1
18.308	1	2	2	0	42.204	2	2	4	2	56.569	139	7	1	2
20.741	70	1	2	1	42.886	16	1	6	1	57.095	3	4	3	3
24.511	4	3	0	1	44.976	8	4	5	1	57.433	1	6	4	2
26.004	999	4	0	0	45.349	180	5	1	2	58.806	7	2	5	3
27.801	8	2	3	1	46.993	7	6	3	1	59.674	7	8	3	1
29.138	1	2	4	0	47.949	25	2	1	3	59.979	59	3	7	2
30.766	9	4	1	1	48.945	5	7	0	1	60.409	108	8	4	0
31.279	399	1	1	2	49.294	78	5	3	2	62.017	36	0	0	4
32.649	2	2	0	2	49.873	1	3	0	3	62.140	25	6	1	3
36.037	12	4	3	1	50.244	1	6	0	2	62.835	1	1	1	4
36.484	319	1	3	2	50.841	2	7	2	1	62.980	2	9	0	1
37.106	155	4	4	0	51.744	30	3	2	3	63.768	1	4	5	3
38.433	29	5	2	1	53.484	143	8	0	0	64.085	2	2	8	2
39.447	1	6	0	0	54.490	13	5	6	1	64.596	11	9	2	1

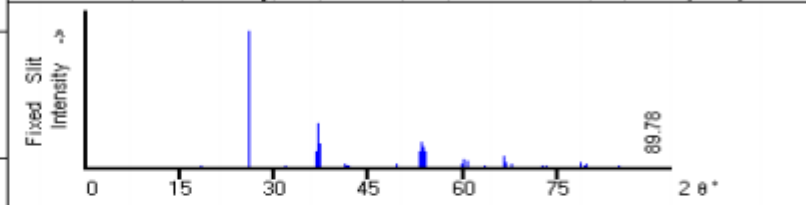
C.7. PDF# 86-0135. MoO_2

PDF # 860135, Wavelength = 1.54060 (A)

86-0135 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 127.94
Volume[CD]: 131.51
Dx: 6.462 Dm:
Sys: Monoclinic
Lattice: Primitive
S.G.: $P2_1/c$ (14)
Cell Parameters:
a 5.609 b 4.857 c 5.625
α β 120.91 γ

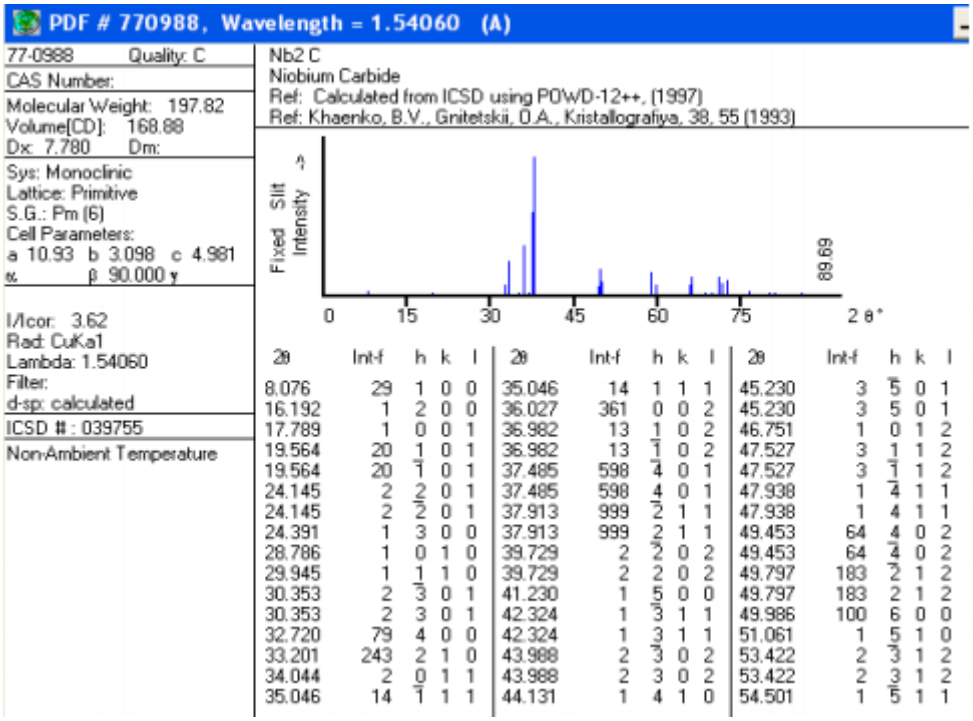
I/Icor: 8.68
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD # : 080830

Mo O2
Molybdenum Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Bolzan, A.A., Kennedy, B.J., Howard, C.J., Aust. J. Chem., 48, 1473 (1995)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
18.420	15	1	0	0	41.861	22	$\bar{2}$	1	0	59.832	23	$\bar{3}$	1	3
26.005	999	0	1	1	49.453	20	$\bar{3}$	0	2	60.244	61	0	3	1
26.005	999	1	1	0	49.551	25	$\bar{1}$	2	2	60.244	61	1	3	0
31.789	18	$\bar{1}$	0	2	49.551	25	$\bar{2}$	2	1	60.577	55	0	1	3
36.749	120	$\bar{2}$	0	2	49.900	3	1	2	1	60.752	29	3	1	0
36.900	85	$\bar{1}$	1	2	50.205	1	1	0	2	63.330	12	$\bar{3}$	2	2
36.985	327	$\bar{2}$	1	1	53.041	96	$\bar{2}$	1	3	63.476	7	$\bar{1}$	2	3
36.985	327	0	2	0	53.127	114	$\bar{3}$	2	2	63.971	1	1	2	2
37.226	102	0	0	2	53.127	114	$\bar{3}$	1	2	63.971	1	2	2	1
37.339	177	2	0	0	53.310	71	$\bar{1}$	1	3	66.424	21	$\bar{2}$	0	4
37.339	177	1	1	1	53.485	187	$\bar{3}$	1	1	66.649	83	$\bar{4}$	0	2
41.326	25	$\bar{2}$	1	2	53.485	187	0	2	2	66.649	83	$\bar{2}$	3	1
41.488	15	$\bar{1}$	2	1	53.570	155	2	2	0	66.884	41	1	3	1
41.596	11	0	2	1	53.924	117	1	1	2	67.581	30	2	0	2
41.596	11	1	2	0	53.924	117	2	1	1	69.283	7	$\bar{3}$	0	4
41.759	8	0	1	2	57.391	4	3	0	0	69.534	4	$\bar{3}$	2	3

C.8. PDF3 77-0988. Nb_2C



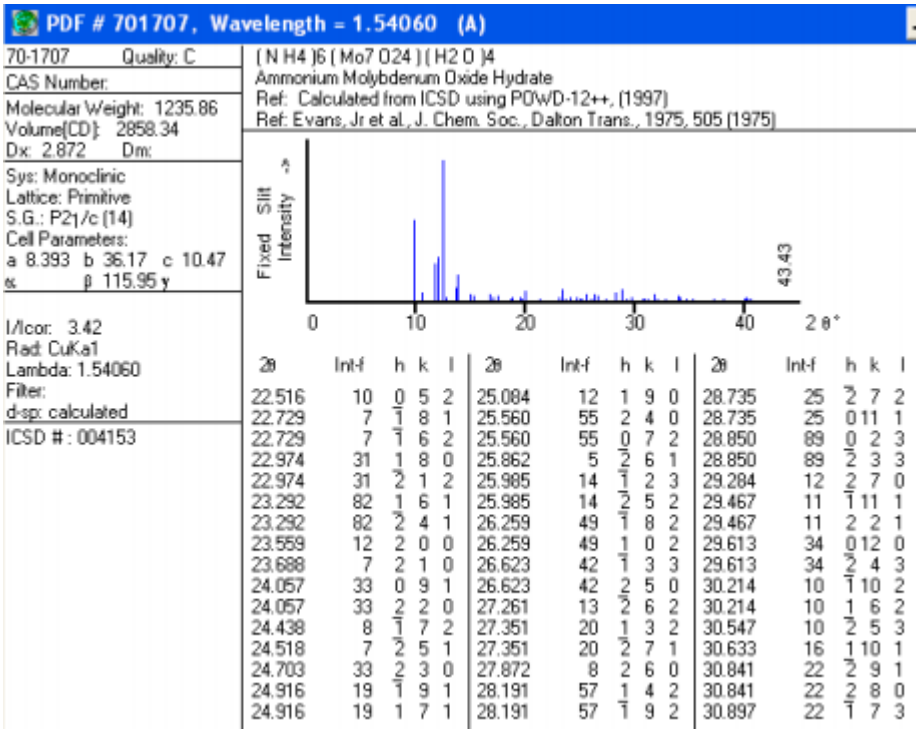
PDF # 770988, Wavelength = 1.54060 (A)

77-0988 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 197.82
Volume[CD]: 168.88
Dx: 7.780 Dm:
Sys: Monoclinic
Lattice: Primitive
S.G.: Pm (6)
Cell Parameters:
a 10.93 b 3.098 c 4.981
α β 90.000 γ
I/Icor: 3.62
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD # : 039755
Non-Ambient Temperature

Nb2 C
Niobium Carbide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Khaenko, B.V., Gnitetskii, O.A., Kristallografiya, 38, 55 (1993)

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
8.076	29	1	0	0	35.046	14	1	1	1	45.230	3	$\bar{5}$	0	1
16.192	1	2	0	0	36.027	361	0	0	2	45.230	3	5	0	1
17.789	1	0	0	1	36.982	13	1	0	2	46.751	1	0	1	2
19.564	20	1	0	1	36.982	13	$\bar{1}$	0	2	47.527	3	1	1	2
19.564	20	$\bar{1}$	0	1	37.485	598	$\bar{4}$	0	1	47.527	3	$\bar{1}$	1	2
24.145	2	$\bar{2}$	0	1	37.485	598	4	0	1	47.938	1	$\bar{4}$	1	1
24.145	2	2	0	1	37.913	999	$\bar{2}$	1	1	47.938	1	4	1	1
24.391	1	3	0	0	37.913	999	2	1	1	49.453	64	4	0	2
28.786	1	0	1	0	39.729	2	$\bar{2}$	0	2	49.453	64	$\bar{4}$	0	2
29.945	1	1	1	0	39.729	2	2	0	2	49.797	183	$\bar{2}$	1	2
30.353	2	$\bar{3}$	0	1	41.230	1	$\bar{5}$	0	0	49.797	183	2	1	2
30.353	2	3	0	1	42.324	1	$\bar{3}$	1	1	49.986	100	6	0	0
32.720	79	4	0	0	42.324	1	3	1	1	51.061	1	$\bar{5}$	1	0
33.201	243	2	1	0	43.988	2	$\bar{3}$	0	2	53.422	2	$\bar{3}$	1	2
34.044	2	0	1	1	43.988	2	3	0	2	53.422	2	3	1	2
35.046	14	$\bar{1}$	1	1	44.131	1	4	1	0	54.501	1	$\bar{5}$	1	1

C.9. PDF# 70-1707. $(NH_4)_6(Mo_7O_{24})(H_2O)_4$



PDF # 701707, Wavelength = 1.54060 (A)

70-1707 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 1235.86
Volume[CD]: 2858.34
Dx: 2.872 Dm:
Sys: Monoclinic
Lattice: Primitive
S.G.: P21/c (14)
Cell Parameters:
a 8.393 b 36.17 c 10.47
α β 115.95 γ
I/Icor: 3.42
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD # : 004153

(N H4)6 (Mo7 O24) (H2 O)4
Ammonium Molybdenum Oxide Hydrate
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Evans, Jr et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 505 (1975)

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
22.516	10	0	5	2	25.084	12	1	9	0	28.735	25	$\bar{2}$	7	2
22.729	7	$\bar{1}$	8	1	25.560	55	2	4	0	28.735	25	0	11	1
22.729	7	$\bar{1}$	6	2	25.560	55	0	7	2	28.850	89	0	2	3
22.974	31	1	8	0	25.862	5	$\bar{2}$	6	1	28.850	89	$\bar{2}$	3	3
22.974	31	$\bar{2}$	1	2	25.985	14	$\bar{1}$	2	3	29.284	12	$\bar{2}$	7	0
23.292	82	1	6	1	25.985	14	$\bar{2}$	5	2	29.467	11	$\bar{1}$	11	1
23.292	82	$\bar{2}$	4	1	26.259	49	$\bar{1}$	8	2	29.467	11	2	2	1
23.559	12	2	0	0	26.259	49	1	0	2	29.613	34	0	12	0
23.688	7	2	1	0	26.623	42	$\bar{1}$	3	3	29.613	34	$\bar{2}$	4	3
24.057	33	0	9	1	26.623	42	2	5	0	30.214	10	$\bar{1}$	10	2
24.057	33	2	2	0	27.261	13	$\bar{2}$	6	2	30.214	10	1	6	2
24.438	8	$\bar{1}$	7	2	27.351	20	1	3	2	30.547	10	$\bar{2}$	5	3
24.518	7	$\bar{2}$	5	1	27.351	20	$\bar{2}$	7	1	30.633	16	1	10	1
24.703	33	2	3	0	27.872	8	2	6	0	30.841	22	$\bar{2}$	9	1
24.916	19	$\bar{1}$	9	1	28.191	57	1	4	2	30.841	22	2	8	0
24.916	19	1	7	1	28.191	57	$\bar{1}$	9	2	30.897	22	$\bar{1}$	7	3

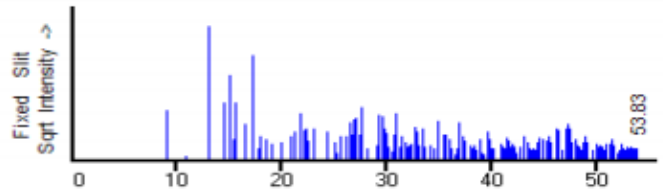
C.10. PDF# 83-1993. NH4(NbO(C2O4)2.2H2O)3H2O

PDF # 831993, Wavelength = 1.54184 (A)

83-1993 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 393.06
Volume[CD]: 1323.79
Dx: 1.972 Dm: 1.890
Sys: Monoclinic
Lattice: Primitive
S.G.: P21/n (14)
Cell Parameters:
a 12.30 b 16.36 c 6.578
α β 92.630 γ

I/Icor: 1.96
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD # : 200049

N H4 (Nb O (C2 O4)2 (H2 O)2) (H2 O)3
Ammonium Niobium Oxide Oxalate Hydrate
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Galesic, N et al., J. Less-Common Met., 51, 259 (1977)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
8.996	136	1	1	0	24.288	46	$\bar{3}$	2	0	30.751	34	$\bar{2}$	1	2
10.810	1	0	2	0	25.075	18	$\bar{3}$	0	1	30.938	118	3	3	1
12.995	999	1	2	0	25.339	3	$\bar{2}$	3	1	30.938	118	$\bar{2}$	5	0
14.526	179	0	1	1	25.668	32	0	4	1	31.236	10	$\bar{1}$	5	1
14.993	395	$\bar{1}$	0	1	25.668	32	$\bar{3}$	1	1	31.457	30	2	0	2
15.397	24	2	1	0	26.161	32	3	0	1	31.533	19	1	5	1
15.579	185	1	0	1	26.161	32	$\bar{2}$	4	0	31.793	16	0	3	2
16.500	72	1	1	1	26.495	76	$\bar{1}$	4	1	32.045	9	$\bar{4}$	1	1
17.307	597	0	2	1	26.720	35	3	1	1	32.211	11	$\bar{2}$	2	2
17.785	8	1	3	0	26.840	88	1	4	1	32.350	13	$\bar{1}$	3	2
18.047	31	$\bar{2}$	2	0	27.141	100	0	0	2	32.830	58	0	6	0
18.520	24	$\bar{1}$	2	1	27.376	36	$\bar{3}$	2	1	32.924	43	1	3	2
19.001	15	1	2	1	27.693	154	0	1	2	33.193	12	4	1	1
20.068	17	$\bar{2}$	1	1	28.210	8	1	5	0	33.408	52	$\bar{3}$	4	1
20.952	30	2	1	1	29.051	11	4	0	0	33.408	52	4	3	0
21.165	46	0	3	1	29.292	109	0	2	2	33.652	9	1	6	0
21.718	121	0	4	0	29.570	105	4	1	0	34.167	10	2	5	1
21.718	121	$\bar{2}$	3	0	29.891	53	$\bar{2}$	4	1	34.242	12	$\bar{3}$	4	1
22.184	48	$\bar{1}$	3	1	29.891	53	$\bar{1}$	2	2	34.562	6	$\bar{2}$	3	2

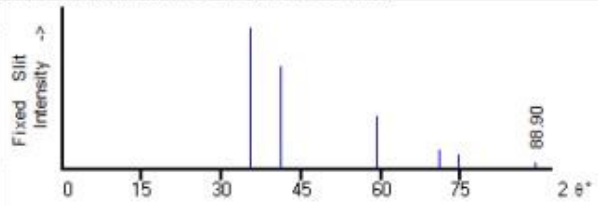
C.12. PDF # 741222 NbC

PDF # 741222, Wavelength = 1.54060 (A)

74-1222 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 104.92
Volume[CD]: 85.18
Dx: 8.181 Dm:
Sys: Cubic
Lattice: Face-centered
S.G.: F23 (196)
Cell Parameters:
a 4.400 b c
α β γ

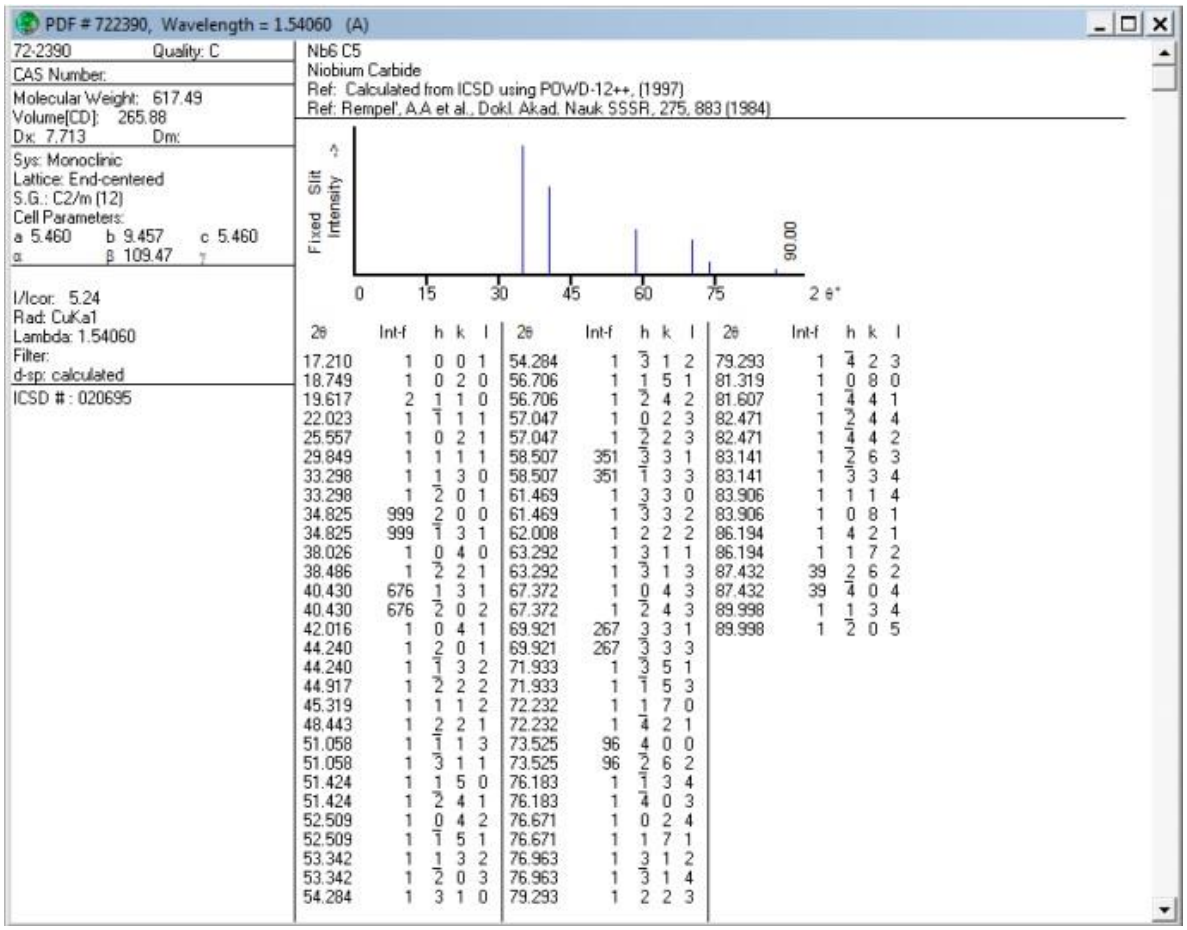
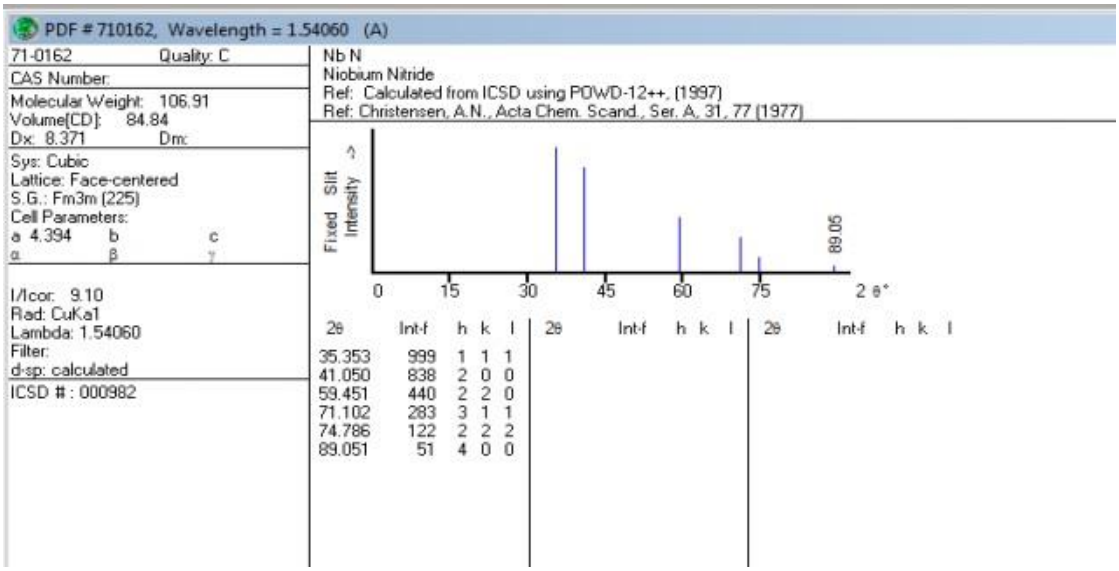
I/Icor: 9.87
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD # : 026955

Nb C
Niobium Carbide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Becker, K., Ebert, F., Z. Phys., 31, 268 (1925)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
35.303	999	1	1	1										
40.991	723	2	0	0										
59.362	373	2	2	0										
70.991	133	3	1	1										
74.667	102	2	2	2										
88.898	42	4	0	0										

C.12. PDF # 722390 Nb_6C_5



C.13. PDF #710162 NbN