

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD EN EL HIDROTRATAMIENTO DE GASÓLEO DE VACÍO DE CARBUROS Y NITRUROS DE Nb-Mo SOPORTADOS EN ALÚMINA.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por los Brs.

Chique A, Claudia S.

León A., Victoria A.

Para optar al Título
de Ingenieras Química

Caracas, 2013

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD EN EL HIDROTRATAMIENTO DE GASÓLEO DE VACÍO DE CARBUROS Y NITRUROS DE Nb-Mo SOPORTADOS EN ALÚMINA.

TUTOR ACADÉMICO: Profa. Carolina Pfaff

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por los Brs.

Chique A., Claudia S.

León A., Victoria A.

Para optar al Título
de Ingenieras Química

Caracas, 2013

Caracas, 13 de noviembre de 2013

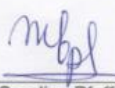
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los bachilleres Claudia Stefania Chique Abad y Victoria Arantza León Anchustegui, titulado:

"ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD EN EL HIDROTRATAMIENTO DE GASOLEO DE VACIO DE CARBUROS Y NITRUROS DE Nb-Mo SOPORTADOS EN ALUMINA"

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**


Dr. Joaquín Brito
Jurado


Profa. Celia S. Rinto
Jurado


Profa. Carolina Pfaff
Tutor Académico

Dedico este gran título de Ingeniero Químico

A mis padres Begoña Anchustegui y Edgar León, quienes me han apoyado y acompañado en todos los momentos de mi vida y quienes buscaron todos los recursos para que nunca me faltara nada.

A mi hermano Xabier León quien ha sido uno de mis mayores inspiraciones y ha estado a mi lado en cada minuto de mi vida.

Y por último y no menos importante a mi Amañu quien a pesar de no estar aquí, fue una segunda madre, siendo ella parte de mi crianza y formación permitiéndome ser lo que soy hoy en día y que siempre anhele que uno de sus nietos fuera ingeniero. ¡Pues aquí estoy, tu sueño se hizo realidad!

Los AMO.

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios Todopoderoso y a mi Ángel de la Guarda por iluminarme el camino para no perderme, y el estar conmigo y nunca abandonarme en las cosas buenas, y sobre todo en aquellos malos momentos de mi vida.

A mis padres y hermano por estar a mi lado, apoyarme y nunca abandonarme durante esta etapa tan importante y hermosa de mi vida.

A mis tíos y hermana que siempre estuvieron a mi lado apoyándome en cada minuto.

A mis primas Leticia Patrizi y Maiki León por su confianza y apoyo incondicional, llenándome de valiosos consejos en momentos de grandes decisiones para mi futuro personal y laboral.

A Claudia Chique y Reina Manfredi quienes además de ser compañeras de estudio han pasado a ser parte importante de mi vida, considerándolas como hermanas. Les doy las gracias por todo su apoyo incondicional durante todos estos años de estudio, buenos y malos, así como soportar todos los estados de ánimo por los que me vi obligada a pasar y además entenderme y unirse a mí en todos mis momentos de loqueras. En fin, gracias por su valiosísima amistad, las quiero y adoro demasiado y les guardo mucha admiración.

Nuevamente, te doy las gracias Claudia Chique por darme la confianza y aceptarme como compañera en el trabajo de grado espacial para optar por el título de Ingeniero Químico, sabiendo que es una de los objetivos más importantes para poder obtener este título.

A Miguel Ascanio y Oswaldo Méndez que además de ser compañeros incondicionales de estudio, me ofrecieron su amistad, preocupándose por mí en todo momento y acompañándome en cada bueno y malo momento durante esta etapa.

A mis amigos Jesús Pérez, Mario Guida y Jorge Herrera por estar a mi lado y compartir tantos momentos de risa y disgustos que contribuyeron de una u otra forma en este largo camino para alcanzar este meta.

A Manuel Soto, Adriana Zorrilla y Tycho, a quienes les doy las gracias por compartir mi vida universitaria y estar a mi lado en varios momentos.

A mi tutora la Profa. Carolina Pfaff por ofrecerme este trabajo de grado, así como al Profe. Douglas González por su disposición y orientación para la realización de este trabajo de grado.

A esta gran casa de estudios y aquellos profesores que me transmitieron los conocimientos básicos necesarios para empezar esta profesional de mi vida, en especial el Prof. Miguel Ríos.

Doy gracias a los Prof. Luis García y Francisco Yáñez que además de aportarme conocimientos a lo largo de mi carrera, nos ofrecieron ayuda mi compañera y mi persona para la realización del trabajo especial de grado.

¡Gracias a Todos!

Dedicatoria

*A mi Mami,
Porque eres tu quien me enseño a
luchar por mis metas y nunca dudaste que lo
lograría, siempre me animaste a seguir trabajando
porque con paciencia y persistencia todo se alcanza.
Ha sido, eres y serás siempre el pilar de mi vida.
Este logro es tuyo.*

¡Te amo!

Claudia Stefania Chique Abad

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecerle a Dios por ser mi guía e iluminar mi camino, por darme fuerzas para seguir y alcanzar esta meta, por ser mi desahogo y acompañarme en cada paso.

Gracias Mamá por confiar en mí en todo momento, por ser mi apoyo, por brindarme siempre tu amor y consejos, por inspirarme, eres el ejemplo del arduo trabajo, de dulzura y serenidad. Gracias por todo lo que eres y por todo lo que significas para mí. ¡Te Amo!

Gracias a mi familia, en especial a mi Tía Cristina, por ayudarme e incentivarme a seguir adelante, porque cada uno de ustedes aportaron un granito de arena en mi carrera, los quiero mucho y siempre estaré agradecida por todo el cariño y por su apoyo incondicional que me ha ayudado y llevado hasta donde estoy ahora.

A ti Carlos Luis, que has sido parte importante de mi vida y de toda mi carrera, tengo tanto que agradecerte por ser esa persona que incondicionalmente estuvo y está a mi lado. GRACIAS por convertir cada lágrima y desánimo en una sonrisa, por ser mi compañero y hacerme vivir los mejores momentos, por motivarme y alentarme cada vez que las cosas se pusieron difíciles y por celebrar conmigo cada logro. Muchísimas gracias por ser tan especial, por comprenderme, conocer todas mis virtudes y defectos y aun así amarme ¡Te AMO Gordo!

A Mária, la Srita Bertha, Marco, Carlos Ernesto, Sr. Carlos, MUCHÍSIMAS GRACIAS por todo el apoyo, por siempre estar pendientes y darme su cariño, los quiero mucho.

A todas mis amigas, Faby, Mónica, Alejandra, María José, María Getsemaní, Andrea, Mariangel, gracias por entenderme a lo largo de mi carrera, por ser mis grandes amigas y por brindarme su valiosa amistad durante todos estos años, las amo mucho.

A mis amigos Miguel, Mario, Jorge, Oswaldo, Reina, Adriana, gracias por todo, se han convertido en personas muy especiales en mi corazón, los quiero muchísimo, les deseo todo el éxito y comparto con ustedes este logro porque cada uno estuvo en las diferentes etapas de mi carrera, sin ustedes esto no hubiese sido lo mismo, espero acompañarlos en esta nueva etapa que nos toca iniciar. ¡Muchísimas Gracias!

A Vicky, por ser mi compañera y amiga, la cual se aventuró conmigo en este reto, GRACIAS por tanto, sé que eres y serás muy exitosa en todo porque sencillamente tienes el corazón y toda la capacidad para ser una colega brillante. Te quiero muchísimo, gracias también a la Sra. Begoña, quien nos ayudó y nos brindó sus consejos durante tantas tardes.

Muchísimas gracias a todos los profesores y profesoras que me brindaron todas las herramientas para convertirme en la Ingeniero que soy, admiro su vocación y les deseo todo el éxito, en especial al Prof. Kum, al Prof. Vásquez al Profe Miguel por siempre estar atentos y brindarme su ayuda ¡GRACIAS!

A todo el personal que labora tanto en la escuela como en los distintos departamentos gracias por todo. También para los muchachos Manuel, Pedro y el Sr. Gerson GRACIAS por prestar sus servicios de fotocopia y por hacerme reír. Agradezco de igual forma a todas las personas que de una u otra manera estuvieron conmigo, ya que aportaron su pedacito en esta tesis y en mi carrera.

Gracias a la ilustre Universidad Central de Venezuela por permitirme ser parte de esta reconocida entidad y desarrollarme como estudiante en todos sus espacios, por siempre seré parte de la casa que vence las sombras.

GRACIAS UUUCV.

Claudia Stefania Chique Abad

Chique A. Claudia S.

León A. Victoria A.

“ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD EN EL HIDROTRATAMIENTO DE GASOLEO DE VACÍO DE CARBUROS Y NITRUROS DE Nb-Mo SOPORTADOS EN ALUMINA”

Tutor académico: Profa. Carolina Pfaff. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química., Año 2013. 89 p.

Palabras claves: Hidrotratamiento, VGO, catalizadores, niobio, molibdeno, carburos, nitruros.

Resumen. Se sintetizaron carburos y nitruros de Nb/Mo soportados sobre γ -Al₂O₃ con relaciones másicas 1:3 y 2:3, con el fin de evaluar la reactividad de estos sólidos en las reacciones de hidrotratamiento de gasóleo de vacío. La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo con la técnica de reacción a temperatura programada, a partir de precursores sintetizados previamente, éstos fueron preparados por impregnaciones sucesivas, empleando como sales de partida el heptamolibdato de amonio y un complejo amoniacoal de niobio. Los sólidos fueron sometidos a carburación y nitruración utilizando CH₄/H₂ a 900°C, y NH₃ a 800°C respectivamente, ambas etapas se realizaron con una rampa de calentamiento de 10 °C/min por 1 hora. Sintetizados los precursores y catalizadores, estos fueron sometidos a diferentes técnicas de caracterización con el fin de conocer las características fisicoquímicas, entre estas encontramos, la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) donde se observó la formación de fases nitruradas y carburadas mixtas adicionales a las monometálicas, además Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) reportó distintas fases amorfas con pequeños cristales en los sólidos preparados. En cuanto a la actividad catalítica se evidenció que los sólidos con relación 1:3 en Nb:Mo mostraron altas conversiones para las reacciones de HDS, HDN y HID de VGO.

INDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I.	3
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
I.1. Planteamiento del Problema.....	3
I.2. Objetivo General.	4
I.3. Objetivos Específicos.....	4
CAPÍTULO II.	6
MARCO REFERENCIAL.....	6
II.1. Petróleo Crudo.	6
II.2. Refinación del Petróleo Crudo – Gasóleo de vacío.	10
II.3. Hidrotratamiento (HDT).	13
II.4. Catalizadores utilizados en el Hidrotratamiento (HDT).	18
II.5. Carburos y Nitruros de Metales de Transición.....	20
II.6. Técnicas de Caracterización.....	20
II.6.1. Análisis Elemental.	21
II.6.2. Área Específica.	22
II.6.3. Difracción de Rayos X (DRX).	22
II.6.4. Microscopia electrónica de Barrido (MEB).	24
II.6.5. Análisis Termogravimétrico (TGA).	24
II.6.6. Análisis Infrarrojo (IR).	25
II.6.7. Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).	26
II.7. Antecedentes.....	26
CAPITULO III.	31
METODOLOGÍA.....	31
III.1. Síntesis de los Complejos Precursores Soportados.....	31
III.1.1. Preparación del soporte a emplear.....	31
III.1.2. Preparación de los precursores soportados.	31
III.2. Síntesis de los Carburos y Nitruros.	32

III.2.1. Procedimiento de Carburación.	33
III.2.2. Procedimiento de Nitruración	34
III.3. Caracterización Fisicoquímica de los Sólidos Sintetizados.	35
III.3.1. Análisis Químico Elemental.	35
III.3.2. Área Específica.	36
III.3.3. Difracción de Rayos X (DRX).	36
III.3.4. Análisis Infrarrojo (IR).	36
III.3.5. Análisis Termogravimétrico (ATG).	37
III.3.6. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	37
III.3.7. ICP	37
III.4. Caracterización del Gasóleo de Vacío.	38
III.5. Actividad Catalítica.	39
CAPITULO IV.	43
ANÁLISIS DE RESULTADOS.	43
IV.1. Análisis termogravimétrico (TGA).	44
IV.2. Infrarrojo (IR).	46
IV.3. Área Específica (BET).	48
IV.3.1. Catalizadores con proporción másica 1:3 de Nb-Mo soportados sobre γ - Al_2O_3	49
IV.3.2. Catalizadores con proporción másica 2:3 de Nb-Mo soportados sobre γ - Al_2O_3	50
IV.4. Difracción de Rayos X (DRX).	51
IV.4.1. Catalizadores con proporción másica 1:3 de Nb-Mo soportados sobre γ - Al_2O_3	51
IV.2. Catalizadores con proporción másica 2:3 de Nb-Mo soportados sobre γ - Al_2O_3	53
IV.5. Microscopía (MEB).	55
IV.5.1. Catalizadores con proporción másica 1:3 de Nb-Mo soportados sobre γ - Al_2O_3	56
IV.5.2. Catalizadores con proporción másica 2:3 de Nb-Mo soportados sobre γ - Al_2O_3	60
IV.6. Análisis Químico Elemental (AQE) y Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).	63
IV.7. Caracterización de la carga (VGO).	65

IV.8. Actividad catalítica de los sólidos en reacciones de HDS, HDN y HYD de VGO.	66
IV.8.1. Actividad catalítica de los sólidos con respecto a la reacción de HDS.	67
IV.8.2. Actividad catalítica de los sólidos con respecto a la reacción de HDN.	70
IV.8.3. Actividad catalítica de los sólidos con respecto a la reacción de HYD.	72
CAPITULO V.	74
CONCLUSIONES.	74
CAPÍTULO VI.	75
RECOMENDACIONES.	75
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	76
ANEXO A: Equipos empleados.	80
ANEXOS B: Patrones de DRX.	84

INDICE DE TABLAS

	pág.	
Tabla N°1	Composición elemental del petróleo crudo	6
Tabla N°2	Clasificación del crudo con respecto a los grados API	8
Tabla N°3	Evolución de los límites de contaminantes en la gasolina	9
Tabla N°4	Características de algunos crudos pesados venezolanos	12
Tabla N°5	Contenido de azufre en los combustibles Venezolanos, según el Plan Siembra Petrolera 2006- 2012	13
Tabla N°6	Representación de la estructura de compuestos sulfurados	15
Tabla N°7	Compuestos nitrogenados típicos.	18
Tabla N°8	Especificaciones de las sales utilizadas para la síntesis de los precursores.	31
Tabla N°9	Masa empleada de las sales para la preparación de las soluciones.	32
Tabla N°10	Característica del gas implementado para la síntesis de los carburos.	33
Tabla N°11	Características del gas utilizado para la pasivación de los sólidos preparados.	34
Tabla N°12	Característica del gas implementado para la síntesis de los nitruros.	34
Tabla N°13	Nomenclatura empleada para la identificación de los sólidos.	43
Tabla N°14	Condiciones de Síntesis de los Carburos y Nitruros preparados.	43
Tabla N°15	Área específica del soporte y los sólidos sintetizados.	48
Tabla N°16	Distribución de los metales en el catalizador 1:3-NbMo-N.	57
Tabla N°17	Distribución de los metales en el catalizador 1:3-NbMo-C.	57
Tabla N°18	Distribución de los metales en el catalizador 1:3-NbMo-C.	59
Tabla N°19	Distribución de los metales en el catalizador 2:3-NbMo-N.	61
Tabla N°20	Distribución de los metales en el catalizador 2:3-NbMo-C.	63
Tabla N°21	Porcentaje en peso de elementos presentes en los sólidos 2:3-NbMo-N y 1:3-NbMo-C.	64
Tabla N°22	Características del crudo Merey 16 mediante normas ASTM.	65
Tabla N°23	Características de la carga de VGO.	66
Tabla N°24	Contenido de azufre y nitrógeno en cada muestra.	67

INDICE DE FIGURAS

	<i>pág.</i>
Figura N°1	Total de reservas de petróleo en el mundo. 8
Figura N°2	Proceso general de refinación y productos derivados. 11
Figura N°3	Reservas de petróleo certificadas en el mundo. 12
Figura N°4	Reacción de saturación de aromáticos. 16
Figura N°5	Reacciones de hidrogenación típicas. 17
Figura N°6	Difracción de rayos X bajo la ley de Bragg. 24
Figura N°7	Sistema empleado para la síntesis del Carburo. 33
Figura N°8	Sistema empleado para la síntesis del Nitruro. 35
Figura N°9	Diagrama del montaje del sistema de reacción catalítica. 40
Figura N°10	Patrones de los Análisis Termogravimétricos del precursor 1:3-NbMo. 46
Figura N°11	Patrones de los Análisis Termogravimétricos del precursor 2:3-NbMo. 46
Figura N°12	Espectro infrarrojo del precursor 1:3-NbMo. 47
Figura N°13	Espectro infrarrojo del precursor 2:3-NbMo 47
Figura N°14	Comparación entre los sólidos de relación Nb-Mo 1:3 y 2:3 respecto al soporte empleado. 50
Figura N°15	Difractograma del precursor 1:3-NbMo y del nitruro 1:3-NbMo-N. 51
Figura N°16	Difractograma del precursor 1:3-NbMo y del carburo 1:3-NbMo-C. 52
Figura N°17	Difractograma del precursor 2:3-NbMo y del nitruro 2:3-NbMo-N. 54
Figura N°18	Difractograma del precursor 2:3-NbMo y del carburo 2:3-NbMo-C. 55
Figura N°19	Micrografía del sólido 1:3-NbMo-N a 100 μm y 10 μm . 56
Figura N°20	Micrografía del sólido 1:3-NbMo-C a 50 μm y 10 μm . 58
Figura N°21	Micrografía del sólido 2:3-NbMo-N a 50 μm y 10 μm . 61
Figura N°22	Microscopia del sólido 2:3-NbMo-C a 50 μm y 10 μm . 62
Figura N°23	Conversión global de los sólidos 1:3-NbMo-C, 1:3-NbMo-N y Co-Mo en la reacción de HDS. 67
Figura N°24	Cromatograma de la solución patrón y de la muestras inicial y final en la reacción de HDS del catalizador 1:3-NbMo-C. 69
Figura N°25	Conversión global de los sólidos sintetizados y del comercial en la reacción de HDN. 71
Figura N°26	Cromatograma de la mezcla patrón. 72
Figura N°27	Cromatograma del sólido 1:3-NbMo-C. 73

INTRODUCCIÓN.

Con el pasar del tiempo, el crecimiento acelerado de la población ha provocado un aumento desmedido del uso de los recursos naturales y un incremento en la demanda de producción de combustible, llevando al hombre a generar daños irreparables en el medio ambiente. Es por esto, que en la actualidad existe una conciencia ambiental cada vez más notoria sobre la relevancia de estos daños, estableciendo para ello normas de protección más severas para el control de contaminantes atmosféricos. Principalmente la industria petrolera ha tenido que acatar ciertas regulaciones ambientales, con el fin de disminuir drásticamente las concentraciones de azufre, metales, hidrógeno y compuestos aromáticos en sus productos finales. Para reducir dichas concentraciones y satisfacer las demandas ambientales, se han venido desarrollando una serie de procesos conocidos como hidrotratamiento, los cuales permiten la remoción de heteroátomos y metales en los diferentes cortes, durante la refinación del petróleo.

A nivel mundial las reservas de crudo liviano han venido disminuyendo, resaltando la importancia que tiene Venezuela en relación a este hecho, puesto que posee la mayor fuente de reservas de hidrocarburos líquidos pesados y extrapesado ubicada en la Faja Petrolífera del Orinoco. Este crudo tiene un elevado contenido de heteroátomos, principalmente azufre, el cual no es retirado en su totalidad en el proceso de refinación que se emplea actualmente en el país, impidiendo el cumplimiento de las regulaciones ambientales impuestas a los combustibles, es por ello que el auge en este momento es el desarrollo de distintas tecnologías entre las que destacan aquellas basadas en la síntesis de catalizadores que permitan una mayor eliminación de contaminantes del crudo, permitiendo obtener un producto final de mayor calidad y con las especificaciones requeridas.

Los catalizadores actuales que se utilizan en la industria venezolana al estar en contacto con cargas de crudo pesado, se desactivan rápidamente producto del envenenamiento, trayendo como consecuencia que la remoción de los heteroátomos no sea la más favorable, por esta razón se hace necesario el desarrollo de una generación de sólidos, capaces de incrementar la actividad catalítica en reacciones de eliminación de contaminantes en crudos con mayores concentraciones de heteroátomos. Entre este grupo de compuestos se encuentran los carburos y nitruros de metales de transición, los cuales han mostrado en las últimas décadas propiedades físicas y químicas favorables para su uso en el proceso de hidrotratamiento de las diferentes fracciones del petróleo. Es por ello que el interés de esta investigación se centra en estudiar el comportamiento de catalizadores a base de nitruros y carburos de niobio-molibdeno, a diferentes relaciones másicas de estos metales soportados en alúmina en el proceso de hidrotratamiento de fracciones pesadas de crudo y en especial el gasóleo de vacío.

CAPITULO I.

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.

I.1. Planteamiento del Problema.

El petróleo es una mezcla compleja no homogénea de hidrocarburos, constituido principalmente por átomos de carbono e hidrógeno y pequeñas proporciones de otros compuestos considerados impurezas, éstos son heterocompuestos que pueden presentar nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales, los cuales a pesar de sus bajas concentraciones son indeseables a nivel industrial, ya que afectan la calidad de los productos derivados e inciden directamente en el proceso de refinación provocando efectos notables como el envenenamiento catalítico y fenómenos por corrosión.

Debido a que el petróleo presenta características físicas que varían, la industria petrolera utiliza propiedades como la densidad, con el fin de clasificar los distintos tipos de crudos existentes en el mercado, siendo éstos, condensados, livianos, medianos, pesados y extrapesados.

Dado que las reservas de crudo más livianas son las más valiosas, éstas han venido disminuyendo debido al crecimiento acelerado de la población y el consecuente aumento en la demanda de combustible, obligando a las refinerías del mundo a recurrir cada vez más al consumo de las reservas de crudo pesado y extrapesado, hasta ahora subexplotadas, las cuales conforman el 70% de las reservas mundiales de petróleo.

El consumo de este tipo de crudos por parte de las refinerías, está teniendo un gran impacto en la operabilidad de las plantas, debido a los altos porcentajes de contaminantes presentes, ya que al no ser removidos producen efectos nocivos sobre los equipos, envenenamiento de los catalizadores y baja calidad de los productos finales. Así mismo, la conciencia ambiental es más notoria,

provocando que las regulaciones implementadas a nivel mundial sean cada vez más severas, debido a que se busca una disminución drástica de los contaminantes atmosféricos para así mantener o mejorar la calidad del aire, razón por la cual, se hace más importante el mejoramiento de estos crudos mediante las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de hidrotratamiento.

El hidrotratamiento es un proceso que se basa en reacciones catalíticas, donde se logra la eliminación de heteroátomos del crudo y sus fracciones, sin modificar sustancialmente sus propiedades físico químicas, sin embargo, en la actualidad las cantidades de elementos contaminantes (S, N, O, etc.) se encuentran en concentraciones tan altas que los catalizadores utilizados normalmente no cumplen con las exigencias del mercado, incitando así al desarrollo de una nueva generación de catalizadores a base de carburos y nitruros de metales de transición que logren cumplir con dichos estándares.

Con el fin de encontrar una posible solución a los problemas antes mencionados se formulan los siguientes objetivos.

I.2. Objetivo General.

Estudiar la reactividad de carburos y nitruros de Nb: Mo soportados en alúmina en el Hidrotratamiento de Gasóleo de Vacío.

I.3. Objetivos Específicos.

1. Sintetizar y caracterizar fisicoquímicamente carburos y nitruros de niobio-molibdeno soportados en alúmina.
2. Caracterizar fisicoquímicamente un gasóleo de vacío obtenido de una refinería venezolana.
3. Determinar las propiedades catalíticas de los carburos y nitruros en las reacciones de Hidrotratamiento de un gasóleo de vacío.

4. Comparar la eficiencia de los catalizadores sintetizados con uno comercial para el hidrotratamiento de un gasóleo de vacío.

CAPÍTULO II.

MARCO REFERENCIAL.

II.1. Petróleo Crudo.

El petróleo crudo es un líquido oleaginoso, inflamable, insoluble en agua, de origen natural, puesto que resulta de la degradación de materia orgánica acumulada, sometida a altas temperaturas y presiones. Este proceso se inició hace millones de años bajo la superficie terrestre, por lo que el petróleo es considerado un recurso natural no renovable. Los crudos tienen características físicas y químicas muy variables desde un campo de producción a otro e incluso dentro de un mismo yacimiento (Wauquier, J.P, 2004) aunque independientemente, éstos están principalmente constituidos por hidrocarburos líquidos, gaseosos y sólidos, estando éstos últimos disueltos o suspendidos en los líquidos. Además se encuentran otras sustancias, consideradas impurezas, tales como compuestos orgánicos que contienen pequeñas cantidades de azufre, oxígeno, nitrógeno y metales como vanadio, cobre, hierro y níquel, igualmente están presentes sedimentos inorgánicos, agua y sales. A continuación en la Tabla N°1, se presenta la composición de los elementos que conforman el petróleo crudo.

Tabla N°1. Composición elemental del petróleo crudo (Fahim y col., 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

Como se exhibe en la Tabla N°1 a pesar de las bajas concentraciones de los contaminantes, éstos no son deseables, ya que las especificaciones finales de los productos terminados se ven modificadas. De igual manera, a nivel industrial los procesos se ven afectados directamente, puesto que se producen fenómenos apreciables de corrosión, así como la desactivación de los catalizadores por envenenamiento.

Debido a que el petróleo crudo, es una mezcla compleja de una variedad de componentes en diferentes relaciones, las características físicas varían, por lo que el color puede ir desde amarillo pálido, el cual es característico del crudo más ligero, hasta color negro representativo del crudo más pesado.

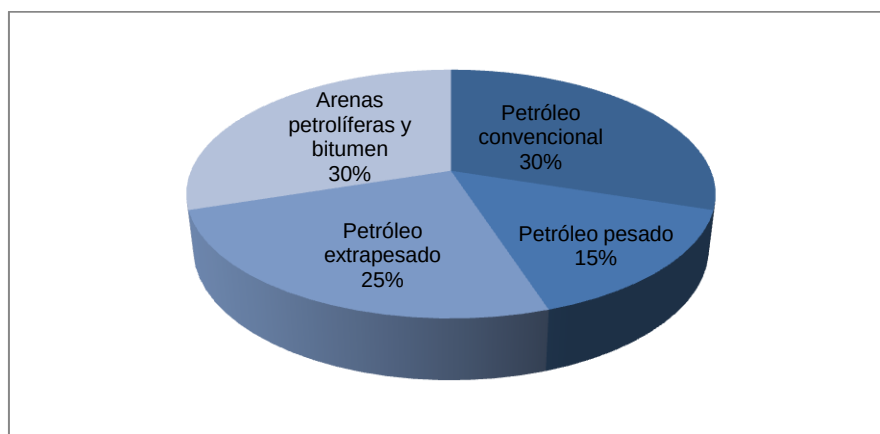
Existen otras propiedades que son utilizadas en la industria petrolera con el fin de clasificar los distintos tipos de crudos existentes, entre ellas se encuentran el contenido de azufre, que permite su clasificación debido a que según el porcentaje en peso presente de este componente en el crudo, el cual va desde menos de 0,1% a composiciones mayores a 5,0%, se puede catalogar con el término de “dulce” a aquellos crudos que contienen menos de 0,5%, lo que permite obtener una mejor calidad en los productos derivados ya que comúnmente este tipo de crudo es procesado para obtener gasolina, teniendo una alta demanda dado que posee menor cantidad de impurezas y por lo tanto no se necesita un tratamiento tan exhaustivo como con un crudo que posea una mayor cantidad de azufre, éstos son los llamados “agrios”, donde su contenido en azufre es mayor a 0,5%.

Otra de las propiedades empleadas para la clasificación del crudo es la densidad, la cual es medida por los grados API, siendo esta una escala de gravedad específica desarrollada por la “American Petroleum Institute” que compara en función del agua que tan liviano o pesado es el petróleo. En la Tabla N°2 se presenta la clasificación de los distintos crudos según su gravedad API.

Tabla N°2. 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

Con la gran demanda, los altos precios del petróleo, y la disminución de la producción de la mayoría de los yacimientos de crudo convencionales (livianos y medianos), la atención de la industria en muchos lugares del mundo se está desplazando hacia la explotación del crudo pesado, ya que éste a pesar de ser menos valioso, más difícil de producir y de refinar que el crudo convencional, se han desarrollado tecnologías que permiten su explotación de forma más rentable. Adicionalmente, éste representa aproximadamente un 70% del total de reservas de petróleo en el mundo, conformado por crudo pesado, extrapesado y bitumen, el resto corresponde al crudo convencional, como se puede apreciar en la Figura N°1.

**Figura N°1.** Total de reservas de petróleo en el mundo (Oilfield Review, 2006).

Con referencia a lo anterior, Venezuela ha tomado mayor importancia a nivel mundial debido a que posee la mayor fuente de reservas de hidrocarburos líquidos pesados y extrapesado ubicada en la Faja Petrolífera del Orinoco. No obstante, es importante destacar que estos tipos de crudo contienen un elevado

contenido de impurezas como azufre y nitrógeno, acarreado como consecuencia una ineficiente remoción de estos contaminantes con las tecnologías actuales en la industria petrolera del país, enfatizando los problemas antes mencionados.

Ante la existencia y la gravedad de la problemática ambiental por la emisión de contaminantes atmosféricos como los NO_x , SO_x , y aromáticos, se han creado legislaciones más severas con el fin de alcanzar una disminución drástica de estos contaminantes en la atmósfera, para así mantener o mejorar la calidad del aire. Este es el caso de productos como la gasolina donde se puede observar en la Tabla N°3 la disminución de los límites en las concentraciones de contaminantes a través de los años, verificando que para el año 2010 su disminución fue notable a nivel mundial.

Tabla N°3. Evolución de los límites de contaminantes en la gasolina (UNEP, 2012).

Propiedad	2000	2005	2010
Azufre, ppm	<150	<50	<10
Olefinas, % vol.	<18	<18	<18
Aromáticos, % vol.	<42	<35	<35
Benceno, % vol.	<1.0	<1.0	<1.0

Por otra parte es importante destacar que el contenido de nitrógeno al superar el 0,25%, lo cual es característico de los crudos pesados y extrapesados, requiere un procedimiento específico para eliminar dicho exceso. Este tipo de problemas se ven reflejados de igual forma cuando se trata un crudo con exceso de metales, tales como vanadio, níquel y cobre, repercutiendo directamente en un alto consumo energético por lo que los costos de operación son más elevados.

En general los hidrocarburos presentes en el crudo se pueden clasificar en tres categorías basándose en los tipos de cadenas moleculares carbono-carbono presentes, Hidrocarburos saturados, insaturados y aromáticos (Fahim, M.A, 2010). Dependiendo del tipo de hidrocarburo que predomine en el crudo, se establecerá el tratamiento que se le dará a lo largo de su procesamiento.

II.2. Refinación del Petróleo Crudo – Gasóleo de vacío.

Para obtener productos con características específicas, que cumplan con las exigencias del mercado, se lleva a cabo la refinación del petróleo, el cual es un proceso que consiste en el fraccionamiento y transformación físico-química de éste, con el fin de obtener productos de alto valor agregado y con mayor utilidad para la sociedad, además es una etapa fundamental en la cadena de negocios de la industria petrolera. Este proceso de transformación se lleva a cabo en instalaciones industriales, que representan complejidades específicas, ya que las plantas pueden ser muy sencillas, como son las de destilación primaria, la cual es la fase inicial en la refinación del petróleo crudo, o estar constituida por un extenso tren de procesos de alta tecnología para alcanzar productos semielaborados y/o terminados. Cada refinería tiene una capacidad de carga distinta, es por ello que cuenta con diferentes procesos y plantas, siendo estos el resultado de estudios técnicos y económicos basados en la demanda y oferta de los productos.

Dependiendo de la calidad y la cantidad de los productos que se desean procesar, y también de las características específicas del crudo que se va a tratar, varían los procesos que se realizan en la refinería, mostrándose en la Figura N°2 las principales etapas para la elaboración de dichos productos.

Es importante destacar que el gasóleo de vacío (VGO) es una mezcla de gasóleo ligero y pesado proveniente de la torre de destilación al vacío, la cual es una unidad característica de la etapa de separación del petróleo crudo, su uso tiene como finalidad servir como carga a las plantas catalíticas (Craqueo Catalítico Fluidizado-FCC), en donde en presencia de un catalizador y temperatura, se favorece el rompimiento de sus estructuras moleculares produciéndose gasolina de alto octanaje. La unidad de FCC aporta los mayores volúmenes de gasolina al mercado y además es el mayor contribuidor de niveles de azufre y otros contaminantes a este pool de gasolina. Se debe mencionar que las impurezas presentes tales como azufre y nitrógeno perjudican la vida útil de los catalizadores, como se indicó anteriormente, por lo que se debe destacar que esta corriente necesita un procesamiento profundo para el retiro de estos contaminantes, utilizando para ello el hidrotratamiento.

11

de petróleo existentes en la Faja Petrolífera del Orinoco, tal como el Proyecto de Orinoco Magna Reserva, que ha permitido el ascenso a 235 millardos de barriles de petróleo, posicionándose como el país con mayor fuente de reservas de hidrocarburos líquidos, cuyas propiedades corresponden a crudos pesados y extrapesados.

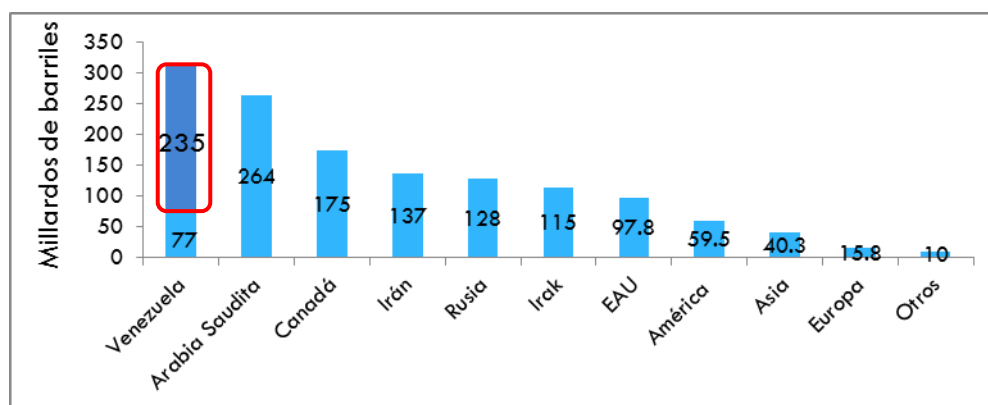


Figura N°3. Reservas de petróleo certificadas en el mundo (PDVSA, 2012).

En la Tabla N°4, se presentan las características de algunos crudos venezolanos, con el fin de visualizar la diferencia existente en el alto contenido de impurezas en comparación a un crudo liviano.

Tabla N°4. Características de algunos crudos pesados venezolanos. (PDVSA, 2012).

Características	Liviano	Carabobo	Ayacucho	Boscán
API (°)	33,0	8,9	9,0	10,1
Azufre (%p/p)	1,9	3,99	3,75	5,66
Nitrógeno (%p/p)	0,1	0,76	0,75	0,44
Vanadio (ppm)	22	430	450	1220

Según el Plan Siembra Petrolera se estableció como objetivo la disminución de los contenidos de azufre para así minimizar los impactos ambientales. En la

Tabla N°5 se observa los límites aceptables de diferentes derivados del petróleo, a desarrollarse entre el año 2006 y 2012.

Tabla N°5. Contenido de azufre en los combustibles Venezolanos, según el Plan Siembra Petrolera 2006- 2012. (PDVSA, 2012).

Parámetro (Unidades)	Valor	Parámetro (Unidades)	Valor
Nafta Pesada		Diesel	
Gravedad API (°)	53,7	Gravedad API (°)	36,6
Azufre (ppm)	< 5,0	Aromáticos (%p)	10,0
Nitrógeno (ppm)	< 2,0	Azufre (ppm)	< 10
RON	62,0	Nitrógeno (ppm)	5,0
MON	68,0	Índice de Cetano (adim)	50,0
		Número de Cetano (adim.)	53,0
Jet Fuel		DVGO	
Gravedad API (°)	39	Gravedad API (°)	34
Azufre (ppm)	< 5,0	Azufre (ppm)	< 20
Nitrógeno (ppm)	< 2,0	Nitrógeno (ppm)	< 10
RON	21,0		
MON	< -60		

Aunque se planteó la disminución de impurezas tales como nitrógeno y azufre en los productos terminados, el compuesto más abundante es este último, por lo tanto el tratamiento más adecuado para lograr su remoción es la hidrodesulfuración, pero se debe tener en cuenta las nuevas alternativas para el reemplazo de los catalizadores actuales por sólidos de metales de transición para así garantizar el éxito en esta etapa.

II.3. Hidrotratamiento (HDT).

Para alcanzar las especificaciones deseadas de un producto, la materia prima utilizada en su elaboración, pasa a través de una serie de procesos de purificación y transformación. En el caso de los crudos, este proceso se denomina hidrotratamiento, que se puede definir como aquel proceso que en presencia de un catalizador elimina elementos indeseables de los derivados del

petróleo o materias primas por la reacción de los mismos con hidrógeno (Gary and Handwerk, 2001). Éste tiene como objetivo la eliminación de heteroátomos [nitrógeno, azufre, oxígeno, metales (vanadio, níquel)] de las fracciones de crudo, en presencia de hidrógeno y a ciertas condiciones de operación, lo que permite alcanzar las especificaciones de calidad del producto final y cumplir con las normas ambientales.

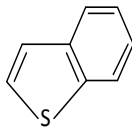
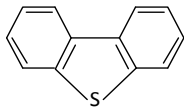
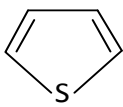
El proceso de hidrotratamiento se clasifica en dos grupos: *no destructivo* y *destructivo* (Speight J, 2007). El *no destructivo* comprende la hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos sin la alteración de los puntos de ebullición, y *la destructiva* cuya característica es la transformación de la estructura de la molécula permitiéndole obtener puntos de ebullición menores. Las reacciones que se llevan a cabo en estos dos grupos se les conocen con el nombre de Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenación (HDN), Hidrodesoxigenación (HDO), Hidrodesmetalización (HDM), Hidrogenación (HYD), Hidrodesaromatización (HDA) e Hidrocraqueo (HCQ), las cuales ocurren simultáneamente en la mayoría de los casos.

En este tipo de reacciones, se implementan reactores de lecho fijo que emplean catalizadores bimetálicos con la combinación de elementos como cobalto (Co), molibdeno (Mo), níquel (Ni) y tungsteno (W) soportados en óxido de aluminio (Al_2O_3), trabajando a presiones moderadamente elevadas [150 a 200 atm (2133-2850 lb/in²)] y temperatura en el rango de 350 a 425°C en una atmósfera rica en hidrógeno (80 a 95% en moles) (Meyers R, 2003).

Un aspecto que es significativo en estos tratamientos, es la presencia de azufre como uno de los elementos más contaminante que se encuentran en el petróleo, ya que este contribuye a la corrosión de los equipos que se utilizan en los procesos de refinación, al envenenamiento de los catalizadores y también al incremento de la contaminación ambiental como resultado de la combustión de los derivados utilizados como combustibles (Tomado:

<http://mediateca.rimed.cu/media/document/2428.pdf>) es por esto, que su remoción completa en las fracciones del crudo es importante, utilizando para ello el proceso la hidrodesulfuración (HDS). El azufre se encuentra presente en el petróleo principalmente asociado a compuestos orgánicos, tales como los que se muestran en la Tabla N°6.

Tabla N°6. Representación de la estructura de compuestos sulfurados.

Compuestos	Estructura	Compuestos	Estructura
Mercaptanos	R-SH	Benzo-tiofenos	
Sulfuros	R-S-R'	Di-benzo-tiofenos	
Disulfuros	R-S-S-R'		
Tiofenos			

La hidrodesulfuración (HDS) es uno de los procesos más aplicados en la industria de la refinación, éste consiste en la eliminación de azufre de la corriente de hidrocarburos, donde los compuestos sulfurados presentes en dicha corriente reaccionan con el hidrógeno, en presencia de un catalizador, para convertirse en sulfuro de hidrógeno (H_2S). La complejidad para el retiro del azufre en una corriente de hidrocarburo se verá afectada por el tamaño y estructura de la molécula del compuesto tiofénico, ya que la adyacencia del átomo de azufre a grupos metílicos sustituyentes, generalmente retarda la HDS debido al efecto estérico, tal es el caso para el 4,6-dimetildibenzotiofeno, el cual es cerca de diez veces menos reactivo que los compuestos sin los grupos metilo (Topsoe y col 1996). A continuación se observa la dificultad gradual de retiro de azufre en los compuesto sulfurados (Jones, D y Pujado, P, 2006).

Fácil Remoción → Difícil Remoción

Mercaptanos → Sulfuros → Disulfuros → Tiofenos → Benzotiofenos → Dibenzotiofenos

Otra de las reacciones que se llevan a cabo en el hidrotratamiento es la hidrogenación (HYD), cuyo principal objetivo es la transformación de olefinas, diolefinas y poliaromáticos provenientes de las distintas corrientes de la refinería, debido a que estos compuestos tienden a la formación de coque, el cual se deposita sobre los catalizadores.

Asimismo la saturación de olefinas y las diolefinas es muy importante que se lleve a cabo en las corrientes que van a craqueo catalítico, usando para esto el proceso de HYD, ya que por ser compuestos inestables tienden a polimerizarse al estar en contacto con oxígeno, por lo que se podría dar la formación de gomas en los productos. Este tipo de reacción, como se muestra en la Figura N°4, tiene el mismo principio básico que HDS, dado que se adiciona hidrógeno, en presencia de un catalizador, bajo ciertas condiciones de operación.

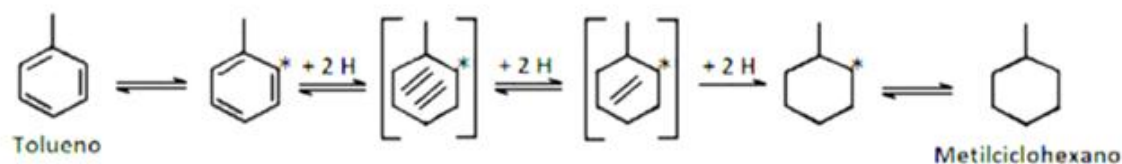


Figura N°4. Reacción de saturación de aromáticos(Nag, N.K., 1984).

La hidrogenación de olefinas sobre catalizadores sulfurados de molibdeno, es relativamente simple y tiene lugar a una presión de 1 atmósfera de hidrógeno. La reactividad generalmente disminuye con el incremento del tamaño de la cadena y la presencia de grupos sustituyentes adyacentes al doble enlace (Uchytel y col 1980). Por el contrario, la hidrogenación de aromáticos requiere de altas presiones de hidrógeno a efecto de lograr la saturación. Ésto se debe a la baja reactividad de las estructuras aromáticas, dada por la estabilización

resonante de los sistemas conjugados y a las ajustadas condiciones de presión y temperatura a las que se lleva a cabo la reacción. (Topsoe H y col 1996).

Por otra parte el nitrógeno es un compuesto contaminante que de igual forma contribuye a la desactivación de los catalizadores así como a la contaminación ambiental. Para lograr su remoción se utiliza la HDN, donde el compuesto nitrogenado, en presencia de hidrógeno reacciona para eliminar el nitrógeno en forma de amoníaco, como se puede observar en la Figura N°5.

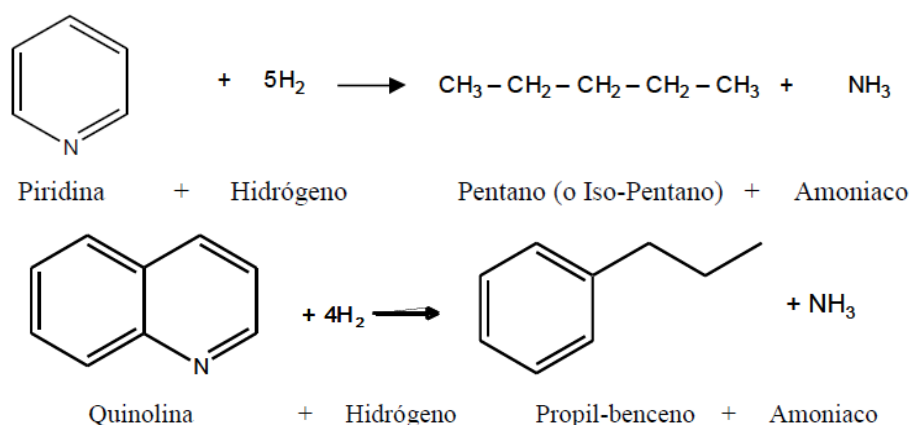
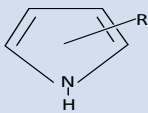
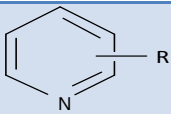
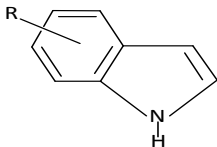
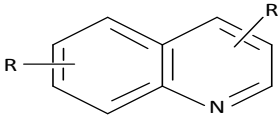
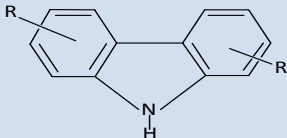
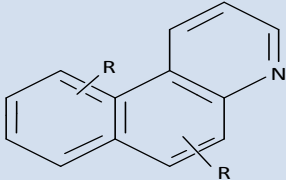


Figura N°5. Reacciones de hidrodesnitrogenación típicas.

La hidrodesnitrogenación es especialmente importante cuando se hidrotratan fracciones para ser alimentadas al proceso de reformación catalítica, hidro craqueo y craqueo catalítico, ya que la presencia de compuestos nitrogenados, especialmente de carácter básico, neutraliza los sitios ácidos del catalizador utilizado en estos procesos, favoreciendo la desactivación del mismo. En la Tabla N°7 se observa la representación de la estructura de compuestos nitrogenados típicos.

Tabla N°7. Compuestos nitrogenados típicos.

No Básicos		Básicos	
Pirroles		Piridinas	
Indoles		Quinolinas	
Carbazoles		Benzoquinolinas	

Los grados API y el contenido en peso de azufre son las propiedades que más han influido en el valor del crudo, aunque los contenidos de metales y nitrógeno han ganado importancia con el pasar del tiempo. Es por esto que es importante destacar que el proceso de HDN es fundamental en las cargas de crudo pesado y extrapesado debido a que a pesar de que su composición es menor a la del azufre, este ha aumentado en composición con respecto a los crudos livianos (Tabla N°4).

En el resto de los casos de HDT para la remoción de heteroátomos, se trabaja de igual forma en presencia de hidrógeno y un catalizador, como se hizo mención en las reacciones anteriormente explicadas.

II.4. Catalizadores utilizados en el Hidrotratamiento (HDT).

El HDT se basa en reacciones catalíticas, por eso se necesitan catalizadores para poder generar la reacciones deseadas. Un catalizador es en esencia una sustancia que introducida en pequeñas cantidades origina un gran cambio en la composición de un sistema reaccionante (Izquierdo, J y col., 2004). Éstos pueden presentarse bien sea con la misma fase del reactante o de forma

distinta a éste, por lo que se pueden clasificar en homogéneos y heterogéneos. En los catalizadores homogéneos, el catalizador y el sustrato de la reacción se encuentran en una misma fase, mientras que en los heterogéneos, la catálisis tiene lugar en la superficie de un catalizador sólido o líquido (Crabtree, R. y Peris, E., 1997).

Los catalizadores que se emplean en los procesos de hidrotratamiento están conformados por las combinaciones de óxidos de cobalto (Co), molibdeno (Mo) y níquel (Ni) soportados en alúmina (Al_2O_3). El tungsteno (W) es otro metal que se utiliza, pero es mucho más caro que los metales antes mencionados y trabaja a severas condiciones de operación. Los catalizadores antes de ser sometido a las reacciones de HDT deben pasar a través de pretratamientos químicos que permiten la formación de la fase activa, la cual se obtiene mediante la sulfuración del catalizador ya sea antes de su uso o con la corriente de alimentación durante su uso real (Speight J., 2007).

El catalizador de Co-Mo/ Al_2O_3 es uno de los más utilizados en los procesos de HDS por su alta actividad y selectividad para retirar el azufre, de fácil regeneración y resistencia al envenenamiento. En el caso de la remoción de nitrógeno, se tiene un proceso difícil y de gran importancia al igual que para la saturación de compuesto aromáticos en las corrientes de hidrocarburos, por esta razón, se utilizan en ambos casos, catalizadores con una alta actividad en reacciones de hidrogenación, siendo los más eficientes los de Ni-Mo/ Al_2O_3 .

A pesar de que los catalizadores antes mencionados logran remover las impurezas de forma eficiente en el crudo convencional, al estar en contacto con cargas pesadas y extrapesadas su vida útil se ve afectada debido a que ocurre la desactivación de los mismos como consecuencia del alto contenido de heteroátomos en dichos crudos.

II.5. Carburos y Nitruros de Metales de Transición.

Tratar los crudos pesados ha tomado mayor auge a nivel mundial, lo que implica una mejora en los procesos de HDT, sin que se vean afectados los equipos ya existentes, debido a que este tipo de crudo presenta un mayor número de contaminantes que el convencional ocasionando que los catalizadores actuales se desactiven con mayor facilidad. Como consecuencia, se ha avanzado en el desarrollo de una generación de catalizadores que permita el remplazo de los catalizadores actuales por carburos y nitruros de metales de transición que presentan una alta actividad catalítica.

Los carburos y nitruros de metales de transición se obtienen a partir de la incorporación de carbono y nitrógeno en la red cristalina de metales de transición de los grupos IV, V y VI principalmente. Éstos han demostrado tener una alta dureza y durabilidad así como propiedades electrónicas y magnéticas semejantes a los metales, pudiendo clasificarlos como conductores, semiconductores y no conductores. Otra característica de interés es que presentan puntos de fusión altos y tienen semejanzas con los materiales cerámicos.

Los carburos y nitruros presentan diversas estructuras cristalinas que dependen de dos factores (Oyama S., 1996) los cuales son, el factor geométrico, dictado por la regla de Hägg, la cual consiste en que la estructura formada se debe a la relación entre los radios de los átomos *no metálicos* y los *metálicos*, y por último 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.

II.6. Técnicas de Caracterización.

Las técnicas de caracterización son una etapa importante en los sólidos sintetizados pues tienen como finalidad conocer los elementos constituyentes y

la proporción en que éstos se encuentran en la superficie así como, en el interior del catalizador. Por otra parte, permite detectar las transformaciones que sufre el catalizador como consecuencia de los distintos tratamientos a los que es sometido, tales como: térmicos, químicos, intercambio de átomos entre el interior y la superficie, etc. Por todo esto, se puede decir que las técnicas de caracterización son un paso fundamental en el estudio de los catalizadores y procesos de innovación, tal como lo afirma Caballero L.,(2002) cuando dice: “Con tales métodos se espera comprender mucho más a los catalizadores, de forma que se puedan mejorar o inclusive diseñar nuevos catalizadores”.

Las técnicas empleadas en este trabajo se explican a continuación.

II.6.1. Análisis Elemental.

El análisis elemental es una técnica instrumental que proporciona el contenido total de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) presentes en una muestra sólida o líquida de naturaleza orgánica o inorgánica, razón por la cual, también es importante para determinar la estructura de un compuesto desconocido y la pureza de un compuesto sintetizado.

Este método se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra en condiciones óptimas (950 a 1300°C y atmósfera de oxígeno puro), para convertir los elementos antes mencionados en gases simples CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2 . Los gases resultantes de la combustión son transportados mediante un gas de arrastre (He) a través de un tubo de reducción, y después separados selectivamente en columnas cromatográficas específicas para luego ser desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que origina una señal proporcional a la concentración de cada elemento presente en la muestra.

II.6.2. Área Específica.

El área específica es una propiedad fundamental de los sólidos, ya que permite controlar la interacción química entre sólidos y líquidos o gases; se obtiene, midiendo la adsorción de un gas a una temperatura criogénica, mediante el método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET). Este método consiste en medir sucesivamente volúmenes de un gas no polar (nitrógeno o gases nobles) adsorbido sobre la superficie interna porosa del sólido en estudio. A medida que las moléculas son adsorbidas, se va midiendo la presión de éstas hasta saturar la superficie y formar una capa monomolecular.

La relación entre el volumen adsorbido y la presión a temperatura constante, se puede observar a través de gráficas de isothermas de adsorción, las cuales existen para cada tipo de superficie y porosidad de un sólido (Caballero L., 2002). Así como también tienden a relacionarse por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{V \cdot \left(\frac{p_o}{p} - 1 \right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_o} \quad (\text{Ec. 1})$$

Dónde:

P: presión parcial de adsorbato.

P_o: presión de saturación del gas no polar.

V: volumen del gas adsorbido.

V_m: volumen de gas requerido para formar la monocapa.

C: constante relacionada con la energía de adsorción.

II.6.3. Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos X, es una técnica que se emplea para identificar las fases cristalinas que conforman un sólido. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X

sobre una superficie sólida en estado cristalino donde parte de los rayos se dispersan en varias direcciones dando lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal.

Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda en el rango Angstrom (10^{-10} m), los cuales son lo suficientemente energéticos como para penetrar en el sólido. Un haz de rayos X se produce por un bombardeo con electrones de alta energía. Tal como se mencionó en el párrafo anterior, cuando un haz de rayos X incide sobre un sólido en estado cristalino, parte de estos se dispersarán en varias direcciones y, en consecuencia, ocurre el fenómeno de difracción, donde se emplea la ley de Bragg (Ec.2) para explicar dicho fenómeno (Niemantsverdriet, 1993).

$$n * \lambda = 2 * d * \text{Sen}\theta \quad (\text{Ec. 2})$$

Dónde:

n : orden entero. Orden de refracción.

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.

A través de la Figura N°6, se puede describir el proceso de difracción de rayos X para una disposición ordenada de átomos. 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, 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 de Bragg (Callister W., 1998).

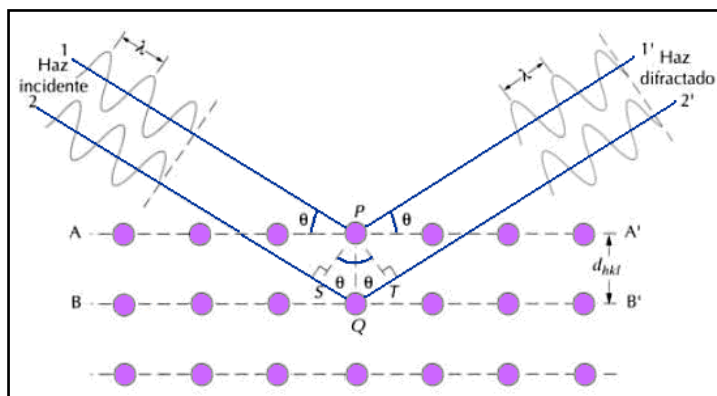


Figura N°6. Difracción de rayos X bajo la ley de Bragg (Callister W., 1998).

II.6.4. Microscopía electrónica de Barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido es utilizada como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de la morfología de materiales sólidos de todo tipo, el fundamento de MEB radica en barrer un haz de electrones sobre una superficie para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma, para crear una imagen que refleja las características superficiales de éstas, pudiendo proporcionar información de la forma, textura y composición química de sus constituyentes (Tomado: <http://www.icmm.csic.es/divulgacion/posters/TECMicroscopia%20Electronica%20de%20Barrido.pdf>)

II.6.5. Análisis Termogravimétrico (TGA).

Una de las formas más comunes de determinar la estabilidad de un compuesto es midiendo su respuesta física a la aplicación de calor.

El análisis termogravimétrico proporciona información acerca de las variaciones de peso de un material en función del tiempo al aplicar un programa de calentamiento. Esto se logra sometiendo dicha muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica, la cual puede ser estática

o dinámica con un caudal determinado, los gases más utilizados son N_2 , Ar, CO_2 y aire. Una característica fundamental de la técnica es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso por descomposición, sublimación, reducción, desorción y absorción, mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc.

Los cambios de peso resultan por la formación y el rompimiento de los enlaces físicos y químicos a altas temperaturas con la consiguiente evolución de los productos de descomposición por ello esta técnica brinda información característica de un compuesto. La representación o porcentaje de la masa en función de la temperatura se denomina termograma. Estas curvas termogravimétricas son características de un compuesto o material debido a la secuencia única de las transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre intervalos definidos de temperatura (Skoog D. y West D., 1980).

II.6.6. Análisis Infrarrojo (IR).

La espectrometría de infrarrojo es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Esta técnica se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Una vez que se registra el espectro, sigue la etapa crucial de interpretación del mismo. Por suerte ésta se simplifica, debido a que las bandas se pueden asignar a partes concretas de la molécula que producen lo que se llama frecuencias de grupo, independientemente de a que esté unido, un grupo funcional absorbe radiación (genera una banda de IR) en un intervalo concreto de frecuencias. Así, las frecuencias de grupo permiten establecer si está presente o ausente en la muestra un grupo funcional dado.

II.6.7. Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES.

Esta técnica, se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma, la cual permite el análisis simultáneo de un gran número de elementos y tiene como objetivo la medición de la radiación espectral emitida por los átomos excitados en un plasma de argón (Ar) generado por calentamiento inductivo con un campo electromagnético de alta frecuencia. En el plasma, debido las altas temperaturas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas.

Los principales componentes de un instrumento ICP-OES son la antorcha plasmática, el nebulizador y el policromador, donde este último sirve para separar las líneas espectrales de los diferentes elementos.

II.7. Antecedentes.

En la actualidad a nivel mundial, se han desarrollado alternativas de catalizadores tanto en carburos como en nitruros de metales de transición, para ser implementados en los procesos de hidrotratamiento debido a que éstos poseen una semejanza a los metales nobles en cuanto a su comportamiento en lo que respecta a su actividad catalítica, estabilidad, resistencia al envenenamiento y su alta selectividad.

Entre los primeros trabajos se encuentran el de **Ramanathan y Oyama (1995)**, quienes evaluaron la actividad catalítica de carburos y nitruros de metales de

transición en reacciones de hidrodesulfuración, hidrodesoxigenación y en hidrogenitrogenación, obteniéndose una alta actividad y estabilidad en HDO y una relación decreciente de la actividad total de los catalizadores para HDN y HDS siguiendo el orden de los grupos de la tabla periódica, grupo 6 > grupo 5 > grupo 4, donde indicaron que los carburos y nitruros de metales de transición son tolerantes al azufre.

Luego, **Ramanathan, Oyama y Yu (1998)**, prepararon varias combinaciones de oxinitruros y óxidos bimetalicos empleando como relación másica 2:3 para Nb-Mo, ya que esta proporción genera una fase pura tanto de óxidos como de oxinitruros bimetalicos. De esto, se obtuvo que todos los oxinitruros sintetizados tuvieron una estructura cristalina *fcc* y una alta área específica, concluyendo que los metales de transición son muy buenos candidatos como catalizadores.

Sin embargo, en años siguientes, se llevó a cabo la síntesis de óxidos precursores soportados de Nb y Mo con γ - Al_2O_3 usando una relación de Mo/Nb = 1:2; 1:6; y 2, sintetizando los carburos con la técnica de Reacción a Temperatura Programada (RTP) y seguidamente medir su actividad catalítica en reacciones de hidrodesulfuración y de hidrogenitrogenación. Determinando una excelente actividad en HDS y una elevada actividad en HDN (**Schwartz y Oyama, 2000**).

Gaborit y colaboradores (2003), estudiaron varias mezclas de catalizadores con distintas relaciones de Nb-Mo ($\text{Nb}_x\text{Mo}_{1-x}$, $0 < x < 1$), preparados por impregnaciones sucesivas en γ - Al_2O_3 . Éstos fueron sulfurados a temperaturas moderadas y a bajas condiciones de presión, para posteriormente ser evaluados en las reacciones de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno e hidrogenación de tetralina, teniendo como resultados un incremento de la actividad en la HYD a medida que aumentaba el contenido de Nb en el sólido y una variación en la conversión en HDS ocasionada en este caso por la presión parcial de H_2S , generando hasta $x = 0,4$ una buena actividad.

De igual manera, se sabe que los óxidos de los grupos IV-VI de los metales de transición se han empleado muy frecuentemente como materiales con alto interés catalítico y cerámico. Por tal motivo, **Afanasiev (2005)**, sintetizó una mezcla de óxidos de Nb-Mo, preparados por reacción en estado sólido a partir de pentóxido de niobio y trióxido de molibdeno en un rango de temperaturas de 973 a 1123 K, encontrando las condiciones óptimas para la formación de dichos compuestos y hallando una estructura similar al óxido de molibdeno (Mo_5O_{14}) importante catalíticamente.

Kodama y colaboradores (2008) determinaron que la actividad catalítica se relaciona con el grado de carburización, y que la deposición de carbono se lleva a cabo después de la carburización completa de un sólido. Lo anterior se obtuvo del estudio de $\text{NbC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y NbC/SiO_2 preparados a partir de ácido peroxoniobico impregnado en alúmina y sílice por el método de RTP, se obtuvo igualmente, que el carburo soportado sobre alúmina mostraba una mayor actividad que el carburo soportado sobre sílice en la reacción de hidrogenación de etileno, ocasionado por su menor tamaño de partículas.

Lumbreras, J. y col. (2008). Se sintetizaron nitruros y carburos de vanadio a partir de una corriente de amoníaco (660 mL/min) y de gases de carburización (660 mL/min y 8 mL/min), luego se efectuó la caracterización de estos sólidos por DRX, adsorción de nitrógeno, titulación potenciométrica con *n*-butilamina, deshidratación de 2-propanol para luego medir su actividad en el hidrotratamiento de tiofeno y de gasóleo pesado de vacío. Se obtuvo como resultado que en la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno, el carburo de vanadio preparado con 8 mL/min de CH_4/H_2 fue el catalizador más activo, mientras que en la hidrodeshidrosulfuración de gasóleo, el más activo fue el carburo de vanadio el cual fue preparado usando 660 mL/min de la mezcla de carburización, alcanzando un 40 % de eliminación de azufre y un 51 % de eliminación de nitrógeno. A su vez, los carburos y nitruros de vanadio fueron activos en la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno. Sin embargo, el nitruro se desactiva

progresivamente con el tiempo de reacción, mientras que los carburos se activan superando la actividad del nitruro de vanadio. En la hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación del gasóleo pesado de vacío, la fase pura del carburo de vanadio fue más activa que la fase del nitruro de vanadio.

García, E. y col. (2009). Sintetizaron carburos y nitruros de niobio (Nb) y molibdeno (Mo) a partir de oxalato de niobio y amonio, heptamolibdato de amonio y trióxido de molibdeno a presión atmosférica. Los nitruros se sintetizaron por amonólisis bajo una atmósfera de amoniaco (NH_3), mientras que para la formación de los carburos se aplicaron dos métodos;

1. Consistió en tratar los nitruros de Nb y Mo ya sintetizados bajo corriente de 20% CH_4 / H_2 .
2. Consistió en un tratamiento carbotérmico que se realizó calentando bajo una atmósfera de H_2 mezclas mecánicas de los compuestos precursores de Nb o Mo con carbón activado, en relación molar 1:3.

Posteriormente los sólidos se caracterizaron por difracción de rayos-X (DRX), medidas de área específica calculada por el método BET (ASE), Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X (XPS) para así ser evaluados catalíticamente en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Esta investigación arrojó como resultado según los análisis por DRX y XPS, que no se logró la síntesis de los carburos y nitruros por el método para la mezcla mecánica de carbón activado y la sal de niobio; además las medidas de área específica evidenciaron la influencia del carbón activado en las áreas de los sólidos obtenidos por carboreducción de las mezclas mecánicas, sin embargo los nitruros y carburos de molibdeno resultaron ser los más activos en la reacción de HDS.

González, D. (2009). Realizó la síntesis y caracterización de carburos y nitruros de Niobio a partir del complejo amoniacal de oxalato de niobio, para ser evaluados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Los nitruros se

sintetizaron con el complejo ya indicado y amoniaco. Se utilizaron dos procedimientos para la obtención de los carburos, el primero se basó en el uso del complejo y el segundo a partir de nitruros, para ambos casos se empleó una mezcla de metano en hidrógeno al 20% vol. Se caracterizaron todos los sólidos obtenidos mediante técnicas analíticas como Difracción de Rayos X (DRX), Área Específica (BET) y Análisis Químico. Los nitruros y carburos que presentaron mayor área específica fueron los sintetizados mediante rampa mixta y nitruro de niobio. En relación a los carburos el uso del oxalato de niobio no permitió la síntesis de éstos. Los sólidos fueron evaluados en reacciones de HDS de tiofeno, realizándose una presulfuración con disulfuro de carbono; obteniéndose una baja actividad catalítica para los nitruros y carburos.

Analuisa, M. (2009). Sintetizó, caracterizó y evaluó la actividad catalítica de carburos y nitruros de niobio-molibdeno con relaciones másicas de 1:3 y 2:3, soportados en alúmina y sílice gel en la reacción de hidrodesulfuración utilizando la técnica RTP, a partir de los precursores sintetizados previamente. Los precursores fueron preparados por impregnación de las sales de heptamolibdato de amonio y el complejo amoniacal de niobio. Las muestras carburadas y nitruradas fueron sintetizadas utilizando un flujo de gases, NH_3 y CH_4/H_2 con temperaturas entre 700 y 800 °C y utilizando para ello rampas de calentamiento. Los resultados obtenidos en esta investigación señalaron que la mayoría de los sólidos evaluados catalíticamente mostraron poseer alta conversión y no disminuir muy bruscamente con el transcurrir del tiempo de reacción, mientras que los nitruros con relación másica 2:3 soportados sobre sílice, tuvieron una buena estabilidad de su conversión en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

CAPITULO III.

METODOLOGÍA.

En la siguiente sección se explicará el procedimiento que se llevó a cabo con el fin de alcanzar los objetivos propuestos en esta investigación.

III.1. Síntesis de los Complejos Precursores Soportados.

III.1.1. Preparación del soporte a emplear.

El soporte empleado para la preparación de los sólidos fue γ -alúmina (γ -Al₂O₃) de la compañía Rhone-Poulenc. Ésta fue triturada y tamizada, obteniendo así el tamaño de partícula deseado, el cual fue de 150 μ m. Seguidamente, el soporte fue sometido a un proceso de calcinación con el objetivo de eliminar cualquier tipo de impureza, garantizando de esta manera un sólido con características óptimas. Dicho tratamiento se llevó a cabo en un horno, variando la temperatura del equipo desde la temperatura ambiente (25°C) hasta alcanzar los 500°C, ya que a esta temperatura no ocurren modificaciones en su estructura cristalina, manteniendo ésta última durante 6 horas.

III.1.2. Preparación de los precursores soportados.

Luego del pretratamiento al soporte, se procedió a la preparación de los complejos precursores bimetálicos. La síntesis de estos complejos se realizó mediante la impregnación sucesiva de soluciones previamente preparadas a partir de sales específicas sobre el soporte empleado (γ -Al₂O₃). En la Tabla N°8 se presentan las sales utilizadas en estas soluciones.

Tabla N°8. Especificaciones de las sales utilizadas para la síntesis de los precursores.

Compuesto	Fórmula	Empresa	Composición
Heptamolibdato de amonio	(NH ₄) ₆ [Mo ₇ O ₂₄].4H ₂ O	Analar	99,5%
Complejo amoniacoal de niobio	((NH ₄) ₂ [NbO(C ₂ O ₄) ₂].5H ₂ O)	CBMM	99%

Las condiciones de reacción, se mantuvieron controladas para garantizar la formación de los complejos precursores. En la Tabla N°9 se muestra la masa empleada para la preparación de las soluciones que se implementaron para la síntesis de los sólidos a fin de cumplir con la relaciones másicas 1:3 y 2:3 de Nb-Mo.

Tabla N°9. Masa empleada de las sales para la preparación de las soluciones.

Compuesto	Masa (g)	
	Relación másica 1:3	Relación másica 2:3
Heptamolibdato de amonio	1,3293	1,3250
Complejo amoniacal de niobio	1,0073	2,0260

Para la síntesis, inicialmente se diluyó en agua destilada la sal de molibdeno previamente pesada, según la relación másica de Nb:Mo a utilizar en la solución, junto con 6 g del soporte en una plancha de calentamiento a una temperatura de 75°C y agitación continua, con la finalidad de dispersar todos los metales con la mayor extensión posible sobre la superficie del soporte. Se dejó evaporar la solución para así seguidamente adicionar la sal de niobio, realizando nuevamente el procedimiento antes descrito sin incorporar de nuevo alúmina. Finalmente, una vez evaporada la solución se dejó secar en la estufa a 80°C por un tiempo de 2 horas para retirar la humedad en exceso.

III.2. Síntesis de los Carburos y Nitruros.

Se empleó la técnica de reacción a temperatura programada (RTP) para la síntesis de los carburos y nitruros de Nb-Mo soportados.

III.2.1. Procedimiento de Carburación.

1. Se procedió a pesar 2 g del precursor obtenido, los cuales fueron colocados en un reactor de cuarzo, el cual en su extremo inferior presenta un sellado con lana de cuarzo.
2. Posteriormente, el reactor fue colocado en un horno tubular vertical con control de temperatura, modelo THERMOLYNE TUBE FURNANCE 21100. Simultáneamente, se realizó la conexión de las tuberías al sistema, para permitir el flujo de los diferentes gases que se utilizaron en la síntesis. En la Tabla N°10 se pueden observar las características del gas implementado.

Tabla N°10. Característica del gas implementado para la síntesis de los carburos.

Compuesto	Fórmula	Empresa	Grado	Composición
Metano/Hidrógeno	CH_4/H_2	AGA	Ultra Alta Pureza	20% CH_4 en H_2

3. Para continuar, se hizo circular por el reactor un flujo de 100mL/min de CH_4/H_2 con 20% de CH_4 , variando la velocidad de calentamiento del horno tubular a razón de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, desde la temperatura ambiente hasta 900°C , manteniendo esta última por un espacio de tiempo de 1 hora a fin de garantizar la reacción de síntesis.

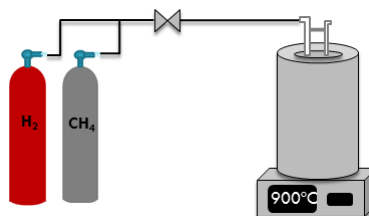


Figura N°7. Sistema empleado para la síntesis del Carburo.

4. Una vez culminado el tiempo de reacción, se dejó enfriar el reactor hasta una temperatura aproximada de 30°C , es importante destacar

que a la temperatura de 800°C se procedió a cerrar el suministro de gases para evitar la deposición de carbón en los sólidos sintetizados.

5. Por último, alcanzada la temperatura de 30°C, se hizo pasar un flujo de 50mL/min de 1% O₂ en Ar por 30min, con las características presentadas en la Tabla N°11, con la finalidad de pasivar el catalizador.

Tabla N°11. Características del gas utilizado para la pasivación de los sólidos preparados.

Compuesto	Fórmula	Empresa	Grado	Composición
O ₂ en Ar	O ₂ /Ar	AGA	Ultra Alta Pureza	1% O ₂ en Ar

III.2.2. Procedimiento de Nitruración

1. Se procedió a pesar 2 g del precursor obtenido, los cuales fueron agregados en un reactor de cuarzo, el cual en su extremo inferior presenta un sellado con lana de cuarzo.
2. Posteriormente, el reactor fue colocado en un horno tubular vertical con control de temperatura. Simultáneamente, se realizó la conexión de las tuberías al sistema, para el flujo del gas que se utiliza para la síntesis. En la Tabla N°12 se pueden observar las características del gas implementado.

Tabla N°12. Característica del gas implementado para la síntesis de los nitruros.

Compuesto	Fórmula	Empresa	Grado	Composición
Amoníaco	NH ₃	AGA	Ultra Alta Pureza	100% NH ₃

3. A continuación, se hizo circular por el reactor un flujo de 100mL/min de NH₃, variando la velocidad de calentamiento a razón de 10°C/min, desde la temperatura ambiente hasta 800°C, manteniendo ésta

última por un espacio de tiempo de 1 hora a fin de garantizar la reacción de síntesis.

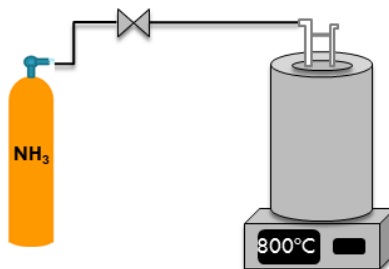


Figura N°8. Sistema empleado para la síntesis del Nitruro.

4. Una vez culminado el tiempo de reacción, se dejó enfriar el reactor hasta una temperatura aproximada de 30°C, pero habiendo alcanzado los 700°C se procedió a cerrar el suministro de gas.
5. Por último, alcanzada la temperatura de 30°C, se hizo pasar un flujo de 50mL/min. de 1% O₂ en Ar por 30min, con las características suministras en la Tabla N°11, con la finalidad de pasivar el catalizador.

III.3. Caracterización Fisicoquímica de los Sólidos Sintetizados.

Se utilizaron diversas técnicas de caracterización con la finalidad de conocer la composición y estructura geométrica de los sólidos sintetizados para corroborar su posible comportamiento catalítico. Las técnicas empleadas para la caracterización de los sólidos fueron:

III.3.1. Análisis Químico Elemental.

El análisis químico elemental permitió determinar la cantidad porcentual de nitrógeno, carbono e hidrógeno presentes en las muestras de estudio. El equipo utilizado para este análisis fue un analizador marca CARLO ERBA modelo

EA1008 ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

III.3.2. Área Específica.

El análisis de área específica de los sólidos se efectuó por medio de la adsorción de N₂ sobre el sólido previamente desgasificado a una temperatura aproximada de -196°C, utilizando como medio de cálculo el método de BET. El equipo empleado para el análisis de las muestras es de marca QUANTASORB modelo QUANTACHROME, ubicado en las instalaciones del IVIC. Las condiciones de operación empleadas fueron las siguientes:

- Peso de la muestra: 0,04g
- Tiempo de desgasificación: 1,5h.
- Temperatura de desgasificación 80°C
- Cantidad de dosis de gas promedio: 88 cm³/g STP

III.3.3. Difracción de Rayos X (DRX).

Por medio de la difracción de rayos X se podrá hacer una estimación de las fases cristalinas que conforman al sólido y a los precursores. Las fases cristalográficas fueron determinadas por un difractómetro marca Siemens D-5005 operado a 40kV y 30mA, con una fuente de radiación Cu-K α , en un rango de barrido de 20-90° y una velocidad de barrido de $2\theta=0,154^\circ/\text{seg}$.

III.3.4. Análisis Infrarrojo (IR).

Para identificar estructuras orgánicas en los sólidos, se utilizó la técnica de espectroscopia infrarroja. Este análisis se llevó a cabo en un espectrómetro modelo iS20 marca NICOLET en el rango de barrido de 4000-400 cm⁻¹, el cual se encuentra ubicado en el Centro de Química del IVIC.

III.3.5. Análisis Termogravimétrico (ATG).

El equipo utilizado para el análisis termogravimétrico fue el modelo 951 de la marca DUPONT del IVIC, con el fin de conocer la variación de peso de los sólidos en función de la temperatura, empleando las siguientes condiciones:

- Atmósfera reductora H_2-N_2
- Flujo de la atmósfera: 100mL/min.
- Peso promedio de la muestra: 10mg.
- Rampa de calentamiento: 10°C/min.
- Intervalo de temperatura 25 a 820°C

III.3.6. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Esta técnica es empleada con la finalidad de obtener imágenes que permitan observar la morfología y porosidad de los sólidos y a su vez, conocer su composición superficial. El equipo utilizado fue un microscopio marca OXFORD INSTRUMENTS modelo 7582, el cual incluye un sistema de análisis por EDX que permitió conocer la composición de los metales presentes en la superficie de la muestra. Éste se encuentra ubicado en el Laboratorio "E" de la Universidad Simón Bolívar.

III.3.7. ICP

Con la finalidad de conocer las composiciones de Nb y Mo presentes en el carburo 1:3-NbMo-C y el nitrato 2:3-NbMo-N, se empleó un Espectrofotómetro de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES), marca PERKIN ELMER, Modelo Optima 3000, de configuración Radial ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), el cual está conformado por:

- Antorcha de cuarzo desmontable.
- Inyector de Alúmina de 1,5 mm de diámetro.
- Nebulizador concéntrico (Tipo Meinhard).
- Cámara de Spray tipo Scott.
- Bomba peristáltica.
- Emplea Argón de Alta Pureza.

Las condiciones instrumentales del equipo fueron:

- Potencia (RF): 1500 W.
- Altura de Observación: 12 mm.
- Flujo del Gas Plasmógeno: 12 L/min.
- Flujo del Gas Auxiliar: 0,5 L/min.
- Flujo del Gas de nebulización: 0,60 L/min.
- Velocidad de entrada a la bomba de la muestra: 1,5 ml/min.

Las longitudes de ondas seleccionadas en el equipo fueron:

- Nb: 269,706 nm.
- Mo: 202,031 nm.

III.4. Caracterización del Gasóleo de Vacío.

La caracterización del gasóleo de vacío (VGO) consistió en conocer las cantidades de azufre y nitrógeno, así como la densidad y viscosidad. El VGO que se utilizó en esta investigación fue proporcionado por el Instituto Tecnológico Venezolano del Petróleo (INTEVEP), PDVSA.

Para determinar la viscosidad se hizo uso del equipo DV-E Viscometer marca BROOKFIELD, donde la muestra fue analizada a una temperatura de 25°C. Con respecto a la densidad se analizó a una temperatura de 20°C.

Para la determinación de los valores de las cantidades de azufre y nitrógeno el equipo empleado fue el analizador marca ELEMENTAR modelo TRACE SN CUBE, el cual trabaja a las siguientes condiciones:

- Relación de gases $\text{Ar/O}_2 = 80/20$
- Temperatura del tubo de combustión de S: 1150°C
- Temperatura del tubo de combustión de N: 1150°C
- Presión del aire: 1100-1150 mbar
- Presión de la mezcla Ar/O_2 : 1100-1150 mbar
- Flujo del aire: 300-350 ml/min
- Flujo de la mezcla Ar/O_2 : 300/350 ml/min
- Detectores:
 - NO y NOx Marca HORIBA modelo APNA-370. Quimiluminiscencia (CLD).
 - SO_2 Marca HORIBA modelo APSA-370. UV-Fluorescencia (UVF).

La caracterización del VGO y de los productos de las reacciones de HDT se llevaron a cabo en el Laboratorio de Desarrollo de Procesos de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

III.5. Actividad Catalítica.

La medida de la actividad catalítica de los sólidos sintetizados y del catalizador comercial, se llevó a cabo en un reactor a flujo semicontinuo utilizando una carga real de gasóleo de vacío, en la Figura N°9 se muestra una imagen del montaje del sistema de reacción utilizado.



Figura N°9. Montaje del sistema de reacción catalítica.

Inicialmente, se agregaron 0.25 g del sólido sintetizado en un reactor de acero inoxidable con agitación continua marca PARR modelo 4590, seguidamente se adicionó una solución previamente preparada de VGO en heptano, con el fin de diluir el VGO para su fácil manejo. Ésta fue de 25mL con 10% en VGO y 3% en disulfuro de carbono.

Una vez alimentada la carga en el reactor se comenzó el proceso de presulfuración desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 300°C, esta última se mantuvo por 2h con el fin de que el disulfuro de carbono reaccionara con el catalizador, logrando la activación del mismo, puesto que éste se encuentra en forma inactiva o inerte. Al finalizar este tiempo, se retiró una muestra líquida la cual fue analizada por cromatografía para conocer la composición inicial de los compuestos presentes en el VGO antes de llevar a cabo la reacción de hidrotratamiento. Asimismo se reportaron la presión y la temperatura alcanzada.

Seguidamente, se comenzó la reacción de hidrotratamiento, la cual inició con el calentamiento del reactor hasta alcanzar una temperatura de 350°C. Una vez

alcanzada esta temperatura se mantuvo por un periodo de 2h y se adicionó H₂ a una presión de 70atm, concluido ese tiempo, se disminuyó la temperatura hasta ambiente para luego despresurizar el reactor, finalmente se procedió a tomar una cantidad de productos líquidos de reacción para su posterior análisis.

El análisis de los productos se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases marca PERKIN ELMER modelo CLARUS 580, el cual cuenta con una columna capilar para el análisis de gases ligeros e hidrocarburos, tiene 30 metros (m) de largo, con un diámetro interno de 32 milímetros (mm) con un límite de temperatura entre -60°C y 300°C, además está dotado con dos detectores. Un detector fotométrico de llama (FPD) el cual consiste en una llama reductora que produce especies quimioluminiscentes. Estas especies emiten luz característica que se filtra ópticamente para obtener una longitud de onda deseada; la selección de longitud de onda determina que compuesto es detectado. La luz filtrada es medida por un fotomultiplicador y transducidas en una señal. Un cromatógrafo de gases con un detector de llama fotométrico es con frecuencia empleado en el análisis de muestras complejas para compuestos específicos. El filtro de la longitud de onda del FPD se puede configurar para seleccionar muchos elementos, pero es más comúnmente utilizado para detectar azufre y fósforo.

El segundo detector integrado es un detector de conductividad térmica (TCD), este tiene una amplia aplicación y su uso se basa en la diferencia de conductividad térmica del gas portador cuando circula también el analito, éste proporcionó la composición de hidrocarburos en las muestras.

El análisis cromatográfico consistió en dos etapas, la primera en la detección de azufre, por lo que se utilizó el FPD, y la segunda en la determinación de hidrocarburos empleándose el TDC, para ambas etapas se inyectaron 2 microlitos de la muestra en el equipo bajo las siguientes condiciones de operación.

- Gas de arrastre: Nitrógeno.
- Temperatura del inyector: 250°C
- Temperatura del detector: 300°C
- Temperatura inicial del horno: 80°C
- Rampa de calentamiento del horno: 10°C/min
- Temperatura final del horno: 280°C

La temperatura final del horno se mantuvo por 30 minutos con la finalidad de garantizar que la muestra tuviese el tiempo suficiente para atravesar la columna en su totalidad.

Para la determinación de la composición de nitrógeno en las muestras obtenidas en el transcurso de las reacciones, se utilizó el analizador marca ELEMENTAR modelo TRACE SN CUBE empleado para la caracterización del VGO bajo las mismas condiciones de operación.

El mismo procedimiento se aplicó al catalizador comercial que se empleó para comparar la actividad catalítica de los nitruros y carburos de Nb-Mo a las diferentes relaciones másicas. El catalizador comercial utilizado fue Co-Mo de Chevron Tex.

CAPITULO IV.

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Para alcanzar los objetivos propuestos de esta investigación se llevó a cabo una fase experimental; con la metodología explicada en el capítulo anterior; la cual consistió en sintetizar carburos y nitruro de Nb-Mo de relación másica 1:3 y 2:3 soportados en alúmina y su evaluación en las reacciones de hidrotratamiento de VGO. Los resultados obtenidos de esta fase experimental se presentarán y explicarán en este capítulo.

A continuación se muestra la nomenclatura empleada para la identificación de los sólidos y las distintas condiciones de operación para su síntesis, en las Tabla N° 13 y la Tablas N°14 respectivamente.

Tabla N°13. Nomenclatura empleada para la identificación de los sólidos.

Nomenclatura	Sólido	Relación Másica
1:3-NbMo	Precursor	1:3
2:3-NbMo	Precursor	2:3
2:3-NbMo-C	Carburo	2:3
1:3-NbMo-N	Nitruro	1:3
2:3-NbMo-N	Nitruro	2:3
1:3-NbMo-C	Carburo	1:3

Tabla N° 14. Condiciones de Síntesis de los Carburos y Nitruros preparados.

	Condiciones de Síntesis				
	Temperatura (°C)	Rampa de Calentamiento (°C/min)	Gas de Síntesis	Flujo (ml/min)	Tiempo de Reacción (min)
2:3-NbMo-C	900	10	CH ₄ -H ₂	100	60
1:3-NbMo-N	800	10	NH ₃	100	60
2:3-NbMo-N	800	10	NH ₃	100	60
1:3-NbMo-C	900	10	CH ₄ -H ₂	100	60

IV.1. Análisis termogravimétrico (TGA).

Una de los métodos térmicos más comunes para determinar la estabilidad de un compuesto es el Análisis termogravimétrico (ATG), el cual se ha convertido en una herramienta muy importante para caracterizar los cambios conformacionales inducidos por la temperatura en cualquier muestra. Ésta es considerada una técnica cuantitativa ya que permite calcular la pérdida o el cambio de peso en el compuesto, en las diferentes transformaciones que sufre la muestra. Para los precursores 1:3-NbMo y 2:3-NbMo se tomó una masa inicial de 10 mg, empleando una atmósfera reductora de H_2/N_2 y se utilizó una rampa de calentamiento de $10^\circ C/min$ desde la temperatura ambiente hasta $800^\circ C$.

En las figuras que se muestran a continuación se pueden apreciar dos curvas, la primera reporta puntos de inflexión producto de la variación en el peso de las muestras con respecto al aumento progresivo de la temperatura, ésta es conocida como curva termogravimétrica (TG). La segunda, representa la primera derivada de la curva TG la cual muestra una serie de picos correspondientes a las diversas etapas de descomposición, siendo el máximo pico equivalente al punto de inflexión de la curva TG. Ambas gráficas se presentan simultáneamente, puesto que la segunda, conocida como termogravimetría diferencial (DTG) facilita la interpretación de la curva TG, ya que determina la velocidad de cambio de masa en función de la temperatura.

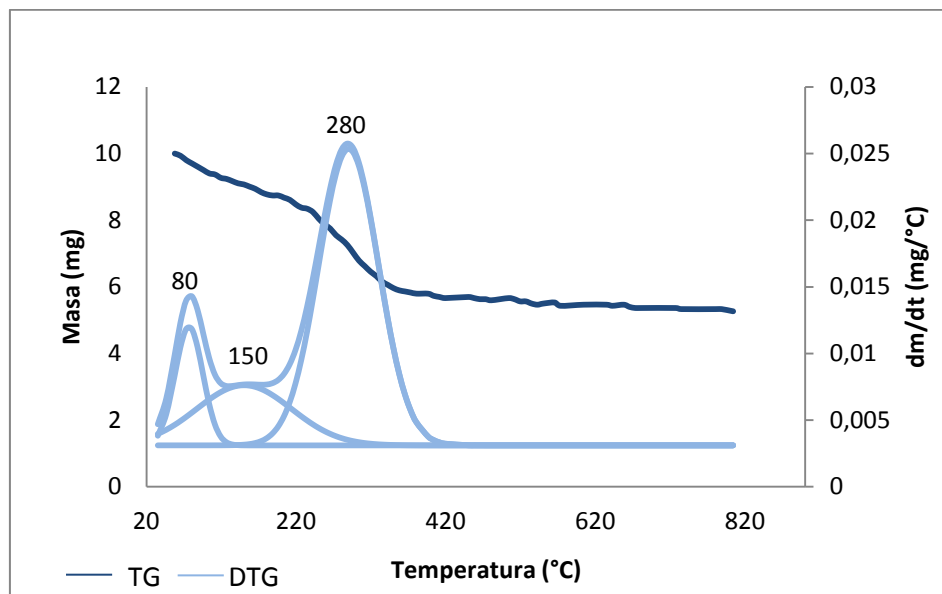


Figura N°10. Patrones de los Análisis Termogravimétricos del precursor 1:3-NbMo.

El termograma correspondiente al precursor 1:3-NbMo mostrado en la Figura N°10 expone tres etapas en las que se evidencia la variación del peso de la muestra. En el rango de temperatura de 20 – 100 °C se puede observar una pérdida de masa de 15%, el cual puede ser producto de la liberación de las moléculas de agua presentes en la sal. El segundo punto de inflexión ocurre a una temperatura aproximada de 150 °C con una pérdida de 25% de masa, por la descomposición del grupo amino posiblemente liberado como amoníaco. De la misma manera, se aprecia un cambio de 45% entre las temperaturas de 220 y 420 °C que está asociado a la posible pérdida del grupo oxalato y agua. No obstante para temperaturas mayores a 420°C se puede apreciar la estabilización de la especie debido a que no se producen cambios en la masa de la muestra.

En la Figura N° 11 se exhibe el termograma del precursor 2:3-NbMo, en este se evidencia un comportamiento similar a la Figura N°10, puesto que este sólido presenta los mismos compuestos pero a una relación másica diferente, observándose tres puntos de inflexión en la curva de descomposición térmica. La primera inflexión ocurre aproximadamente a 80°C con una pérdida de masa

de 15% como consecuencia de la disminución del contenido agua. Los subsiguientes puntos de inflexión ocurren a 140 y 320°C con una pérdida de masa de 25% y 45% respectivamente, por el desprendimiento de amoníaco y del grupo oxalato. Así mismo, se observa la estabilización del compuesto a partir de una temperatura de 500°C.

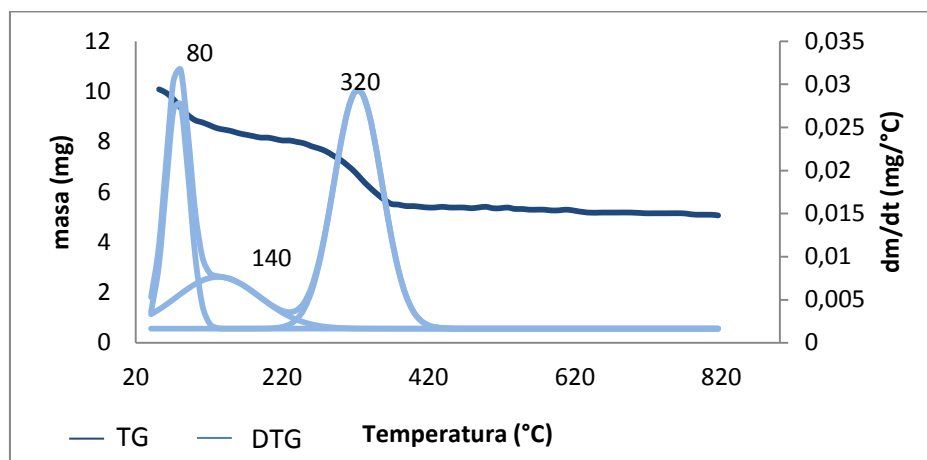


Figura N°11. Patrones de los Análisis Termogravimétricos del precursor 2:3-NbMo.

IV.2. Infrarrojo (IR).

Los métodos térmicos a menudo requieren análisis complementarios mediante otras técnicas para una completa comprensión de los procesos que están ocurriendo, es por ello que se llevó a cabo la espectroscopía infrarrojo (IR) de los sólidos precursores, con el fin de conocer los grupos funcionales que se liberaron y de esta manera convalidar las variaciones de masa de las muestras, por efecto de la temperatura, presentados en el análisis termogravimétrico.

El espectro infrarrojo que se muestra en la Figura N°12, hace referencia al precursor 1:3-NbMo. En este gráfico se pueden apreciar números de ondas próximas a los 3500 cm^{-1} , propias del estiramiento de grupos O-H de las diversas moléculas de agua de la fase hidratada del compuesto (Brnicevic N. y Djordjevic C., 1976) de igual forma, la banda cercana los 1703 cm^{-1} presenta un comportamiento propio a la presencia de oxalatos coordinados (Galesic y

col, 1977). Asimismo, como consecuencia de las vibraciones de flexión del grupo N-H se encuentra otra banda a 1399 cm^{-1} particular del ión amonio (Pereira A., 2001). Adicionalmente, alrededor a los 1300 cm^{-1} las bandas reportadas han sido asignadas a la alúmina, mientras que las bandas próximas a 850 cm^{-1} son indicativo del grupo niobil, debido al estiramiento del enlace Nb=O (Peltier S. y Duval C., 1947).

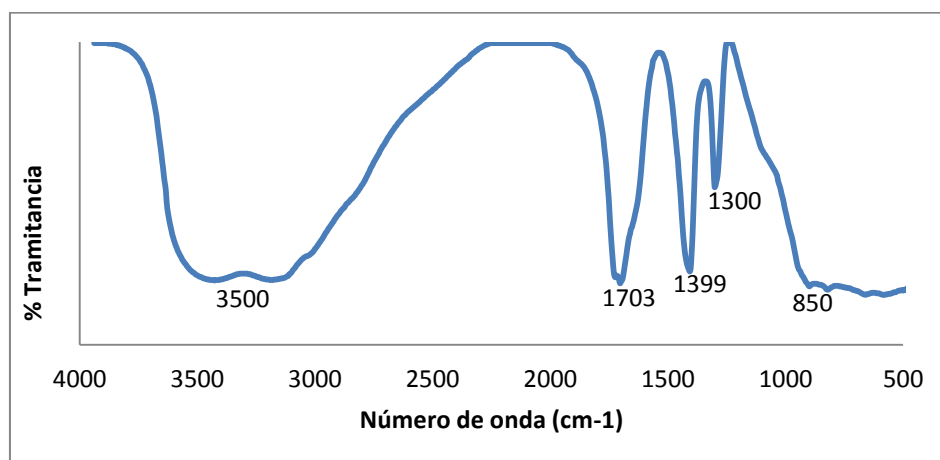


Figura N°12. Espectro infrarrojo del precursor 1:3-NbMo.

Por otra parte, la Figura N°13 muestra el espectro infrarrojo del sólido precursor 2:3-NbMo.

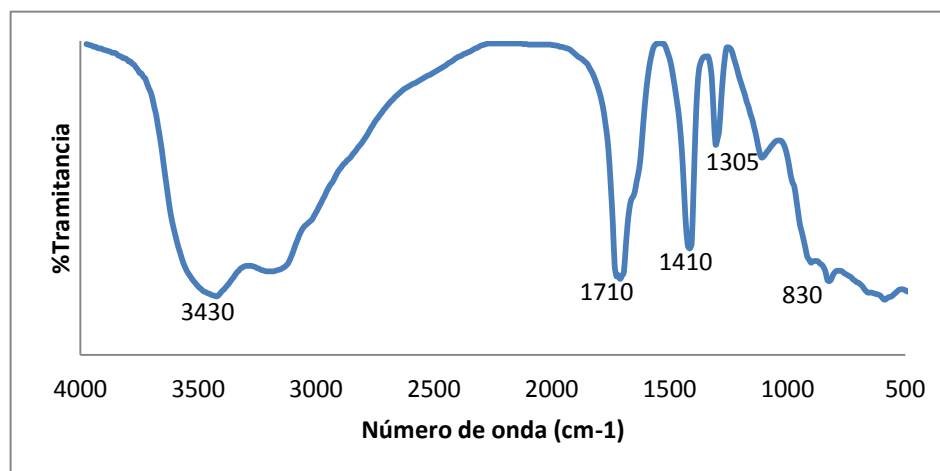


Figura N°13. Espectro infrarrojo del precursor 2:3-NbMo.

En la Figura N°13 se observa que las bandas reportadas presentan un comportamiento similar a la Figura N°12 no obstante las señales correspondientes a la alúmina disminuyen debido a una mayor proporción del complejo amoniacal de niobio que se utilizó para la síntesis de este precursor, con el fin de obtener una relación Nb:Mo de 2:3.

Una vez caracterizado los precursores utilizados en esta investigación es de vital importancia conocer las propiedades de los catalizadores sintetizados a fin de lograr evaluar el comportamiento catalítico que éstos presentan en las diversas reacciones de hidrotratamiento. Es por ello que a continuación se hace un análisis de los resultados obtenidos para las diversas técnicas de caracterización aplicadas a los sólidos sintetizados y su comportamiento en las reacciones.

IV.3. Área Específica (BET).

El área específica corresponde a la rugosidad del exterior de una partícula y a su interior poroso, por ésta razón es una de las propiedades fundamentales de los sólidos catalíticos ya que influye en la velocidad de interacción química entre un sólido y gases o líquidos. En la Tabla N°17 que se muestra a continuación se indican las áreas del soporte y los sólidos preparados, los cuales fueron obtenidos por el método de BET mediante adsorción de nitrógeno.

Tabla N°15. Área específica del soporte y los sólidos sintetizados.

		Área Específica (m ² /g)
Soporte	γ- Al ₂ O ₃	175
	2:3-NbMo-C	163
Sólido	1:3-NbMo-N	157
	2:3-NbMo-N	168
	1:3-NbMo-C	148

El soporte empleado fue fabricado por la compañía Rhone-Poulenc, reportando un área de 255 m²/g, éste es significativamente superior al valor de área

obtenido experimentalmente, el cual se puede observar en la Tabla N°15. La desviación entre el valor teórico y el experimental se puede deber a la presencia de algún contaminante como humedad, ya que antes de realizar los ensayos de adsorción, la superficie del material debe desgasificarse y es probable que durante esta etapa no haya ocurrido apropiadamente este proceso. Sin embargo, todos los análisis de área específica se llevaron a cabo en el mismo equipo y bajo las mismas condiciones.

IV.3.1. Catalizadores con proporción másica 1:3 de Nb-Mo soportados sobre γ - Al_2O_3 .

En la Tabla N°15 se puede observar una pequeña variación en el área específica para los sólidos 1:3-NbMo-N y 1:3-NbMo-C en comparación con el soporte, el cual se encuentra dentro del error del 10%. Esta disminución en el área puede ser consecuencia de la morfología del sólido, debido a que es posible que se esté en presencia de una combinación de estructuras cristalinas con pequeñas estructuras porosas, de manera que la fase cristalina compacta y produce una disminución del área a diferencia de una estructura amorfa, la cual incrementaría la superficie por la existencia de poros.

Asimismo durante la preparación de los carburos y nitruros se debe destacar que moléculas de agua son liberadas producto de una descomposición térmica, estas moléculas al estar en contacto con el sólido formado pueden ocasionar su sinterización, trayendo como consecuencia la reducción del área (Lumbreras, J.A. y col 2008), ratificando así el análisis termogravimétrico expuesto anteriormente.

Ahora bien, la diferencia existente entre el valor de área del carburo y el nitruro con relación másica 1:3 de Nb-Mo, reportada en la Tabla N°15, se debe posiblemente a las partículas de carburos bimetálicos u óxidos de los metales que se estarían formando con un mayor tamaño sobre la superficie, por lo que ocasionan el taponamiento de los poros del soporte.

IV.3.2. Catalizadores con proporción másica 2:3 de Nb-Mo soportados sobre γ - Al_2O_3 .

En lo que respecta a la relación 2:3, los sólidos 2:3-NbMo-C y 2:3-NbMo-N, se observa de igual forma una pequeña disminución del área específica en comparación con la alúmina, esto puede atribuirse a la formación de estructuras cristalinas por lo que se pudiese inferir que está ocurriendo el taponamiento del soporte por partículas que podrían considerarse de mayor tamaño. Igualmente la pequeña variación existente entre los valores de área de los catalizadores 2:3-NbMo-C y 2:3-NbMo-N podría deberse a la formación de carburos bimetálicos u óxidos de los metales como se mencionó para los sólidos de relación másica 1:3.

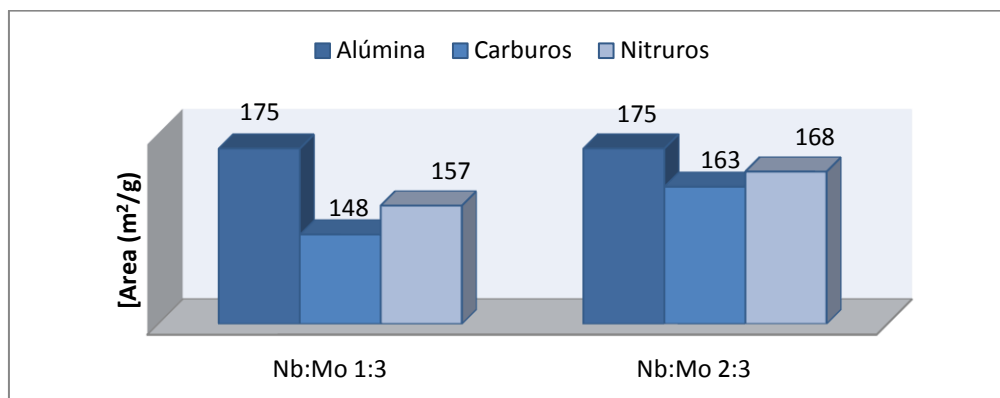


Figura N°14. Comparación entre los sólidos de relación Nb-Mo 1:3 y 2:3 respecto al soporte empleado.

En la Figura N°14 se puede observar que las áreas reportadas tanto para los sólidos de relación másica 1:3 como para los de relación 2:3, exponen una variación de área similar con respecto a la alúmina, por lo que las distintas relaciones de los metales no influye significativamente, puesto que esta propiedad depende del tipo de fase formada y del soporte utilizado, el cual en ambos casos fue alúmina, proporcionándole así una mayor área específica.

IV.4. Difracción de Rayos X (DRX).

Los difractogramas que se presentan a continuación los cuales fueron obtenidos por la técnica de difracción de rayos X (DRX), permitieron conocer las fases cristalinas y el grado de cristalinidad de los sólidos, dado que las señales experimentales fueron comparadas con las señales reportadas en la base de datos Powder Diffraction Methods (PDF).

IV.4.1. Catalizadores con proporción másica 1:3 de Nb-Mo soportados sobre γ - Al_2O_3 .

En la Figura N°15, se muestran los patrones de difracción del soporte empleado (γ - Al_2O_3), así como también del precursor 1:3-NbMo y del sólido 1:3-NbMo-N, el cual es resultado del tratamiento de nitruración a una temperatura de 800°C. En dicho difractograma se pueden observar las señales características de la alúmina utilizada como soporte, la cual fue corroborada con la ficha PDF# 49-0134 (Apéndice B). De la misma manera, se aprecia el patrón de difracción del precursor 1:3-NbMo, en el cual la presencia del heptamolibdato de amonio y el complejo amoniacal de niobio fueron identificadas por las fichas PDF# 70-1707 y PDF# 83-1993, insinuando la presencia de los metales en el precursor.

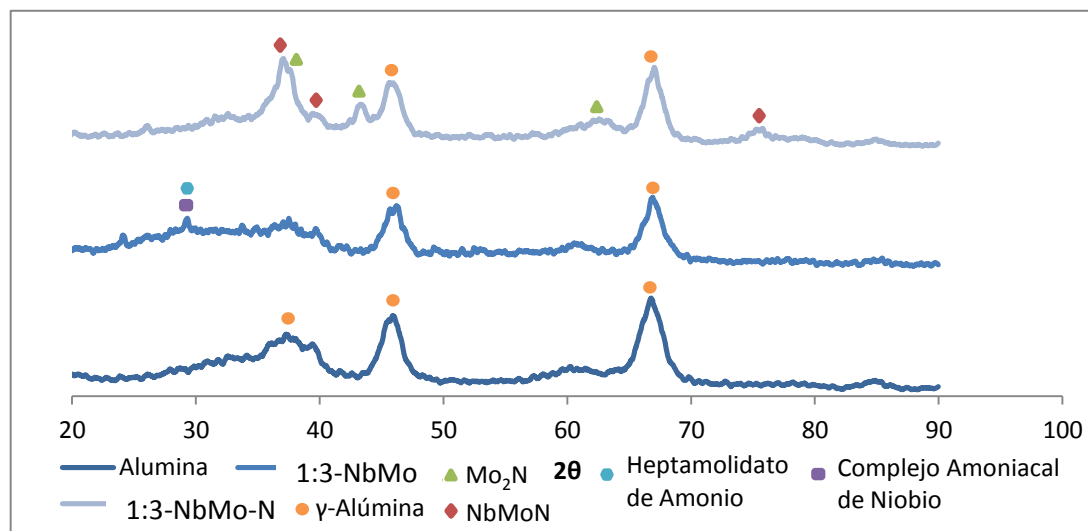


Figura N°15. Difractograma del precursor 1:3-NbMo y del nitruro 1:3-NbMo-N.

Asimismo, en el difractograma del sólido 1:3-NbMo-N se exhiben picos característicos de la señal del nitruro de molibdeno (Mo_2N) identificado con la ficha PDF# 75-1150 donde los valores de 2θ son 37,69; 43,03; 75,34 y cuya estructura cristalina es tetragonal.

Es conveniente destacar que las señales de otros compuestos nitrurados no se lograron ver con claridad en el difractograma, debido principalmente al solapamiento de las señales características correspondientes a la alúmina, sugiriendo una alta dispersión de las partículas o un posible menor tamaño de estas. Con base a la misma, la especie $\text{Nb}_1\text{Mo}_3\text{N}_x\text{O}_y$ con una estructura cúbica, reportada por Oyama et. al. 1998 podría estar presente, igualmente el nitruro tetragonal NbMoN pudiese encontrarse en la muestra debido a que los picos a pesar de tener poca intensidad tienen valores similares de 2θ según la ficha PDF# 33-0928.

Para el carburo bimetálico 1:3-NbMo-C, en el cual se utilizó el precursor 1:3-NbMo de relación másica 1:3 Nb-Mo soportado en γ -alúmina, se presenta a continuación en la Figura N°16 los respectivos difactogramas.

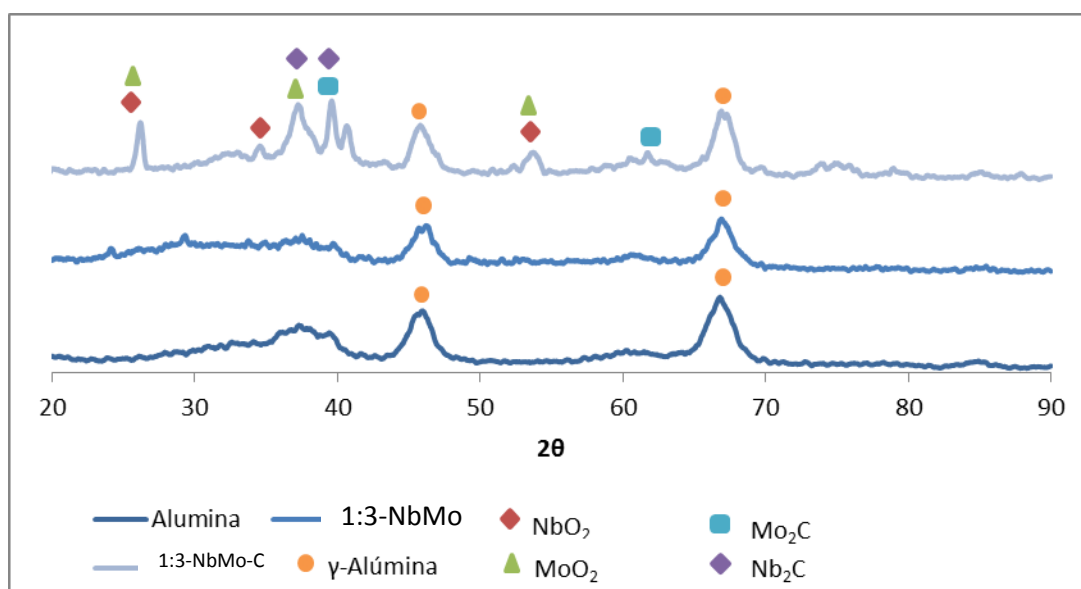


Figura N°16. Difractograma del precursor 1:3-NbMo y del carburo 1:3-NbMo-C.

En el difractograma presentado en la Figura N°16 se muestran las señales características de la fase tetragonal del complejo óxido de niobio NbO_2 , así como también del óxido de molibdeno MoO_2 reportadas en las fichas PDF# 85-0379 y PDF# 860135 respectivamente. No obstante la estructura cristalina del complejo $\text{NbMo}_{1,6}\text{-O-C}$ reportado por Schwartz y Oyama (2000) con valores de 2θ de 37,47; 45,59; 62; y 66,70 no resulta visible debido a que es probable que los patrones de difracción se encuentren solapados por la presencia de las señales pertenecientes a la alúmina, de la misma forma ocurre con los carburos de molibdeno Mo_2C (PDF# 79-0744) y niobio Nb_2C (PDF# 77-0988).

Para la síntesis del carburo 1:3-NbMo-C se empleó como soporte y precursor los utilizados en la preparación del nitruro 1:3-NbMo-N, por esta razón las señales que se muestran en la Figura N° 16 son idénticas a las presentadas en la Figura N°15.

IV.2. Catalizadores con proporción másica 2:3 de Nb-Mo soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La muestra nitrurada 2:3-NbMo-N a una temperatura de 800°C exhibe un patrón de difracción como se observa en la Figura N°17, de igual manera los difractogramas correspondientes al precursor 2:3-NbMo y al soporte se muestran a continuación.

El difractograma del soporte que se muestra en la Figura N°17, empleado para la síntesis de todos los sólidos con relación másica 2:3, ratifica las señales características de la alúmina, verificadas en la ficha PDF# 49-0134, como ocurre en el caso de los sólidos con relación másica 1:3.

De forma análoga, al precursor 1:3-NbMo, las señales de la alúmina en el sólido 2:3-NbMo se superponen al patrón de difracción de las sales de heptamolibdato de amonio y el complejo amoniacal de niobio localizadas en las fichas PDF# 70-1707 y PDF# 83-1993, sugiriendo la presencia de los metales en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

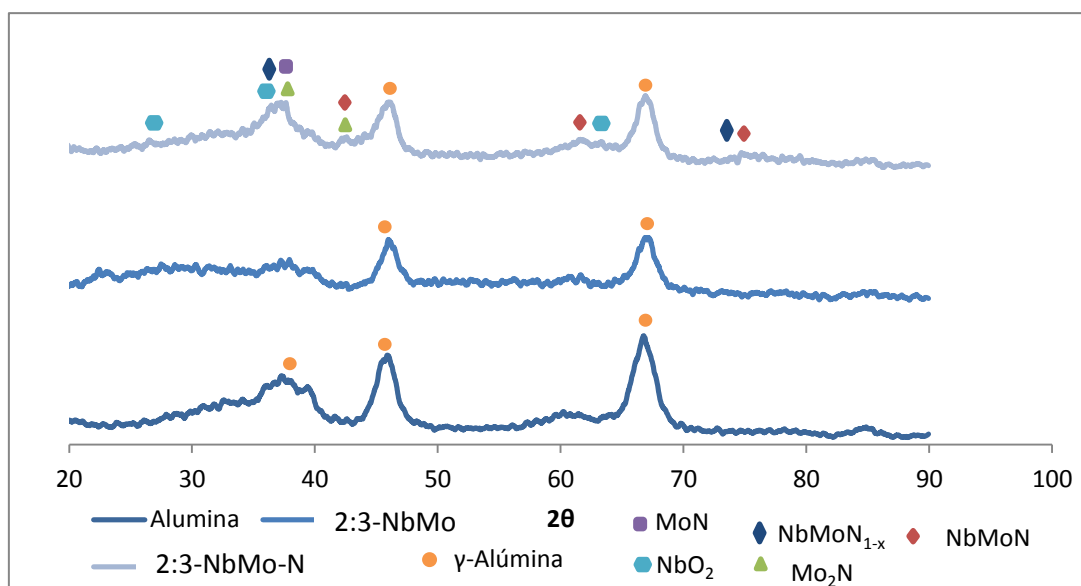


Figura N°17. Difractograma del precursor 2:3-NbMo y del nitruro 2:3-NbMo-N.

A diferencia del nitruro 1:3-NbMo-N, las señales de las posibles especies nitruradas en el sólido 2:3-NbMo-N se encuentran totalmente solapadas por el patrón de difracción de la alúmina, lo cual puede deberse a la dispersión o al tamaño de las partículas de los metales en la muestra. Entre dichas especies es factible la presencia de nitruros monometálicos como MoN y Mo₂N, así como también nitruros bimetalicos NbMoN y NbMoN_{1-x}, tomando como base para su reconocimiento las fichas proporcionadas por ICDD las cuales son PDF# 77-1999, PDF# 75-1150, PDF# 33-0928 y por último PDF# 43-0885.

Igualmente se puede hacer énfasis en la probable existencia del óxido de niobio NbO₂ según la ficha PDF# 85-0379, lo cual puede ser consecuencia de la descomposición térmica de la sal de partida (complejo amoniacal de niobio) debido a que este complejo es difícil de descomponer debido a su estructura oxidica, como se mencionó en el análisis termogravimétrico, durante la síntesis del sólido 2:3-NbMo-N.

La Figura N°18 muestra el DRX del carburo 2:3-NbMo-C, sintetizado a una temperatura de 900°C, en el cual se puede observar los respectivos difractogramas del soporte y del precursor 2:3-NbMo.

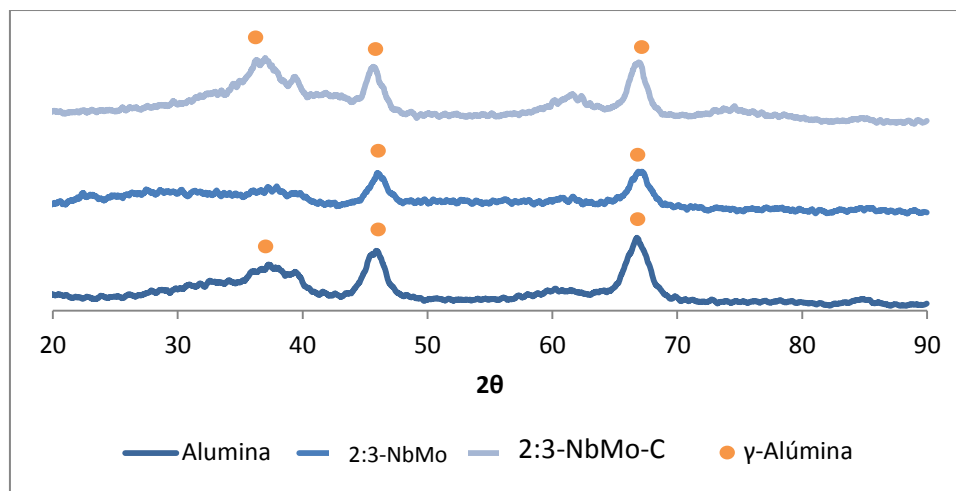


Figura N°18. Difractograma del precursor 2:3-NbMo y del carburo 2:3-NbMo-C.

La Figura N°18 muestra el difractograma resultante del tratamiento de carburización al precursor 2:3-NbMo, sintetizado a 900°C con una mezcla carburante CH_4/H_2 favoreciendo la formación de una fase carburada con partículas de bajo tamaño o altamente dispersas, debido principalmente a que en el difractograma solo se observan las señales correspondientes a la alúmina.

IV.5. Microscopía (MEB).

Para conocer la morfología de las muestras, se llevó a cabo la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), este análisis se realizó en un microscopio electrónico acoplado a un sistema de espectroscopia de energía dispersa (EDX), el cual proporcionó información acerca de la composición de las partículas y su homogeneidad, todo esto con el fin de asociar estas características con la actividad de dichos sólidos en las reacciones catalítica.

IV.5.1. Catalizadores con proporción másica 1:3 de Nb-Mo soportados sobre γ - Al_2O_3 .

La imagen obtenida para el sólido 1:3-NbMo-N, se muestra en la Figura N°19 en la cual se observa un barrido completo de la superficie de la muestra tomada de dicho sólido.

Como se observa en la micrografía (Figura N°19), el sólido 1:3-NbMo-N no exhibe una uniformidad en su estructura, debido a que está formado por zonas cristalinas de diversos tamaños con conglomerados amorfos a su alrededor, es por esta razón que el área específica es menor a la del soporte (Tabla N°17) ya que si bien la presencia de estructuras amorfas le confiere mayor área, las zonas cristalinas generan el taponamiento de otras partes del sólido contrarrestando este efecto.

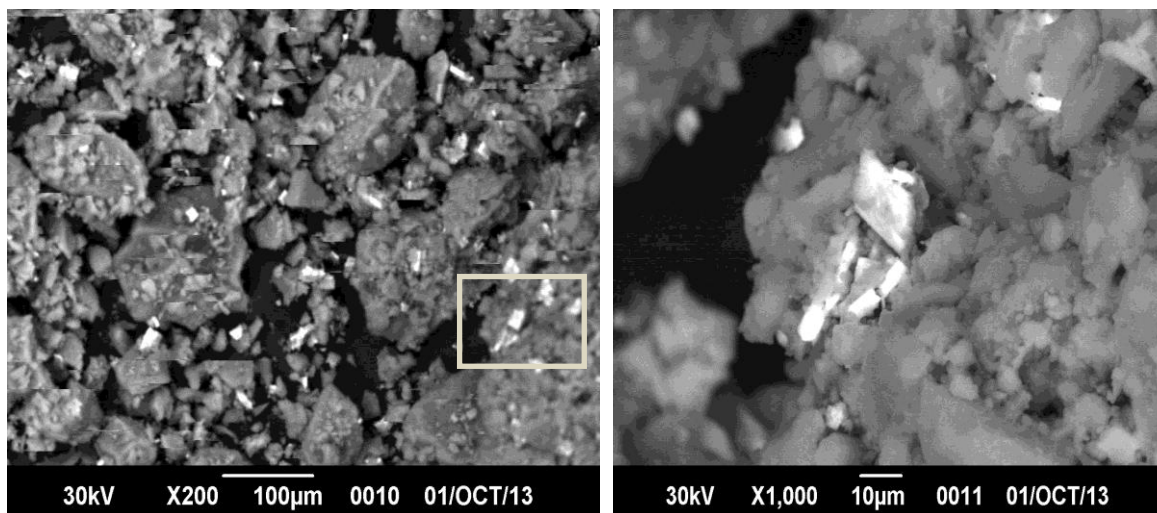


Figura N°19. Micrografía del sólido 1:3-NbMo-N a 100 μm y 10 μm .

De igual forma, la micrografía expuesta en la Tabla N°16 muestra a 50 μm puntos de análisis, que permitieron a través del EDX evidenciar las distintas composiciones másicas de los metales, que se pueden apreciar en esta tabla.

Tabla N°16. Distribución de los metales en el catalizador 1:3-NbMo-N.

Elemento	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4
O (K)	69,17	68,02	74,94	63,01
Al (K)	29,50	20,02	23,17	34,28
Nb (L)	0,33	0,25	0,55	0,99
Mo (L)	1,00	11,71	1,34	1,72

% p/p atómico.

Los valores de EDX del punto 1, representados en la micrografía de la Tabla N°16, refleja una relación másica 1:3, que al compararla con los difractogramas del sólido 1:3-NbMo-N corroboran la presencia de la especie reportada por Oyama, S. y col. 2000 $\text{NbMo}_3\text{N}_x\text{O}_y$.

Es importante destacar que a pesar de que existen zonas con relación másica 1:3 se puede observar con el análisis EDX que ciertas partes de la superficie de la muestra no cumplen con la relación másica deseada, lo que indica que existe una dispersión no homogénea de los metales en el sólido, como se aprecia en los puntos 2,3 y 4, donde este último tiene una relación másica de 0,021, por lo que se puede inferir que la fase que se logró formar fue la monometálica de molibdeno, coincidiendo con los resultados de difracción de rayos X, donde se determinó la presencia de especies tipo Mo_2N sobre la superficie de la alúmina.

Por otra parte, se puede evidenciar que la alúmina se encuentra en mayor proporción a los otros metales en el sólido, lo que indica que el Nb y Mo se encuentran soportados sobre la misma. Debido a esto, en el difractograma (Figura N°15) las señales características del soporte se encuentran solapando a las señales de las diversas especies que se pudieron haber formado.

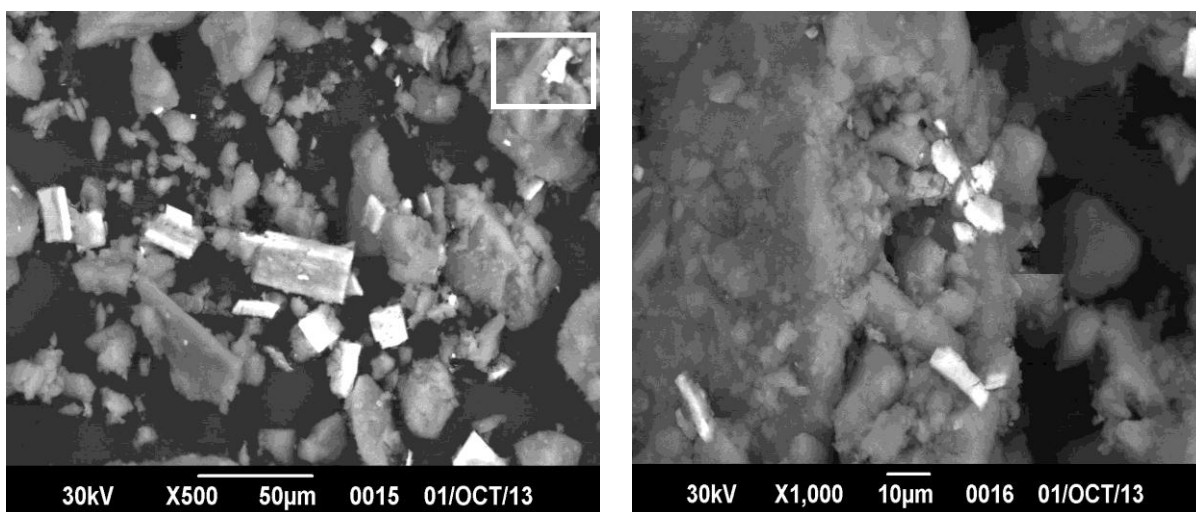
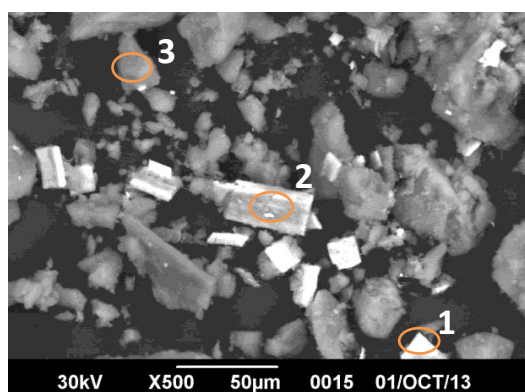


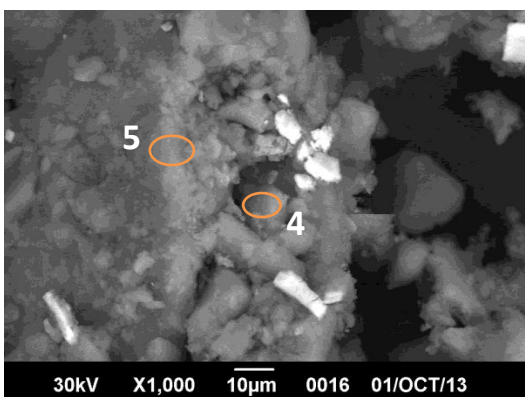
Figura N°20. Micrografía del sólido 1:3-NbMo-C a 50 μm y 10 μm .

En la Figura N°20 correspondiente al sólido 1:3-NbMo-C, se detallan estructuras cristalinas de diferentes tamaños, de igual forma se observan zonas amorfas de distintas dimensiones con pequeños túneles y partículas aglomeradas a su alrededor, como se muestra en la micrografía a 10 μm (ampliación x1000). Esto concuerda con el bajo valor obtenido de área específica, reportado en la Tabla N°17, ya que sugiere que a pesar que el área específica puede aumentar por la presencia de zonas amorfas esto se ve afectado por las zonas cristalinas que se formaron, debido a que ocasionada el efecto contrario, lo cual se presentó de igual forma en el sólido 1:3-NbMo-N.

A continuación en la Tabla N°17 y Tabla N°18 se especifican diversos puntos que fueron analizados por EDX, con el fin de conocer las composiciones másicas de los metales presentes en este sólido.

Tabla N°17. Distribución de los metales en el catalizador 1:3-NbMo-C.

Elemento	Punto 1	Punto 2	Punto 3
O (K)	74,39	76,60	66,83
Al (K)	15,21	16,65	31,17
Nb (L)	0,07	0,10	0,45
Mo (L)	10,33	6,66	1,55

Tabla N°18. Distribución de los metales en el catalizador 1:3-NbMo-C.

Elemento	Punto 4	Punto 5
O (K)	71,12	69,68
Al (K)	26,30	28,11
Nb (L)	0,62	0,85
Mo (L)	1,96	1,37

En el análisis EDX de esta muestra, se encontró una relación molar Nb-Mo muy por debajo de lo deseado en los puntos 1 y 2, lo cual puede ser un indicio de la formación de especies monometálicas de molibdeno.

La baja relación Nb-Mo así como el alto contenido de oxígeno en estos puntos, confirma la presencia del complejo oxídico de molibdeno (MoO_2) pudiéndose descartar la existencia del complejo NbO_2 el cual se había presumido que se encontraba presente (sección de análisis de difracción de rayos X), ya que su patrón de difracción tiene señales que coinciden con el del complejo oxídico de molibdeno.

En cuanto a los puntos 3 y 4, la relación másica revelada por el análisis de EDX fue la deseada, por lo que lo es factible lo presumido en el análisis del difractograma de esta muestra, es decir se puede estar en la presencia del carburo de niobio NbC y a su vez de especies carburadas como Mo₂C.

Por otra parte una relación superior a la esperado fue descrita en el punto 5, validándose la presencia de la especie NbMo_{1,6}-O-C reportada por Schwartz y Oyama (2000) ya que se determinó un alto contenido de oxígeno presente.

Se debe destacar, que el comportamiento que se tuvo en los puntos seleccionados, no puede generalizarse a toda la superficie del sólido ya que se puede cotejar que no existe una difusión homogénea de los metales en la muestra, como se mencionó en el sólido 1:3-NbMo-N.

IV.5.2. Catalizadores con proporción másica 2:3 de Nb-Mo soportados sobre γ - Al₂O₃.

En la Figura N°21, se exhibe la micrografía realizada del sólido 2:3-NbMo-N, asimismo posteriormente se presentan los resultados del análisis de EDX de diversos puntos seleccionados sobre la superficie de la muestra en la Tabla N°19.

En ésta se puede evidenciar la presencia de una gran numero de estructuras cristalinas de diversos tamaños y formas, presentando a su alrededor conglomerados de partículas amorfas, las cuales impiden definir sus caras y aristas. Debido a esto, el área específica obtenida para este sólido disminuye con respecto al de la alúmina, porque las diversas estructuras cristalinas existentes taponan las zonas amorfas que se pudieron haber formado.

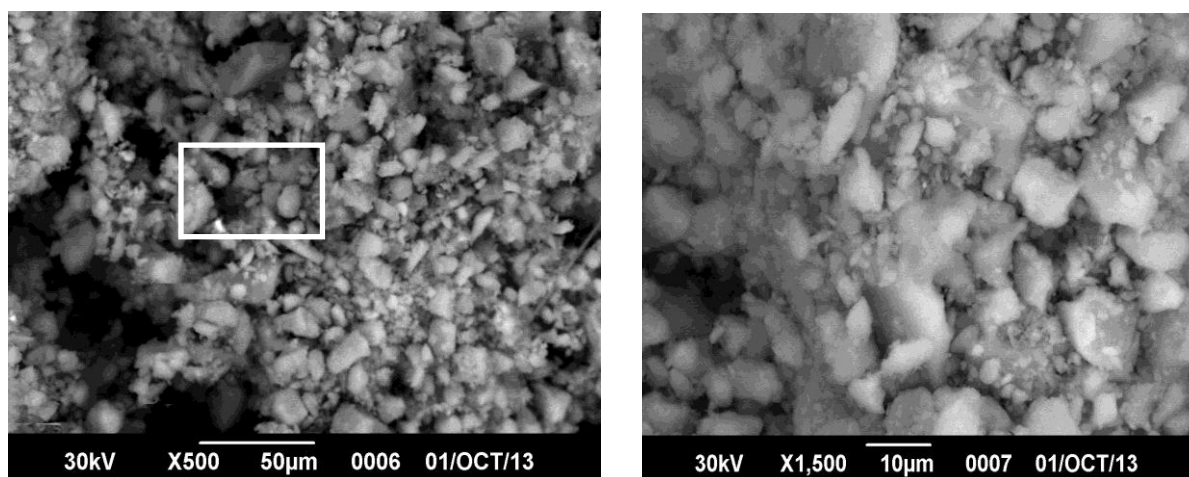


Figura N°21. Micrografía del sólido 2:3-NbMo-N a 50µm y 10µm.

Con el fin de conocer el comportamiento de la relación atómica entre Nb y Mo en distintos puntos de la superficie del sólido preparado se llevó a cabo el análisis de EDX, estos resultados son presentados en la Tabla N°19.

Tabla N°19. Distribución de los metales en el catalizador 2:3-NbMo-N.

Elemento	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4
O (K)	70,49	62,91	73,90	67,65
Al (K)	24,92	33,32	22,25	28,76
Nb (L)	1,14	0,93	1,70	1,25
Mo (L)	3,45	2,85	2,14	2,35

Se logra apreciar en la Tabla N°19, que en los puntos 1 y 2 no se cumple con la expectativa, ya que la relación Nb-Mo obtenidas son inferiores a la relación 2:3, por lo que se puede presumir que las especies formadas fueron del tipo monometálico MoN y/o Mo₂N corroborando la posible presencia de las señales de estas especies en el difractograma a pesar de encontrarse solapadas por el patrón de difracción de la alúmina, por otra parte el pequeño porcentaje

presente de niobio puede atribuirse a la existencia del complejo oxídico de Nb debido al alto contenido de oxígeno en los puntos seleccionados.

Para los puntos 3 y 4 se puede evidenciar un mayor porcentaje de niobio, en comparación a los dos puntos antes indicados, ya que la relación Nb-Mo es considerablemente mayor a la esperada, esto puede haber ocurrido por la formación de compuestos nitrurados bimetálicos lo cual concuerda con las posibles señales en el difractograma que podrían estar opacadas por las señales del soporte confirmando así la posible presencia de estos compuestos.

A continuación, se presentan la Figura N°22 que corresponde a la micrografía obtenida para el estudio del sólido 2:3-NbMo-C mediante la técnica de MEB.

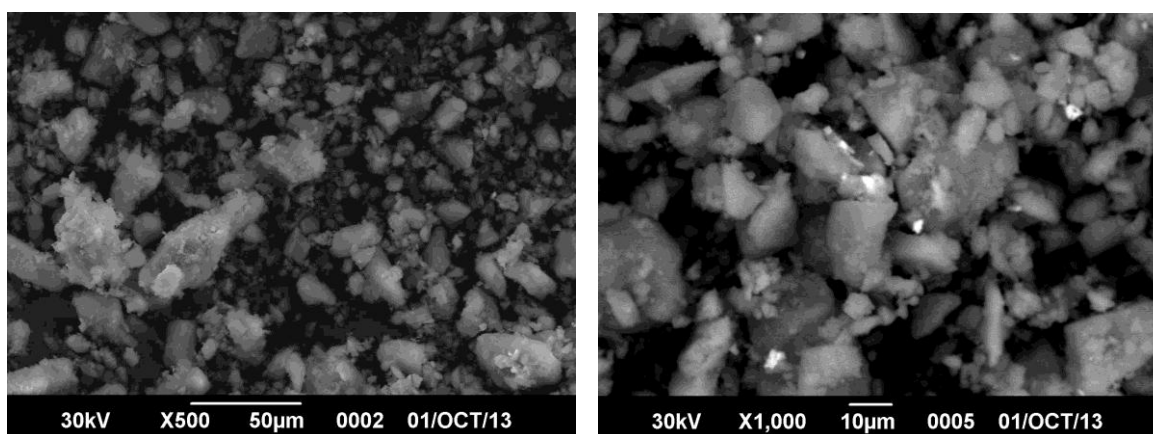


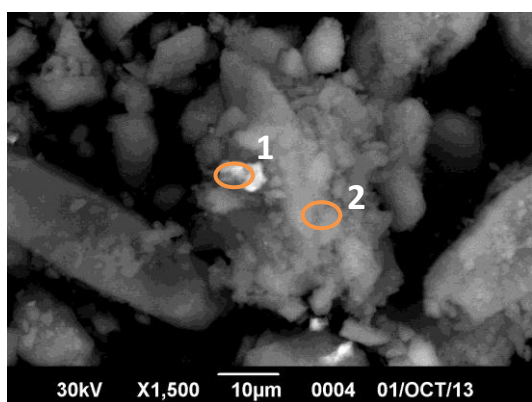
Figura N°22. Microscopia del sólido 2:3-NbMo-C a 50µm y 10µm.

Se puede observar que en el sólido 2:3-NbMo-C predominarían las estructuras cristalinas de diversos tamaños y formas sobre las zonas amorfas, a pesar de que estas últimas se encuentran formando pequeños grupos irregulares en torno a los cristales. Al igual que se ha expuesto en los sólidos anteriores, la disminución del área no fue tan significativa debido a la formación de zonas cristalinas, las cuales taponan los conductos que presenta la alúmina contrarrestando el efecto que genera la formación de estructuras amorfas que

proporcionan una mayor área por los poros que presenta, es por esto que la variación del área es no es significativa.

Además de analizar las diversas estructuras que conforman el sólido por la técnica de MEB se pudo conocer la composición másica y/o atómica superficial de diversos puntos sobre el sólido, lo cual permite tener una idea de las posibles especies que se forman en este y corroborarlo con la técnica de DRX, seguidamente se presenta la Tabla N°20.

Tabla N°20. Distribución de los metales en el catalizador 2:3-NbMo-C.



Elemento	Punto 1	Punto 2
O (K)	75,55	74,28
Al (K)	19,83	23,38
Nb (L)	0,58	0,92
Mo (L)	3,96	1,37

En la Tabla N°20 se observan los resultados obtenidos mediante la técnica EDX del sólido 2:3-NbMo-C, donde se puede cotejar que no existe una uniformidad en las partículas. Los porcentajes de los metales obtenidos evidencia que existe la formación de especies en la superficie, siendo estas muy pequeñas ocasionando que no puedan ser observadas mediante DRX.

IV.6. Análisis Químico Elemental (AQE) y Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).

Para complementar los análisis antes discutidos, fue útil determinar qué elementos estaban presentes en las muestras y en qué proporción. Es por ello que se empleó la técnica de análisis químico elemental, permitiendo precisar el

porcentaje de carbono, hidrogeno y nitrógeno. A su vez existen otras técnicas como ICP-OES, la cual permitió la cuantificación de metales presentes. En la Tabla N°21 se reportan los valores obtenidos por ambas técnicas, para así respaldar las hipótesis de las fases formadas según los análisis de DRX.

Tabla N°21. Porcentaje en peso de elementos presentes en los sólidos 2:3-NbMo-N y 1:3-NbMo-C.

Muestra	Porcentaje en peso en la muestra (%P/P)			
	Carbono	Nitrógeno	Niobio*	Molibdeno*
1:3-NbMo	1,503	1,191	0,10	5,26
2:3-NbMo	2,946	1,733	0,39	3,56
2:3-NbMo-C	0,893	0,040		
1:3-NbMo-N	0,052	1,037		
2:3-NbMo-N	0,066	1,494	3,43	9,66
1:3-NbMo-C	1,227	0,031	1,58	8,00

*VALORES OBTENIDOS POR ICP-OES

A partir de los resultados presentados en la Tabla N°21, se observa que los precursores 1:3-NbMo y 2:3-NbMo contienen un porcentaje relativamente bajo de carbono y nitrógeno, por lo que su uso como precursores de carburos y nitruros dependerá de la fuente externa de estos elementos (CH_4 y NH_3 , respectivamente),

Luego de las respectivas síntesis, las cantidades de C y N disminuyen con respecto a los precursores, principalmente por la eliminación de los grupos oxalatos y amino de estos, encontrándose que las cantidades obtenidas son las necesarias para la formación de las fases mostradas en el análisis de DRX. Esto se pone de manifiesto para los catalizadores 2:3-NbMo-N y 1:3NbMo-C para los cuales se determinaron por ICP las cantidades de Nb y Mo, y tomando en cuenta las fases carburadas o nitruradas antes mencionadas, los valores de C y N experimentales se encuentran muy cercanos a los valores teóricos, por lo se podría decir que la cantidad de estos elementos presentes es lo suficiente para la formación de fases bimetálicas como monometálicas.

Es importante destacar, que a pesar de que las proporciones de carbono son bajas, se da un proceso de carburación en el sólido 1:3-NbMo-C, debido a que este porcentaje supera el contenido de nitrógeno presente en la muestra. A su vez tomando en cuenta el análisis de DRX, las señales de difracción que sobresalen y difieren de la alúmina, en la Figura N°15, son las características a los complejos monometálicos de Nb y Mo ya que los valores de dichos metales, los cuales fueron obtenidos por ICP (Tabla N°21), permiten señalar la formación de las fases NbC y Mo₂C.

IV.7. Caracterización de la carga (VGO).

El hidrotratamiento (HDT) como se hizo mención anteriormente, es uno de los procesos más utilizados en la refinación para el mejoramiento de la calidad de los productos derivados del crudo. Mediante este proceso se reducen los contenidos de azufre y nitrógeno principalmente, pero también se hidrogenan moléculas aromáticas y olefinas.

Con el fin de evaluar el comportamiento de los sólidos preparados para la remoción de las impurezas anteriormente mencionadas, en esta investigación se trabajó con una carga real de gasóleo de vacío (VGO) proveniente del crudo Merey, el cual es un crudo pesado de 16 grados API, producto de un proceso de mezclas de crudos del oriente de Venezuela, cuyas características principales se pueden apreciar en la Tabla N°22. (Rodríguez, P. 2006).

Tabla N°22. Características del crudo Merey 16 mediante normas ASTM.

Crudo	Gravedad API	Cantidad de Azufre (ppm)	Cantidad de Nitrógeno (ppm)	Viscosidad Dinámica (cP)		
				40°C	50°C°	60°C
Merey	15,9	27100	3657	6610	2660	1316

En la Tabla N°23 se muestran los resultados del contenido de azufre y nitrógeno así como también la viscosidad y densidad de la carga de VGO

utilizada en la fase experimental, la cual fue proporcionada por el Instituto Tecnológico Venezolano del Petróleo (INTEVEP).

Tabla N°23. Características de la carga de VGO.

Carga	Cantidad de Azufre (ppm)	Cantidad de Nitrógeno (ppm)	Viscosidad (cSt)	Densidad (Kg/L)
			25°C	20°C
VGO	12339	1533	32,06	0,94

Al comparar la Tabla N°22 con la Tabla N°23 se observa una disminución en el contenido de los principales contaminantes como azufre y nitrógeno. Esto se debe a que el crudo sigue una línea de procesamiento en el cual se logra separar por medio de la destilación los compuestos más livianos de los pesados, lográndose retirar parte de los contaminantes antes mencionados. Las corrientes pesadas, a su vez son tratadas en la destilación al vacío ya que es una de las cargas que posee componentes contaminantes de mayor complejidad los cuales son más difíciles de remover, este es el caso del VGO.

IV.8. Actividad catalítica de los sólidos en reacciones de HDS, HDN y HYD de VGO.

Aunque la investigación mundial sobre los procesos catalíticos de hidrotratamiento es más que abundante, éstas se han basado principalmente en el estudio de la actividad catalítica de las reacciones de HDS, HDN y HYD de moléculas modelo. Estos avances no han sido suficientes para conocer el comportamiento de las fracciones pesadas debido a su complejidad, incitando a realizar investigaciones con cargas reales para así conseguir aportes significativos en este campo, como es el caso de este estudio.

Para conocer el comportamiento catalítico de los sólidos, se llevaron a cabo las reacciones de HDT en VGO, a una temperatura de 350°C y una presión de 70 atm. Al residuo de cada ensayo, se le realizó un análisis para determinar el

contenido de azufre y nitrógeno presentes (Tabla N°24), para así compararlas con los valores obtenidos en la caracterización del VGO, presentados en la Tabla N°23.

Tabla N°24. Contenido de azufre y nitrógeno en cada muestra.

Muestra	Concentración de azufre (ppm)	Concentración de nitrógeno (ppm)
1:3-NbMo-C	6805	466
1:3-NbMo-N	10851	1062
2:3-NbMo-C	13860	1176
2:3-NbMo-N	15345	1356
CoMo	7309	643

IV.8.1. Actividad catalítica de los sólidos con respecto a la reacción de HDS.

En la Figura N°23 se muestra la conversión global de los compuestos sulfurados del VGO por HDS, para el carburo y el nitruro de relación másica Nb-Mo 1:3 soportados en alúmina así como también para el catalizador comercial de Co-Mo.

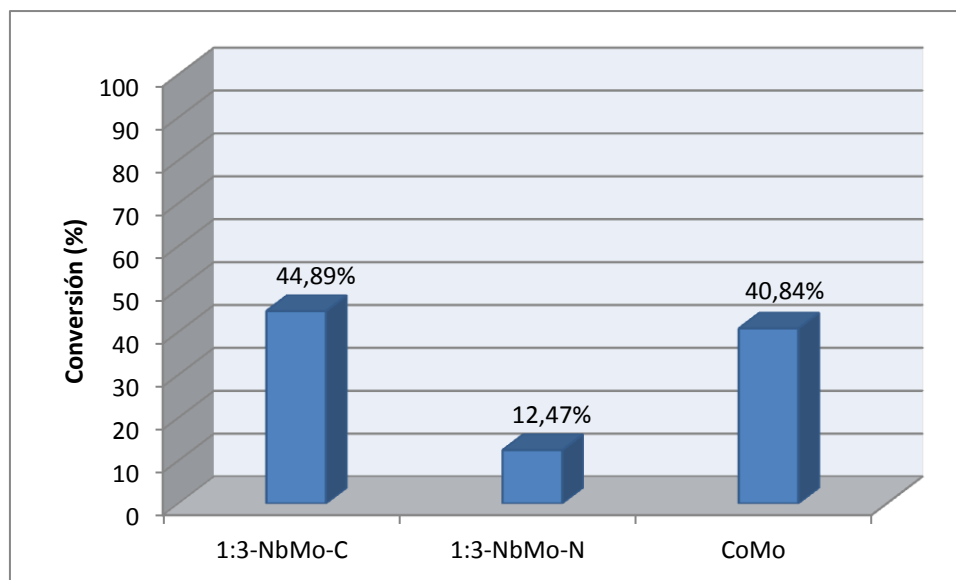


Figura N°23. Conversión global de los sólidos 1:3-NbMo-C, 1:3-NbMo-N y Co-Mo en la reacción de HDS.

Con base a los resultados obtenidos, se logra apreciar que el catalizador 1:3-NbMo-C alcanzó una conversión aproximada del 45%, esto se puede atribuir a la presencia de fases monometálicas de niobio (NbC) y molibdeno (Mo_2C), como se mencionó en el análisis de DRX, aportando este último una mayor actividad hacia las reacciones de HDS. Por otra parte el sólido 1:3-NbMo-N presentó una conversión global aproximada de 13%, la cual puede ser producto de la formación de la fase bimetálica y monometálica NbMoN y Mo_2N respectivamente, las cuales son fases menos activas que las reportadas en el carburo.

En ambos casos, la existencia de compuestos oxídicos limitó la conversión, debido a que éstos se caracterizan por tener una dificultad significativa en la etapa de presulfuración, lo que conlleva a que no se formen las fases activas.

Con respecto al catalizador comercial de Co-Mo de Chevron Tex, este exhibe una conversión de 41%, lo cual puede presumirse que ocurre debido a que este tipo de catalizador se utilizan con la finalidad de hidrotratar cargas de crudos convencionales, por lo que al estar en contacto con fracciones pesadas, en este caso VGO, se produce una desactivación del sólido como consecuencia del envenenamiento por el alto contenido de impurezas. Al compararlo con el sólido 1:3-NbMo-C se puede apreciar una variación mínima en cuanto a la conversión global, esto puede ser producto de la presencia de niobio en las fases formadas, tal como fue reportado por Yu, C. y col. (1998).

Con el propósito de conocer qué tipo de compuestos se transformaron durante la reacción, se llevó a cabo un análisis cromatográfico. En la Figura N°24 se exhibe el comportamiento de los distintos compuestos sulfurados, tanto en la muestra antes del tratamiento de sulfuración, al finalizar la reacción, como una mezcla patrón compuesta por 2-Metiltiofeno, 3-metiltiofeno, CS_2 , y 4,6-dimetildibenzotiofeno.

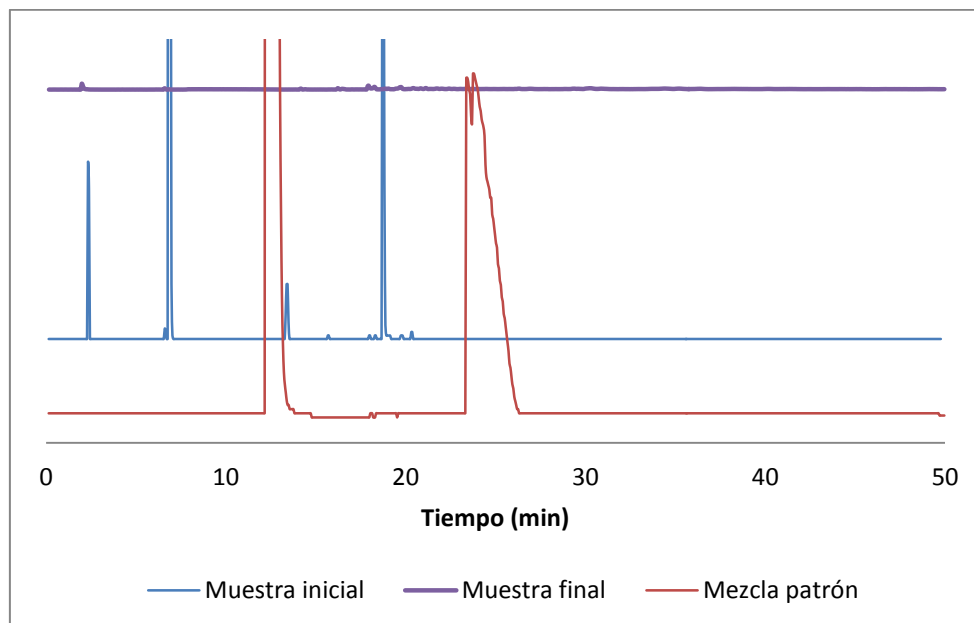


Figura N°24. Cromatograma de la solución patrón y de la muestras inicial y final en la reacción de HDS del catalizador 1:3-NbMo-C.

El cromatograma antes expuesto presenta únicamente los picos referentes a los compuestos sulfurados existentes en las muestras, donde se puede observar que el pico identificado para el CS_2 con un tiempo de retención de aproximadamente 7min tiene una gran intensidad en la muestra antes del tratamiento de sulfuración, esto se debe a que se adicionaron a la solución preparada aproximadamente 30000 ppm de CS_2 , por otra parte este pico desaparece al final de la reacción ya que este compuesto por ser muy volátil permanece en fase gaseosa junto con los productos obtenidos, además una cantidad de este compuesto permitió la activación del catalizador en la etapa de sulfuración. De la misma manera, se observan picos intermedios que pueden relacionarse a compuestos de la familia de los tiofenos, donde se presume que el catalizador logró transformarlos debido a que se constata una disminución de los distintos picos al final de la reacción.

Para el compuesto más complejo (4,6-dimetildibenzotiofeno) el cual fue objeto de estudio, se presume que tiene mayor afinidad con la columna y como

consecuencia tiene un tiempo de retención mayor a los 20min. Éste no se logra visualizar con facilidad en el cromatograma inicial por la intensidad de los primeros picos, pero al finalizar la reacción donde se debió haber retirado o transformado los compuestos más livianos por lo cual tienen una menor intensidad permiten observar los picos característicos de los compuesto más pesados, estos es probable que mantengan casi invariable su intensidad por la dificultad de su remoción.

Por otra parte el carburo 2:3-NbMo-C y el nitruro 2:3-NbMo-N al finalizar la reacción obtuvieron una mayor composición de azufre (Tabla N°24) el cual se pudo provocar por efecto de la adición de CS₂, ya que se sospecha que no se llevó a cabo apropiadamente la activación de las fases de los sólidos trayendo como consecuencia una mayor concentración de azufre y generando así poco actividad catalítica, impidiendo la remoción del heteroátomo. A su vez al verificar el análisis de DRX del catalizador 2:3-NbMo-C, no se logró identificar ninguna fase lo que pudo inducir al sólido a tener una baja conversión.

IV.8.2. Actividad catalítica de los sólidos con respecto a la reacción de HDN.

Las conversiones globales de los compuestos nitrogenados en la reacción de HDN para los sólidos preparados y el catalizador comercial, se presentan en la Figura N° 25.

Se puede apreciar en la Figura N°25 que la conversión de HDN en la totalidad de los sólidos es variable, siendo los sólidos 2:3-NbMo-C y 2:3-NbMo-N los que reportaron una menor conversión. Esto puede deberse a que las fases formadas en estos sólidos tienen una capacidad desnitrogenante moderada, sin embargo al comparar los catalizadores antes mencionados con los resultados de HDS, éstos presentan una mejor actividad catalítica en las reacciones de HDN ya que a pesar de tener bajas conversiones, se puede decir que se logró eliminar parte de los compuestos nitrogenados presentes en la carga.

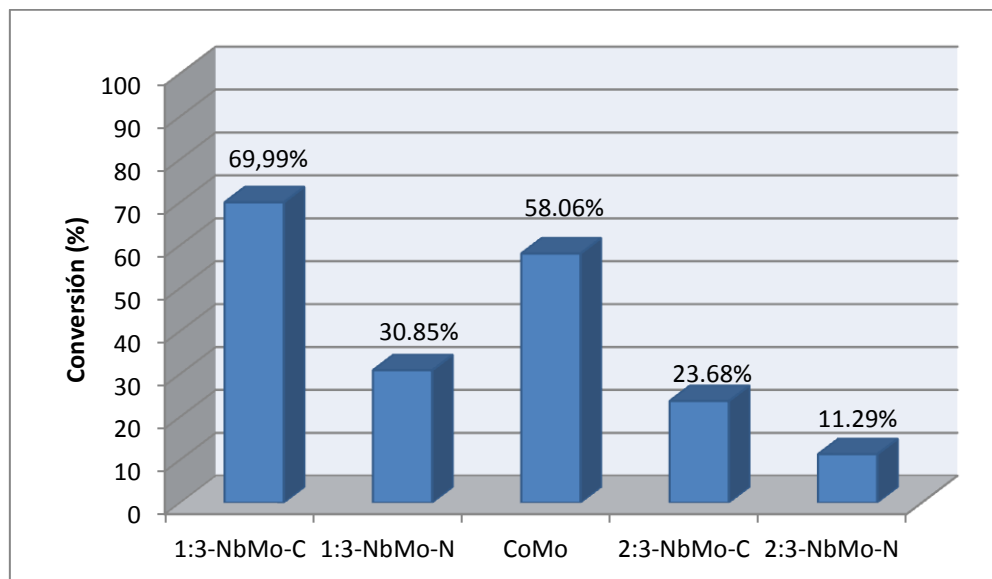


Figura N°25. Conversión global de los sólidos sintetizados y del comercial en la reacción de HDN.

El catalizador 1:3-NbMo-C en particular tuvo una alta conversión, siendo esta de 70% aproximadamente, el cual superó en un 12% al catalizador comercial Co-Mo de Chevron Tex. Esto puede atribuirse a la presencia del niobio como promotor efectivo en el catalizador ya que aporta función hidrogenante al Mo, superior al que portaría el Co en el catalizador de CoMo. Es importante recordar que el mecanismo de reacción de HDN procede vía hidrogenación directa de las insaturaciones de los compuestos nitrogenados, seguido del rompimiento del enlace C-N y la consecuente eliminación de este como NH_3 .

En general las conversiones globales para la reacción de HDN son superiores a las obtenidas en HDS, indicando así que tanto los sólidos preparados como el catalizador comercial tienen una mejor actividad catalítica en este tipo de reacciones debido a que es probable que los compuestos nitrogenados no sean tan complejos como los compuestos sulfurados característicos de las fracciones pesadas. Adicional a esto, es posible que al estar en presencia de sólidos con mezclas de fases, se encuentren sobre la superficie del soporte centros activos con función tanto hidrogenante como hidrogenolizante o en su defecto sitios con

la suficiente fuerza para hidrogenar las insaturaciones de los compuestos sulfurados y la posterior eliminación del átomo de S.

IV.8.3. Actividad catalítica de los sólidos con respecto a la reacción de HYD.

Para la evaluación de la actividad catalítica de los sólidos en las reacciones de HYD, se llevó a cabo el estudio cromatográfico de diferentes muestras. Una de ellas compuesta por 3% de CS₂, y 10% de VGO en heptano, siendo esta la muestra inicial, asimismo se hizo el análisis para una mezcla patrón compuesta por heptano, naftaleno, hexano, benceno, tolueno y ciclohexano, y por último se estudiaron los diferentes residuos de las experiencias, todo esto con la finalidad de comparar la variación de los picos característicos de los hidrocarburos, lo cual hace referencia a las transformaciones en los compuestos por la hidrogenación durante el tiempo de reacción.

En la Figura N°26 que se presenta a continuación se muestra el cromatograma de la mezcla patrón, éste se utilizó para una identificación inicial de compuestos presentes en el VGO.

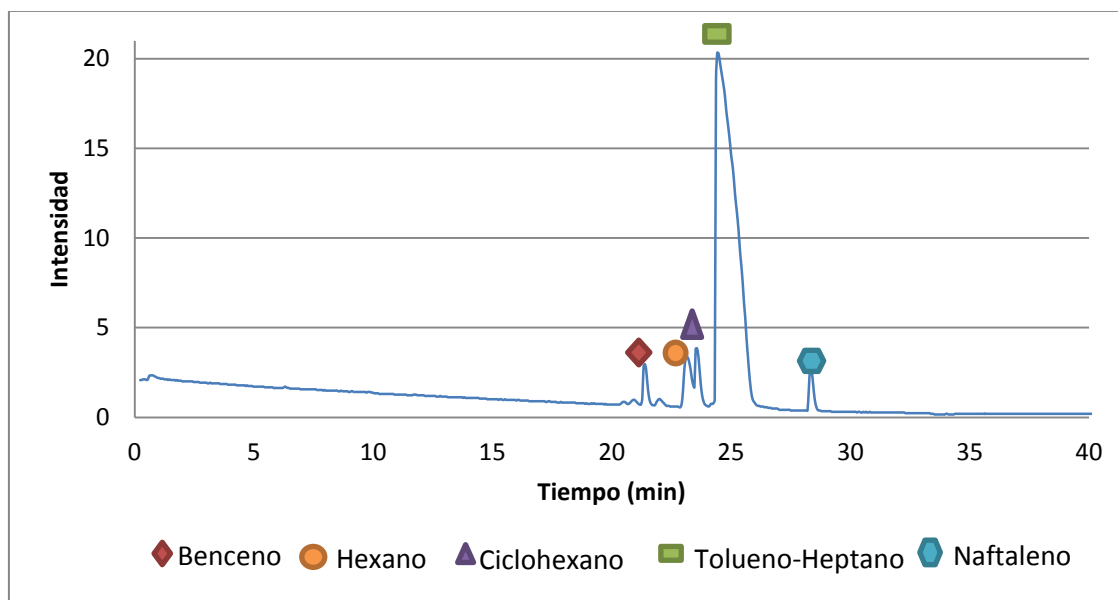


Figura N°26. Cromatograma de la mezcla patrón.

En la Figura N°27 se expone la diferencia existente entre la muestra inicial y el residuo para el catalizador 1:3-NbMo-C, en donde se puede apreciar para ambos cromatogramas la presencia de una señal intensa aproximadamente a 13,89 min asignada al heptano, el cual se utilizó como solvente y por esto no permite la apreciación de los otros picos asignables a diferentes compuestos. Sin embargo, al procesar el cromatograma utilizando el programa del equipo y teniendo como base en señales con tiempos de retención superiores al del heptano, las cuales pudiesen ser asignadas a compuestos de altos pesos moleculares y similares al naftaleno (Ver Figura 26).

Este análisis se realizó para el catalizador 1:3-NbMo-C cuyas conversiones fueron de HDN (69,99%) y HDS (48,44%), esto permite corroborar el planteamiento establecido anteriormente para la reacción de HYD, pudiendo entonces estar en presencia de una diversidad de sitios sobre el soporte con funciones hidrogenantes y/o hidrogenolizantes.

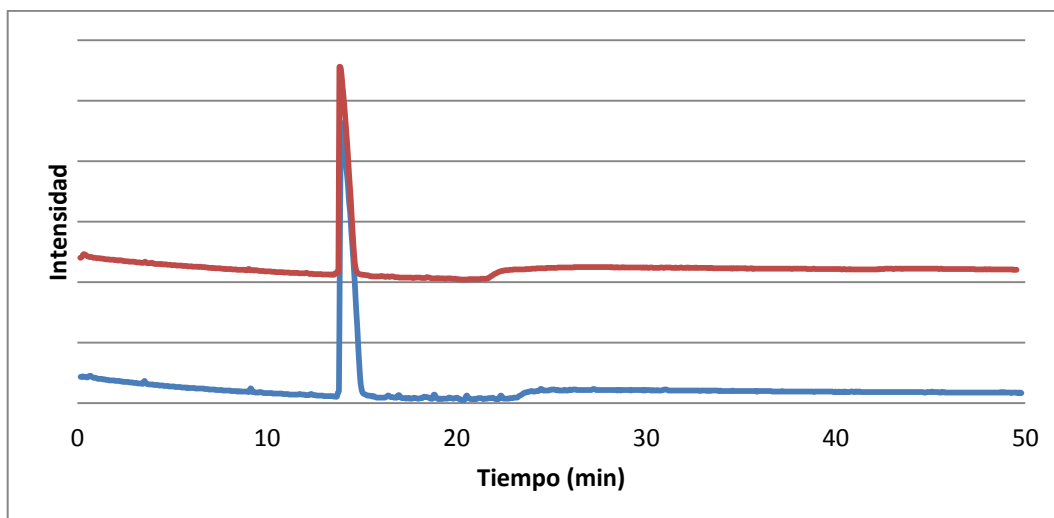


Figura N°27. Cromatograma del sólido 1:3-NbMo-C.

CAPITULO V.

CONCLUSIONES.

A partir de los resultados obtenidos en esta investigación se pudo establecer las siguientes conclusiones.

- Por el método de Reacción a Temperatura Programada, se obtuvieron utilizando CH_4/H_2 una mezcla fases carburadas, y oxicarbурadas y para el NH_3 como gas de síntesis las fases nitruradas y oxinitruradas de Nb, Mo y NbMo que se encontraban altamente dispersas en la superficie de la alúmina y con heterogeneidad de morfologías y relaciones metálicas.
- El gasóleo proveniente del craqueo térmico de los residuos atmosférico y de vacío, presenta una gran cantidad de contaminantes en su estructura, y por su naturaleza requiere de condiciones más severas de operación que las cargas vírgenes con temperaturas de ebullición similar, para las reacciones de HDT.
- Los sólidos con relación 1:3 en Nb:Mo mostraron altas conversiones para las reacciones de HDS, HDN y HYD de gasóleo de vacío indicándonos que se estarían formando diferentes sitios activos tipo hidrogenantes y/o hidrogenolizantes.
- El sólido 1:3NbMo-C mostró la mayor conversión en las reacciones de HDS (48,44%), HDN (69,99%) y HYD (~50%) del VGO en comparación con el catalizador comercial de CoMo, indicando que las distintas fases formadas en este catalizador tienen un mayor efecto hidrogenante que el sólido comercial, el cual es utilizado generalmente para reacciones de HDS de cargas convencionales.

CAPÍTULO VI.

RECOMENDACIONES.

Con la finalidad de mejorar futuras investigaciones sobre los nitruros y carburos de metales de transición se realizan las siguientes recomendaciones con el fin de optimizar este proceso. (A continuación se plantean las siguientes recomendaciones para así lograr ampliar el campo de investigación de los carburos y nitruros de NbMo en cargas reales.)

- Con el fin de determinar la conversión con respecto al tiempo es recomendable tomar varias muestras líquidas de volumen determinado cada cierto tiempo durante el transcurso de la reacción.
- Hacer un estudio a diferentes temperaturas en la reacciones de hidrotratamiento en VGO con el fin de hacer un estudio catalítico más detallado y de esta manera determinar el efecto producido por esta variable en el proceso.
- Realizar el análisis SARA (Saturados, aromáticos, Resinas y Asfaltenos), a las cargas y los productos, de manera de determinar la selectividad del catalizador.
- Realizar la caracterización de los sólidos utilizados en las diferentes reacciones, para así conocer la composición de azufre presente y de esta forma conocer el efecto de la etapa de presulfuración.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Afanasiev. P (2005). Structure and Properties of the $\text{Mo}_3\text{Nb}_2\text{O}_{14}$ Oxide. *J. Phys. Chem. B*, 109, 18293–18300.
- Analuisa, M.P. (2009). *Síntesis, Caracterización y Evaluación de la Actividad Catalítica de Carburos y Nitruros de Niobio-Molibdeno Soportados en Alúmina y Sílica en la Reacción de Hidrodesulfuración*. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Brnicevic, N. y Djordjevic C. (1976). *J. Less-Common Met.*, 45, 45-52.
- Caballero, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea* [Libro en línea]. Bogotá: Unibiblos. Disponible: <http://books.google.co.ve> [Consulta: 2013, abril 20].
- Callister, W. (1998). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. U.S.A.: Reverté.
- Crabtree, R.H. y Peris, E. (1997). *Química Organometálica de los Metales*. Universitat Jaume I.
- Fahim, M.A., Al-Sahhaf, T.A. y Elkilani, A.S. (2010). *Fundamentals of Petroleum Refining* (1ra. Ed.). Amsterdam: Elsevier Science.
- Gaborit, V., Allali, N., Danot, M., Geantet, C., Cattenot, M., Breysse, M. y F. Diehl (2003). Hydrotreating properties of mixed $\text{Nb}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ alumina supported catalysts. *Catal. Today*, 78, 499–505.
- Galesic N., Brnicevic N., Matkovic B., Hecerg M., Zelenko B. y Sljukic M. (1977). *J. Less-Common Met.*, 51, 259-270.
- García, E. y col. (2009). *Síntesis de Catalizadores a Base de Nitruros y Carburos de Nb y Mo para la Hidrodesulfuración de Tiofeno*. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Gary, J.H. y Handwerk G. (2001). *Petroleum Refining* (4ta. Ed). New York, U.S.A.: Mercel Dekker, Inc.

- Gonzalez, D. (2009). *Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser Evaluados en la Hidrodesulfuración de Tiofeno*. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Izquierdo, J.F. y col. (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas*. Barcelona, España: Edicions de la Universitat de Barcelona.
- Jones, D. y Pujado, P.(2006). *Handbook of Petroleum Processing*. U.S.A: Springer.
- Kodama Shun, Ichikuni N obuyuki, Bando K yoko, 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.
- Lumbreras, J.A. y col. (2008). Sintesis y Caracterización de Nitruros y Carburos de Vanadio. *Revista Internacional de Contaminación ambiental*, 24(1), 13-19.
- Marafi, M. (2010). *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts*. Great Britain. Elsevier.
- Meyers, R. (2003). *Handbook of Petroleum Refining Processes* (3ra. Ed). McGraw-Hill.
- Nag, N. K. (1984). On the mechanism of the hydrogenation reactions occurring under hydroprocessing conditions *Applied Catalysis*. 10(1), 53-62.
- Niemantsverdriet, J. (1993). *Spectroscopy in catalysis*. New York: Weinheim.
- Oyama, S.T. (1996). *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides* (1ra. Ed.). Virginia, U.S.A.: Chapman & Hall.
- Pereira, A (2001). *Estudio de Sulfuros de Niobio Soportados para la Hidordesulfuración del Tiofeno*. Trabajo Especial de Grado, Universidad Simón Bolívar-IVIC, Caracas.
- Peltier, S y Duval, C. (1947). *Anal. Chim. Acta*, 1,345.

- Ramanathan, S. y Oyama, S. Ted (1995). New catalysts for hydroprocessing: Transition metal carbides and nitrides. *J. Phys. Chem.*, 99, 16365-16372.
- Rodríguez, P. (2006). *Petróleo en Venezuela ayer, hoy y mañana*. Caracas, Venezuela: CEC, SA.
- S/A. (S/F). Disponible: <http://www.pdvsa.com/> [Consulta 2013, Abril 27]
- S/A. (S/F). *El petroleo Crudo*. [Libro en Línea]. Disponible: <http://mediateca.rimed.cu/media/document/2428.pdf> [Consulta 2013, Mayo 6].
- S/A. (2006). La importancia del petróleo pesado. *Oilfield Review*, 18 (3), 38-59.
- S/A. (S/F). *Principios generales de la Microscopía Electrónica de Barrido*. Disponible:[http://www.icmm.csic.es/divulgacion/posters/TECMicroscopia %20Electronica%20de%20Barrido.pdf](http://www.icmm.csic.es/divulgacion/posters/TECMicroscopia%20Electronica%20de%20Barrido.pdf) [Consulta 2013, octubre 1].
- S/A. (S/F). El papel de los combustibles con bajo azufre. Disponible: <http://www.unep.org/transport/pcf/PDF/sulphurreportspanish.pdf> [Consulta 2013, mayo 25].
- Schwartz, Viviane y Oyama, S. (2000). Supported bimetallic Nb-Mo Carbide: Synthesis, Characterization, and Reactivity. *J. Phys. Chem.*, 104, 8800-8806.
- Skoog, D. y West D. (1980). *Principles of instrumental analysis*. (2da Ed.) Philadelphia: Saunders college.
- Speight, J. (2007). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (4ta. Ed.). U.S.A.: Taylor and Francis Group, L.L.C.
- Speight, J. y Ozum, B. (2002). *Petroleum Refining Processes*. New York: U.S.A.: Marcel Dekker, Inc.
- Topsoe, H., Clausen, B. S. y Massoth, F.E. (1996). *Hydrotreating Catalysis*. Berlin, Alemania: Springer.

- Uchytíl, J., Jakubicková, E., Krauss, M. (1980). *Journal of Catalysis*, 64, 143.
- Wauquier, J.P. (2004). *El Refino del Petróleo*. Madrid, España: Díaz de Santo.
- Yu, C., Ramanathan, S. y Oyama, T. (1998). New catalysts for hydroprocessing: bimetallic oxynitrides $M_I-M_{II}-O-N$ ($M_I, M_{II} = Mo, W, V, Nb, Cr, Mn, \text{ and } Co$): Part I. Synthesis and Characterization. *J. Catal.*, 173, 1-9.

ANEXO A: Equipos empleados.**Figura N°29.** Reactor de Cuarzo**Figura N°30.** Horno Tubular THERMOLYNE TUBE FURNANCE 21100.



Figura N°31. Equipo de Análisis Termogravimétrico marca DUPONT 951.



Figura N°32. Equipo de Área Específica marca QUANTASORB.



Figura N°33. Difractómetro marca Siemens D-5005.

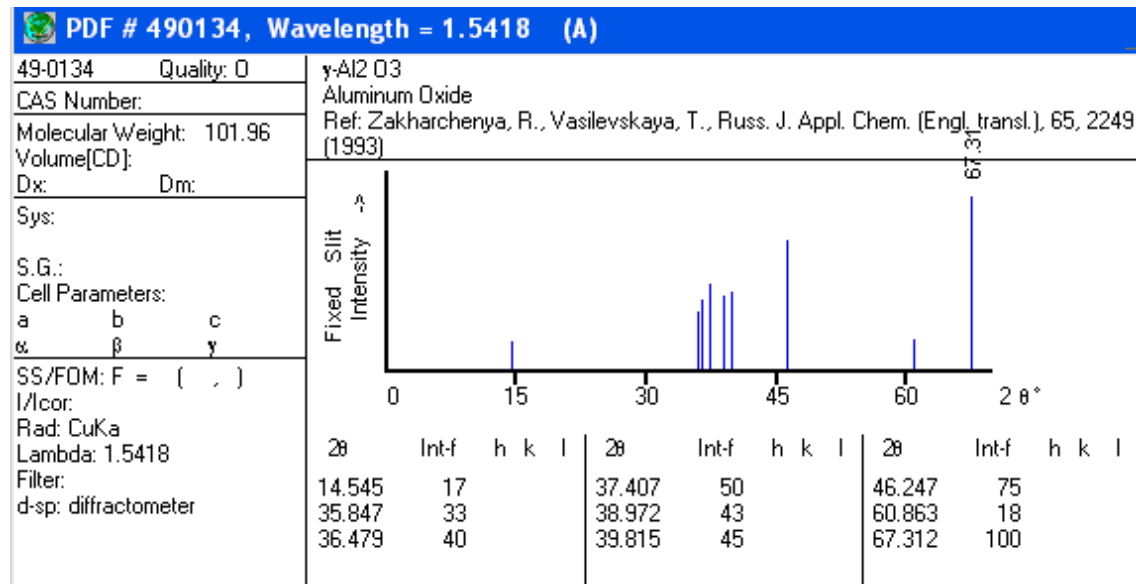
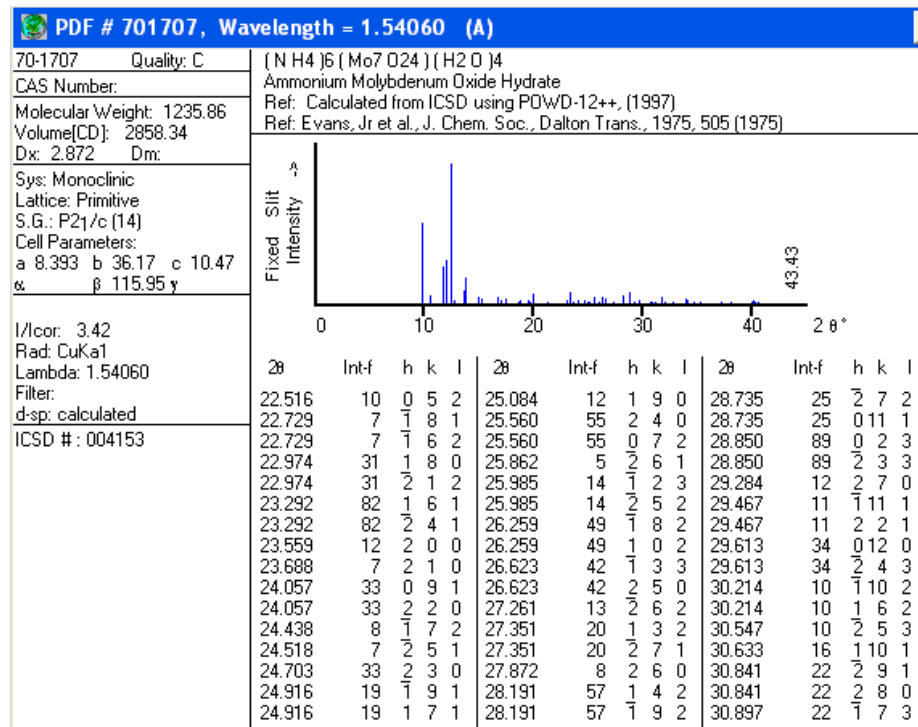


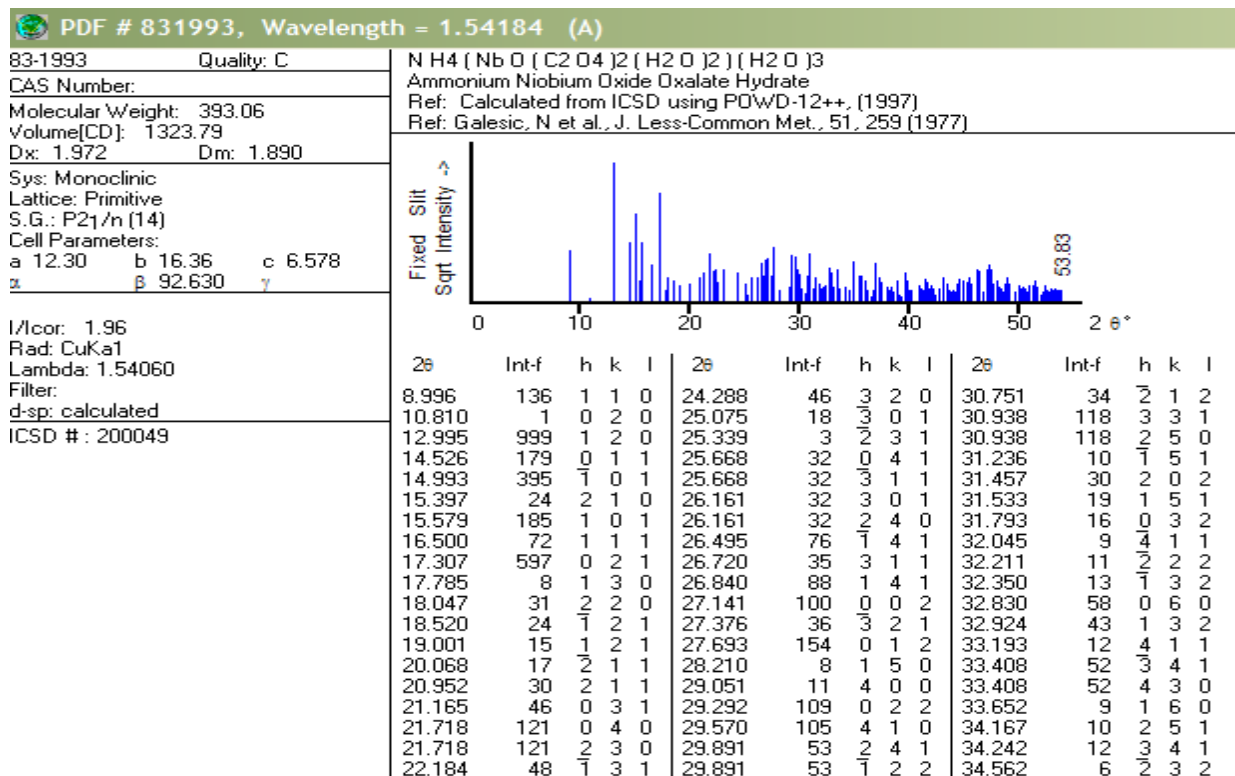
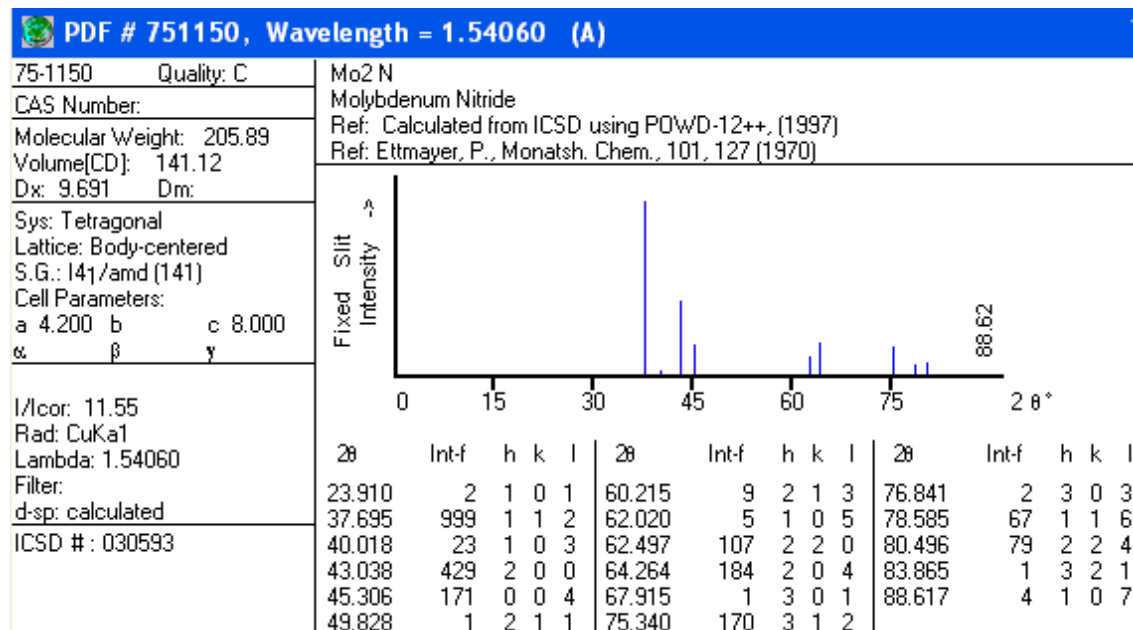
Figura N°34. Reactor marca PARR



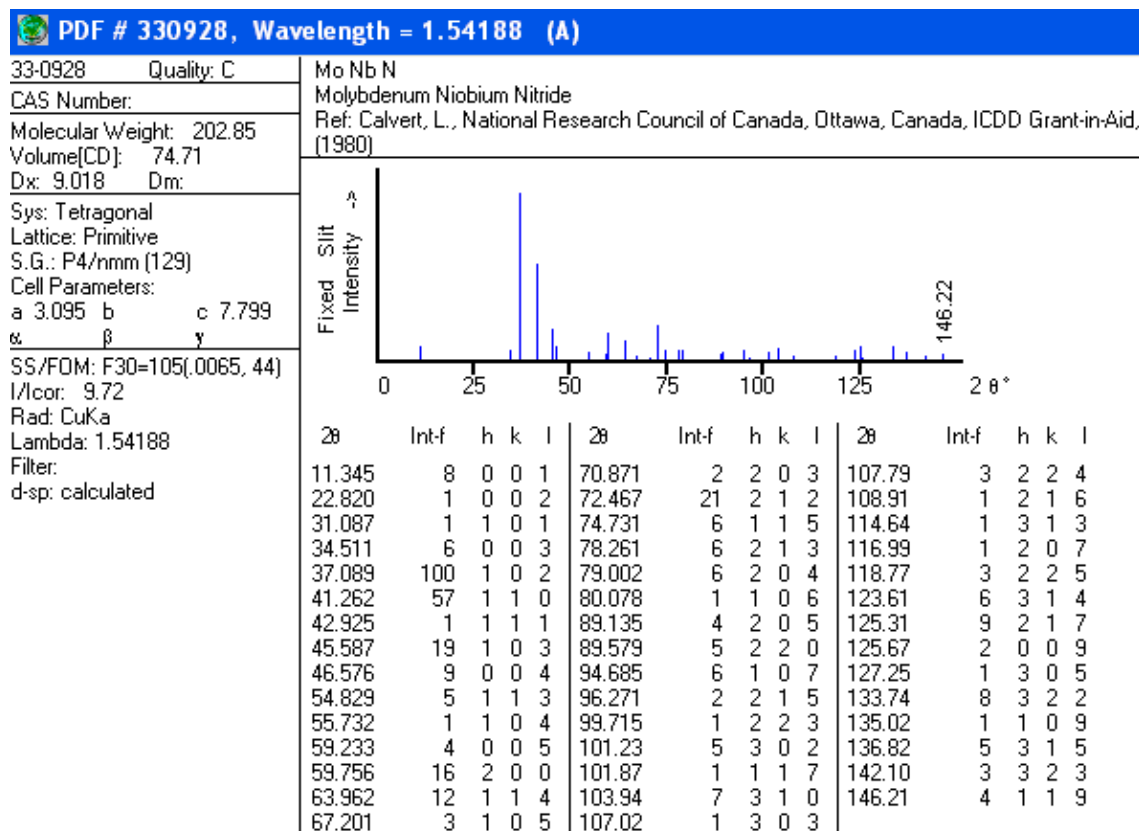
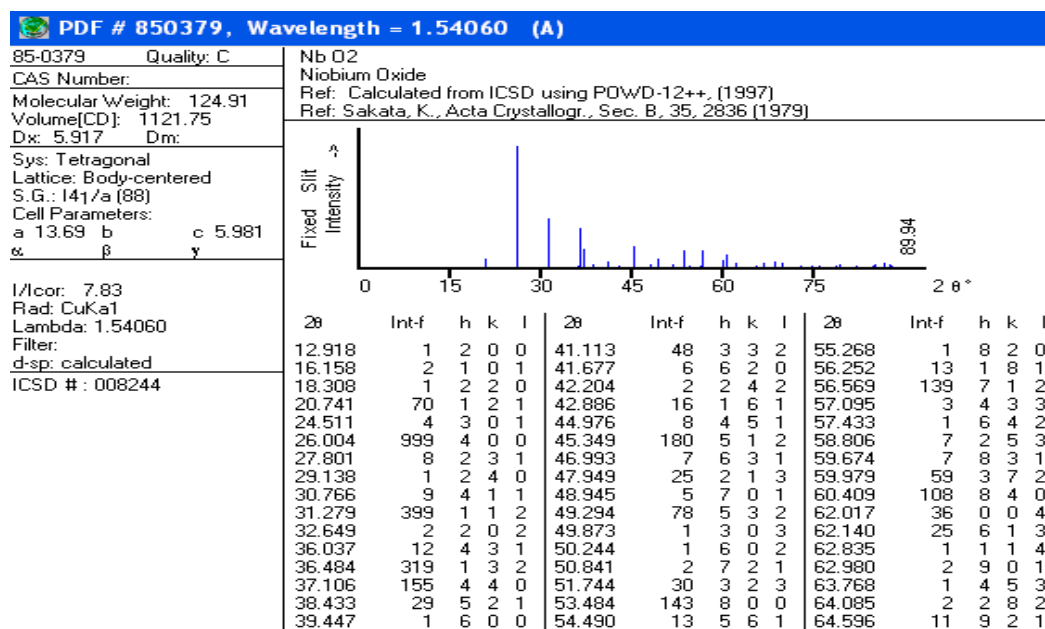
Figura N°35. Equipo de cromatografía marca PERKIN ELMER.

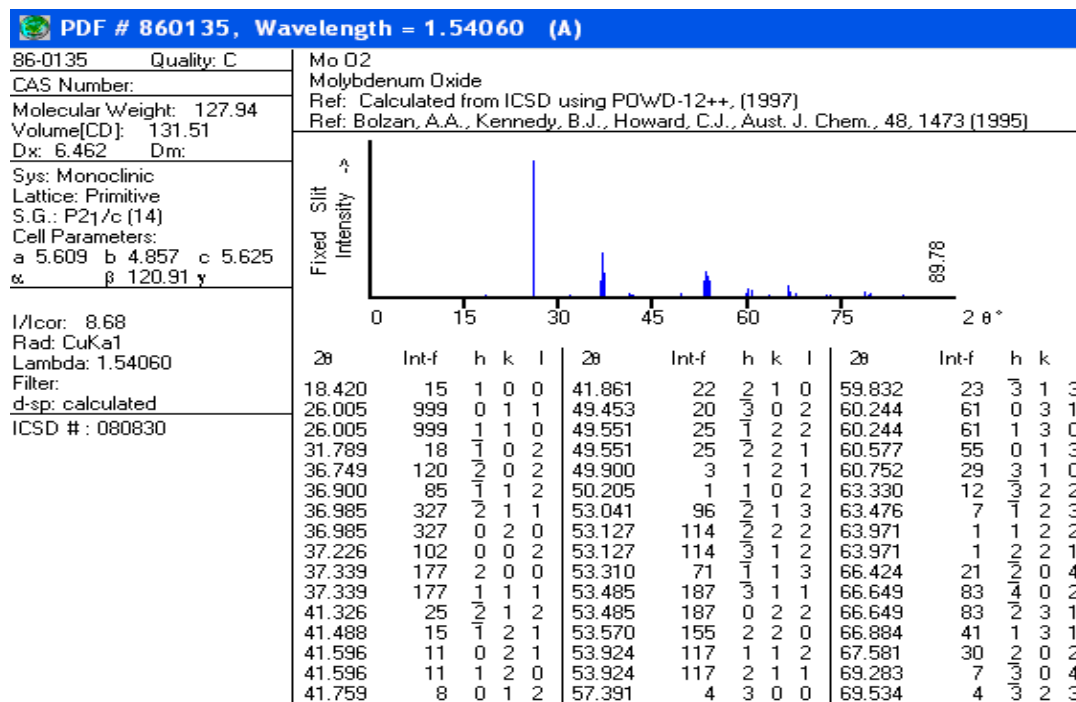
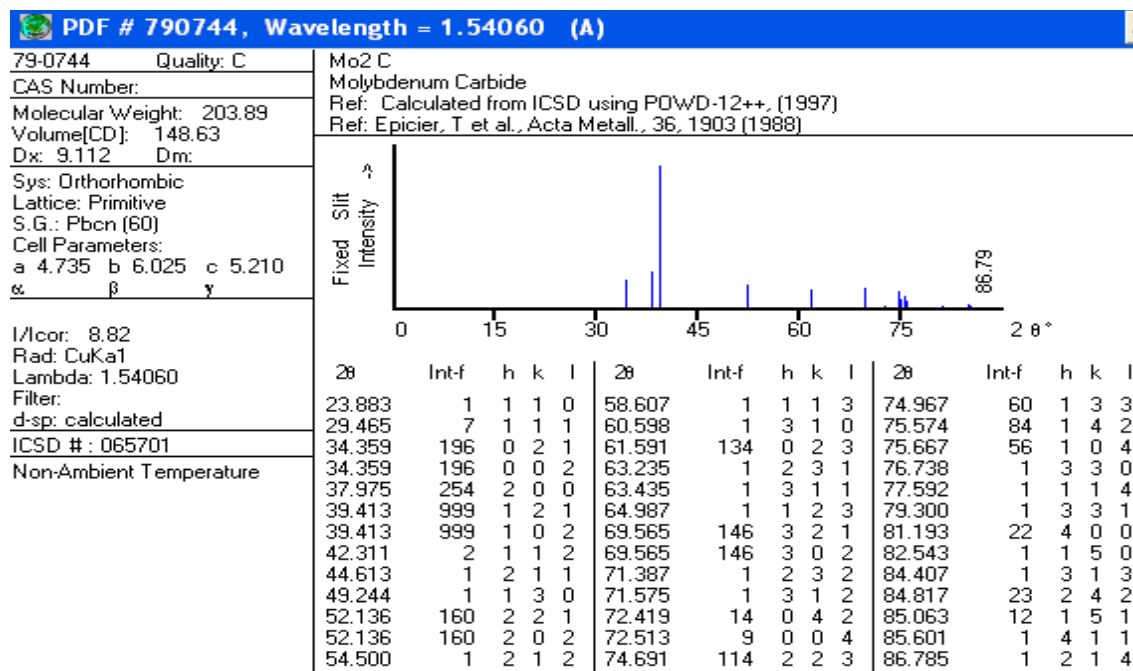
ANEXOS B: Patrones de DRX

1-. PDF# 49-0134. γ - Al_2O_3 .2-. PDF# 70-1707. $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})(\text{H}_2\text{O})_4$.

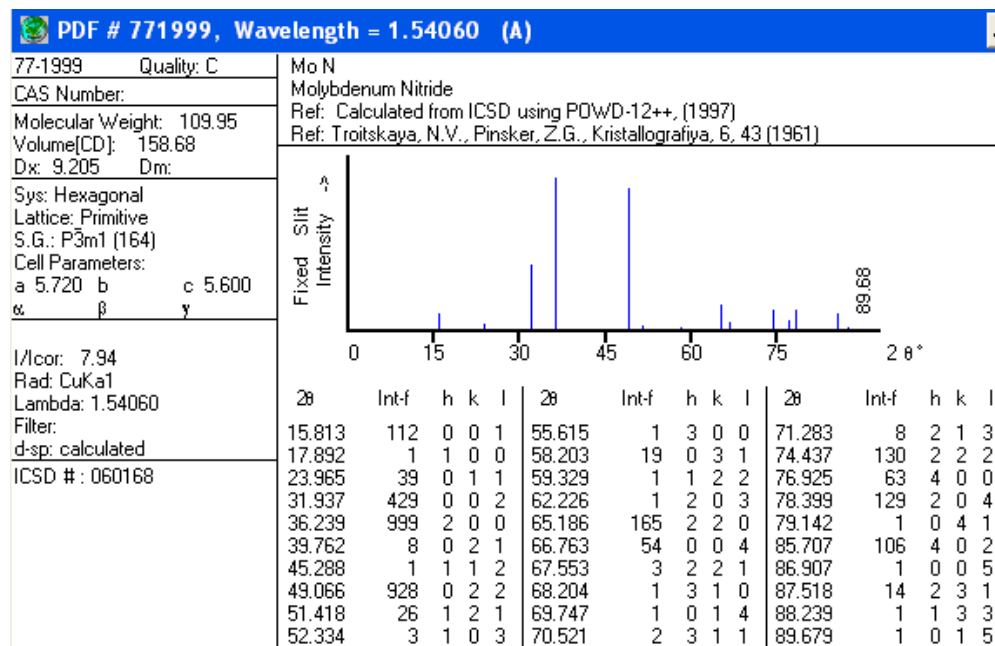
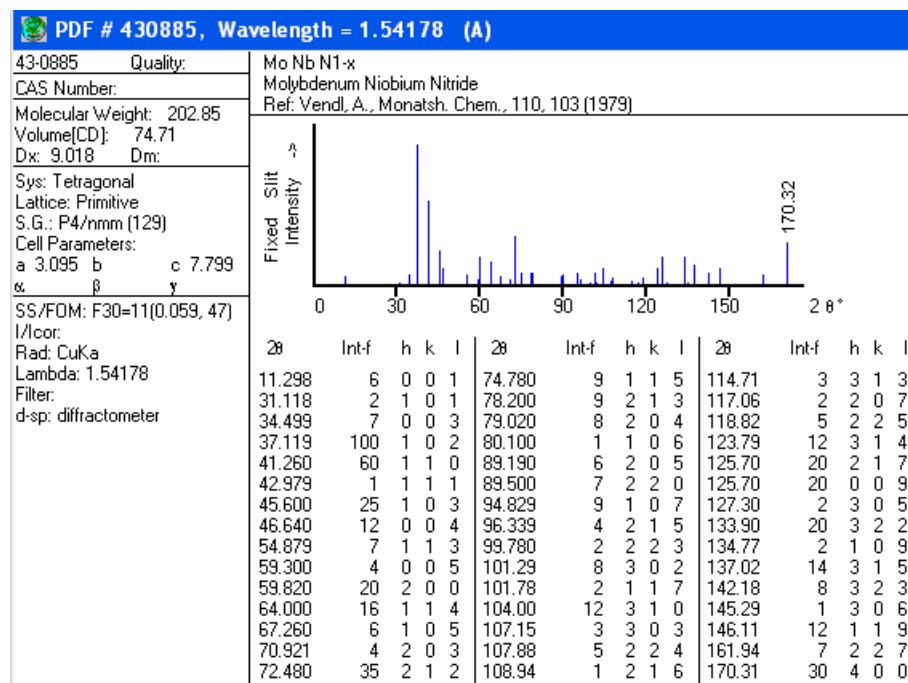
3-. PDF# 83-1993. $\text{NH}_4(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 4-. PDF# 75-1150. Mo_2N 

5-. PDF# 33-098. NbMoN.

6-. PDF# 85-0379. NbO₂.

6-. PDF# 86-0135. MoO₂.7-. PDF# 79-0744. Mo₂C.

8-. PDF # 77-1999. MoN.

9-. PDF# 43-0885. NbMoN_{1-x}.

10-. PDF3 77-0988. Nb₂C.