

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE CATALIZADORES SOPORTADOS A BASE DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO Y MOLIBDENO, EN LOS PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por las Brs. Monedero G. María C.,
Pérez L. María J.,
Para optar por el Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE CATALIZADORES SOPORTADOS A BASE DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO Y MOLIBDENO, EN LOS PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO

TUTOR: Dra. Carolina Pfaff H.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por las Brs. Monedero G. María C.,
Pérez L. María J.,
Para optar por el Título
de Ingeniero Químico

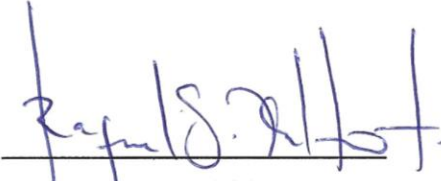
Caracas, 2013

Caracas, Agosto 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 las bachilleres María Cristina Alicia Monedero García y María José Pérez Lara, titulado:

"ESTUDIO DE CATALIZADORES SOPORTADOS A BASE DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO Y MOLIBDENO, EN LOS PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO"

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**


Dra.: Raquel del Toro
Jurado
Profa.: Adriana García
Jurado

Profa.: Carolina Pfaff
Tutor Académico

DEDICATORIA

A mi familia, por tanto amor.

María José

DEDICATORIA

A mis papas, mi tía y mi abuela, y a Dani.

María Cristina

AGRADECIMIENTOS

Gracias Dios por darme la vida y por permitir que pueda compartir con mi familia y amigos estos momentos tan especiales, que quedarán en mi recuerdo por siempre.

Agradezco a la maravillosa e ilustre Universidad Central de Venezuela, por haber sido mi casa durante todos estos años de estudio. De igual manera a la Facultad de Ingeniería y a la Escuela de Ingeniería Química y a sus profesores, por las valiosas enseñanzas. Agradezco a los profesores Nelson Milano y Jorge Retamozo del núcleo Cagua.

Agradezco a mi tutora la profesora Carolina Pfaff, por permitirnos compartir esta experiencia con ella y por toda la ayuda y apoyo prestada en este TEG. Así mismo, agradezco al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, al Centro de Química y al Laboratorio de Físicoquímica de las Superficies, sin dejar de mencionar a Yraida Díaz, Douglas González, Raquel del Toro, Eleinne Soverino y demás personas que allí laboran, por todo su apoyo y colaboración.

A mis padres: Alida, María Teresa y Alejandro, no tengo con qué agradecerles todo lo que han hecho por mí, por todo su amor incondicional y su apoyo. Agradezco a mis tíos que siempre han estado al pendiente de mí durante todos estos años. Especialmente agradezco a mi hermano Alejandro quien es mi alegría. Los amo.

Agradezco a mi amiga y compañera: María Cristina, por soportarme todo este tiempo y ser un gran apoyo durante la carrera y durante el TEG. De igual manera agradezco a mis amigos y compañeros: Fernando, Manuel, Johana, Yvette, Tycho; a mis amigos de SEIQ: Dona, Lessa, Betty, Edgardo, Saul, Varelón. Doy las gracias a mis amigos y hermanos del núcleo: Neyda, Hector, Cropper, Joan, Enier, Dubraska,

Darvin, quienes me motivaron y me ayudaron a seguir en la carrera. A Daniel Matas por toda su ayuda y apoyo.

Quiero agradecer muy especialmente a la familia Antelo-Montes por abrirme las puertas de su casa en momentos difíciles y ser mi segunda familia en todos estos años de estudio.

No tengo palabras para expresar tanta gratitud, Dios los bendiga.

María José.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecerle a la Universidad Central de Venezuela por permitirme formarme entre sus salones y jardines, es la experiencia más grande que puede aspirar un estudiante.

A mi papá, por todo el apoyo y cariño que pudo darme, a mi mamá, por siempre estar presente, dándome ánimo y fuerzas, a mi tía y a mi abuela, por haberme amparado y por todo el respaldo que me dieron, a mi novio y mejor amigo, quien me acompañó durante toda mi carrera y a la familia Matas, por haberme recibido en su casa como una más de su familia, le agradezco a todos por todo el apoyo y paciencia que me tuvieron en este proceso y la ayuda incondicional en todo momento.

A la profesora Pfaff, por habernos ayudado y guiado durante el tiempo que duró esta tesis.

A las personas del IVIC, por el apoyo brindado y por los espacios prestados para poder llevar a cabo este trabajo.

A todos los grandes profesores que tuve a lo largo de mis estudios en la facultad, que ayudaron y dieron consejos en cada paso de la carrera.

A mi compañera de tesis, María José, por el apoyo, paciencia y confianza que me tuvo durante toda la tesis, y la carrera.

A mis amigos, que me acompañaron en el tiempo que estuve en la UCV, y que siempre estuvieron ahí en las buenas y en las malas.

María Cristina

Monedero G., María Cristina

Pérez L., María José

**ESTUDIO DE CATALIZADORES SOPORTADOS A BASE DE CARBUROS Y NITRUROS
DE NIOBIO Y MOLIBDENO, EN LOS PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO**

**Tutor Académico: Prof.: Carolina Pfaff. Tesis, Caracas, UCV. Facultad de
Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Año 2013, 74pp.**

Palabras Claves: carburos, nitruros, hidrodesulfuración (HDS),
hidrodesnitrogenación (HDN), hidrogenación (HYD).

Resumen. Se prepararon carburos y nitruros de Nb-Mo, a partir de sus sales precursoras y HMTA como ligando, soportados en alúmina o sílica, con porcentaje de 3, 4 y 6% de Nb y 12% de Mo, mediante el método RTP, con un flujo de 100mL/min de amoníaco para los nitruros, y 100mL/min de una mezcla de metano e hidrógeno en una relación másica 1:4. Se caracterizaron los sólidos obtenidos mediante técnicas analíticas como: Difracción de Rayos X (DRX), Área Superficial (BET), Análisis Químico Elemental (AQE) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Identificándose la formación de una mezcla de fases de bimetálicas y monometálicas de carburos o nitruros de Nb-Mo con alta dispersión en los soportes. Los sólidos sintetizados se evaluaron en las reacciones de hidrodesulfuración, hidenitrogenación e hidrogenación; de lo cual se obtuvo que los catalizadores bimetálicos de Nb-Mo presentan mayor conversión hacia la reacción de HDS de tiofeno en comparación con las reacciones de HYD de tolueno y HDN de piridina, presentando una mayor selectividad hacia la ruta de la hidrogenólisis del enlace C-S.

ÍNDICE	Pág.
ÍNDICE DE TABLAS	xii
LISTADO DE ABREVIATURAS.....	xiv
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
CAPÍTULO II. OBJETIVOS.....	5
General	5
Específicos	5
CAPÍTULO III. MARCO REFERENCIAL	6
Generalidades del hidrotratamiento (HDT)	6
Hidrodesulfuración (HDS).....	7
Hidrodesnitrogenación (HDN)	9
Hidrogenación (HYD)	10
Carburos y nitruros de metales de transición	11
Métodos de preparación de carburos y nitruros de metales de transición	12
Caracterización de los precursores y catalizadores	12
Espectroscopía Infrarroja (IR):	12
Difracción de Rayos X (DRX):	13
Análisis Químico Elemental (AQE)	13
Área Superficial Específica (AS).....	14
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB/EDX)	14
Antecedentes.....	15

CAPITULO IV. METODOLOGÍA	19
Síntesis de los complejos precursores soportados	19
Preparación de los precursores soportados	19
Síntesis de los carburos y nitruros.....	20
Síntesis de los óxidos.....	22
Caracterización fisicoquímica de los sólidos	22
Microscopía electrónica de barrido:.....	23
Medición de la actividad catalítica	24
CAPÍTULO V. ANALISIS Y DISCUCIÓN DE RESULTADOS.....	27
Caracterización fisicoquímica de los precursores.	28
Caracterización fisicoquímica de los nitruros.....	32
Caracterización fisicoquímica de los carburos.	34
Caracterización fisicoquímica de los óxidos	37
Área Superficial Específica (BET)	40
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB-EDX).....	42
Evaluación de la Actividad Catalítica	45
CONCLUSIONES	49
RECOMENDACIONES	50
REFERENCIAS BIBLOGRÁFICAS	51
APÉNDICE	55

ÍNDICE DETABLAS

Tabla N°1. Condiciones para la medición de la actividad catalítica.	26
Tabla N° 2.: Simbología para identificar los sólidos.....	27
Tabla N° 3.: Análisis químico elemental de los complejos precursores.	31
Tabla N° 5.: Análisis químico elemental de los carburos.....	37
Tabla N°4.: Análisis químico elemental de los nitruros.	34
Tabla N° 6.: Análisis químico elemental de los óxidos.	39
Tabla N° 7. Área Específica de los catalizadores.....	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1: Mecanismo de reacción de la HDS de tiofeno.....	8
Figura N° 2: Mecanismo de reacción de HDN de la piridina.....	9
Figura N° 3: Mecanismo de reacción de la HYN de tolueno.....	10
Figura N° 4: Estructuras de nitruros y carburos de distintos metales de transición..	11
Figura N° 5: Esquema de la síntesis de los sólidos.....	22
Figura N° 6: Esquema del equipo de pre-sulfuración.	25
Figura N° 7: Esquema del equipo de reacción.	26
Figura N° 8: Difractogramas de los complejos precursores soportados en sílica.	28
Figura N° 9: Espectro infrarrojo de los complejos precursores.....	30
Figura N° 10: Difractogramas de los nitruros soportados en sílica.	32
Figura N° 11: Difractogramas de los nitruros soportados en alúmina.	33
Figura N° 12: Difractogramas de los carburos soportados en sílica.	35
Figura N° 13: Difractogramas de los carburos soportados en alúmina.....	36
Figura N° 14: Difractogramas de los óxidos soportados en sílica.....	37
Figura N° 15: Difractogramas de los óxidos soportados en alúmina.	39
Figura N° 16: MEB del sólido N-3NM-A.	42
Figura N° 17: MEB del sólido C-3NM-A.....	43
Figura N° 18: MEB del sólido O-3NM-A.	44
Figura N° 19: Actividad catalítica en HDS de tiofeno de los sólidos bimetálicos.	45
Figura N° 20: Actividad Catalítica en HDS de tiofeno de los nitruros.	46
Figura N° 21: Actividad catalítica en HYD de tiofeno de los sólidos bimetálicos.	47
Figura N° 22: Actividad catalítica en HYD de tiofeno de los nitruros.	48

LISTADO DE ABREVIATURAS

AQE	Análisis Químico Elemental
AS	Área superficial
DRX	Difracción de Rayos X
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDY	Hidrogenación
HT	Hidrotratamiento
HMTA	Hexametilentetramina
MEB/EDX	Microscopia electrónica de barrido
RTP	Reacción a temperatura programada

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha generado una conciencia ambientalista, de la cual ha emergido una nueva generación de científicos y tecnólogos que enfatizan la necesidad de un cambio tecnológico en referencia a la decisión de los modelos de crecimiento de los países en vías de desarrollo, intentando con esto disminuir las emisiones de contaminantes por el uso indiscriminado de combustibles fósiles, los cuales afectan el medio ambiente y son los causantes, en gran parte, de los cambios climáticos recientes. Por tal motivo, se ha desarrollado el mejoramiento en el proceso de hidrotratamiento para procesar el crudo, el mismo está conformado por una serie de reacciones, como la hidrodesnitrogenación, hidrodesulfuración, hidrogenación, entre otras; que permiten eliminar los contaminantes, como el azufre, el nitrógeno, oxígeno y metales que forman compuestos orgánicos y/o organometálicos contenidos en el crudo.

Dichas reacciones son llevadas a cabo en presencia de catalizadores, que permiten modificar la velocidad de reacción, sin afectar el equilibrio termodinámico. Por tanto, se han realizado grandes avances en las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y/o selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se impondrán a los combustibles en cuanto al contenido máximo permisible de compuestos contaminantes. En este sentido, se ha investigado acerca los carburos y nitruros de metales de transición los cuales tienen buenas propiedades para las ya mencionadas reacciones (Chirinos *et al.* 2005), debido a que, son catalíticamente activos para muchas reacciones de transferencia de hidrógeno, ya que los mismos se comportan como los metales de los grupos 8, 9 y 10 de la tabla periódica para la mayoría de las reacciones (Ramanathan *et al.* 1996), poseen propiedades hidrogenantes similares a las de los metales nobles y, presentan tolerancia al azufre cuando son usados frente a corrientes con alto contenido de este contaminante.

En la literatura se reporta un importante volumen de investigaciones relacionadas con la preparación y caracterización de las propiedades físicas y químicas de los carburos y nitruros (Oyama, 1996; O'Brien *et al.* 1996) relacionadas con la estabilidad superficial en diversas condiciones de reacción en procesos industriales.

Es por lo antes mencionado, que el presente trabajo propone el estudio de catalizadores a base de carburos y nitruros, de niobio y molibdeno, soportados en alúmina y sílica, que serán caracterizados por diferentes técnicas fisicoquímicas, y evaluados en las reacciones de hidrosulfuración, hidrosnitrogenación e hidrogenación.

CAPÍTULO I**PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Por años la principal fuente de energía que ha utilizado el hombre es el petróleo, y también es utilizado como materia prima en numerosos procesos de producción química. Cabe destacar, que al aumentar la población, aumenta la demanda de energía, así como también la de estos productos químicos. Los productos derivados de la combustión de esta materia prima, particularmente las fracciones residuales de refinación y de crudos pesados y extrapesados, han provocado grandes daños al ambiente, entre los que destacan: reducción de la capa de ozono y lluvias ácidas.

Por tanto se busca que, mejorando la tecnología con la que se refina petróleo, se disminuya la emisión de compuestos como el azufre, nitrógeno y metales en forma de compuestos orgánicos; causantes del daño al ambiente. Además de ello se busca la mejora de productos finales, para tal fin, se realiza el proceso de hidrotratamiento, que incluyen las reacciones de: hidrodeshidrosulfuración, hidrodeshidronitrógeno, hidrodeshidrometalización, hidrodeshidroxigenación, entre otros.

Con el objetivo que dichas reacciones sean lo más efectivas al momento de retirar los compuestos contaminantes y se hagan en menos tiempo posible, se han realizado una gran cantidad de estudios experimentales en cuanto al comportamiento de catalizadores. Actualmente, en la industria venezolana se utilizan mayormente catalizadores sulfurados, pero dichos catalizadores no son suficientemente eficientes al momento de tratar el crudo pesado y extrapesado, es por tal motivo que se hace necesario el estudio de otras alternativas como: catalizadores a base de nitruros y carburos de niobio y molibdeno, los cuales son resistente a altas temperaturas.

Debido a la reciente explotación de coltan, en Venezuela, el cual es una mezcla de los minerales columbita (una mena de niobio) y tantalita (una mena de tantalio), la producción de dichos catalizadores y su posible factibilidad en los distintos procesos que se llevarán a cabo en esta investigación, hacen sumamente atractiva la producción de dichos catalizadores, ya que en la actualidad, gran parte de los catalizadores utilizados en la industria, son importados. Por tanto, al poder sintetizar catalizadores eficientes para ser usados en la industria venezolana, se lograría una disminución en los costos de producción, además de generación de empleos a nivel nacional.

Es por esto, que la manufactura de estos catalizadores a nivel nacional, basados en materia prima abundante en el país, es una fuerte alternativa para el procesamiento de combustibles con menos contaminantes, para así cumplir con las especificaciones necesarias para los productos obtenidos en las refinerías, y disminuir el impacto ambiental que causan las impurezas presentes en el producto final.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

General

Estudiar catalizadores a base de carburos y nitruros de niobio y molibdeno, soportados en sílica y alúmina, en los procesos de hidrotratamiento.

Específicos

1. Sintetizar y caracterizar precursores soportados de Nb y Mo a partir de sus sales correspondientes y hexametilentetramina (HMTA).
2. Sintetizar y caracterizar los carburos y nitruros de diferentes relaciones atómicas, de Nb-Mo soportados en alúmina y sílica mediante el método de Reacción a Temperatura Programada utilizando como gases NH_3 y una mezcla CH_4/H_2 .
3. Evaluar los catalizadores en la hidrogenación de tolueno, hidrodesulfuración de tiofeno e hidrodesnitrogenación de piridina.
4. Comparar las propiedades catalíticas de los sólidos para cada uno de los procesos estudiados.

CAPÍTULO III

MARCO REFERENCIAL

Generalidades del hidrotratamiento (HDT)

El crudo pesado es rico en nitrógeno (N), azufre (S) y metales con cargas pesadas, que no pueden ser procesadas en la refinería clásica, por lo que se requiere que sean tratados previamente para disminuir el contenido de estos elementos, ya que su presencia, provoca un envenenamiento de los catalizadores ácidos y metálicos de reformación, hidro craqueo y/o craqueo. Además, éstos compuestos son tóxicos, cancerígenos, y su combustión genera NO_x y SO_x perjudiciales para el medio ambiente.

El agotamiento de crudos livianos ha obligado a la utilización de estos crudos pesados, con contenidos elevados de estos elementos, sin embargo, las regulaciones ambientales más severas, han puesto en manifiesto la necesidad de desarrollar una tecnología apropiada en los procesos de hidrotratamiento, que permita producir el combustible del futuro a partir de petróleo pesado.

El hidrotratamiento es una operación de transformación catalítica, en la cual los cortes de petróleo son tratados a presiones de hidrógeno elevada y temperaturas altas (hasta 320 atm. y 430°C), proceso que permite hidrogenar las insaturaciones (dobles enlaces y anillos aromáticos) y eliminar las impurezas como S, N, O y metales (V y Ni) (Palacios, 2002). Este proceso se utiliza en las diferentes etapas del esquema de reformación para el tratamiento de cargas. Bajo el término genérico de hidrotratamiento son agrupados los diferentes procesos catalíticos, que según el objetivo principal de la operación, se clasifican en: hidrodeshidratación (HDS),

hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesmetalización (HDM), hidrogenación de aromáticos (HYD) e hidroconversión (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003).

En otras palabras, consiste en la remoción de los heteroátomos presentes en las diferentes cargas, sin alterar el peso molecular promedio de la mezcla, dando como resultado diferentes reacciones que pueden ocurrir simultáneamente al eliminar cada uno de los elementos indeseados presentes en la carga (Furimsky, 2003).

Hidrodesulfuración (HDS)

Es la tecnología fisicoquímica que se lleva a cabo en la refinación del petróleo, donde el principal propósito consiste en remover los heteroátomos de azufre contenidos en las fracciones de crudo. Con la finalidad de obtener combustibles ecológicos de mayor calidad evitando así la emisión de compuestos azufrados a la atmósfera y por tanto la contaminación ambiental.

El nivel de desulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno) y del diseño del proceso (Shafi, 2000). Por lo general, el proceso es llevado a cabo a temperaturas entre 290°C y 450°C, bajo presiones que varían entre 1MPa y 20,7MPa, con el empleo de catalizadores de gran superficie de contacto (200-300m²/g), (Speight, 2002).

En lo que respecta al tipo de compuestos, los alifáticos y no heterocíclicos (tioles, sulfuros y disulfuros) son altamente reactivos, no presentan resistencia a la HDS y pueden ser removidos completamente de las fracciones de petróleo sin mucha dificultad (Babich, 2003). Mientras, los compuestos aromáticos y poliaromáticos que incluyen: tiofeno, benzotiofenos y dibenzotiofenos, presentan una baja reactividad y

son difíciles de remover, esta tendencia aumenta si la molécula contiene grupos alquilo (Houalla, 1980).

En la literatura se han sugerido diversos caminos de reacción para algunos de los compuestos sulfurados, involucrados en el hidrotratamiento, en la Figura N° 1, se muestra el mecanismo de reacción para la HDS de tiofeno propuesto por Topsoe y colaboradores (1996), el cual se lleva a cabo a través de dos reacciones en paralelo: la primera es la ruta de la desulfuración directa que se basa en la ruptura directa de los enlaces C-S por parte del hidrógeno, para obtener como producto principal el 1,3 butadieno (Lipsch *et al.*, 1969). Y la segunda ruta es la de hidrogenación del anillo con posterior desulfuración, basada en la adsorción del hidrógeno por parte del átomo de azufre para formar H_2S (Gates *et al.*, 1979).

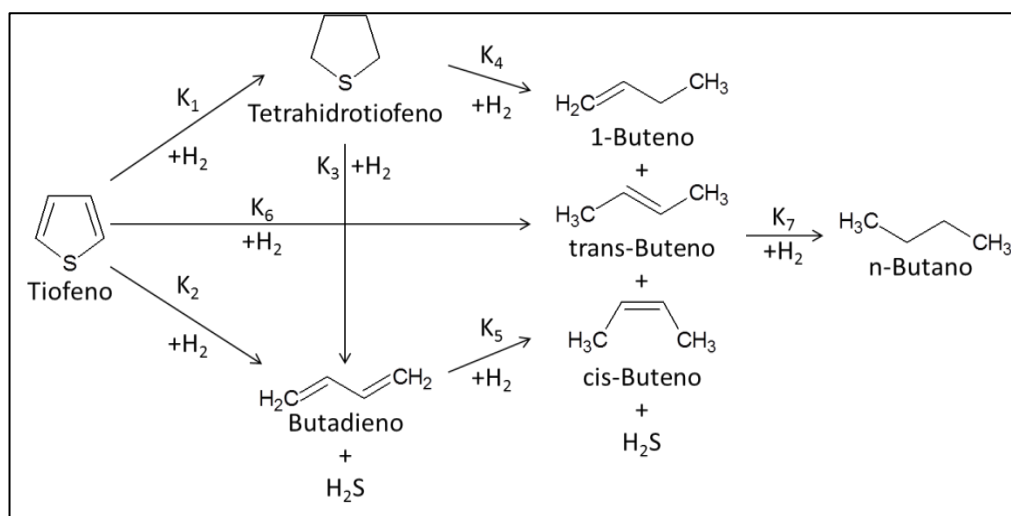


Figura N° 1: Mecanismo de reacción de la HDS de tiofeno.

Hidrodesnitrogenación (HDN)

El procesamiento de crudos pesados ha traído un incremento en los estudios de reacciones de HDN, dichos estudios han demostrado que los catalizadores más óptimos para este procedimiento, son aquellos que contienen níquel, con una cantidad de cobalto como promotor, esto es especialmente cierto cuando el compuesto aromático nitrogenado debe ser hidrogenado antes de la ruptura del enlace C-N.

Dadas a las condiciones de HDS, no es precisa la hidrogenación completa de un anillo, en cuanto a la HDN de compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, generalmente se origina después de la hidrogenación del anillo. La HDN requiere mayores temperaturas y presiones de hidrógeno que la HDS de tiofeno. Como resultado de esto, se produce mayor cantidad de productos hidrogenados, dado que la reacción se vuelve más sensible a la presión de hidrógeno (Shih, 1977).

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

Uno de los ejemplos más sencillos es el de la HDN de la piridina, formado de manera secuencial:

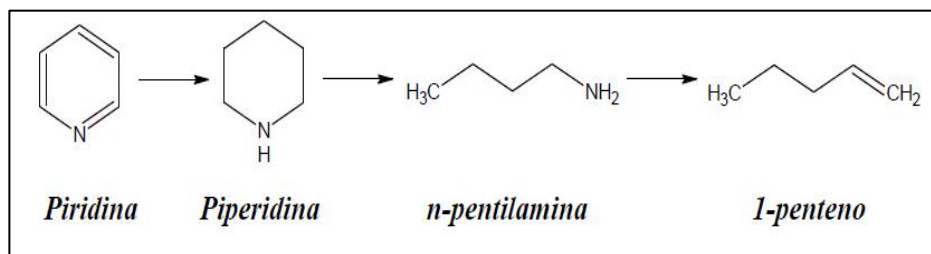


Figura N° 2: Mecanismo de reacción de HDN de la piridina.

Hidrogenación (HYD)

Los procesos de hidrogenación son utilizados para remover de las corrientes de refinería olefinas y dioles indeseados, que tienden a polimerizar, y para eliminar compuestos poliaromáticos que son precursores de la formación de coque sobre el catalizador. La hidrogenación de olefinas sobre catalizadores sulfurados de molibdeno, es relativamente simple y tiene lugar a una presión de 1 atm 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, 1980). Por el contrario, la hidrogenación de aromáticos requiere de altas presiones de hidrógeno a efecto de lograr la saturación. Esto se debe a la baja reactividad de las estructuras aromáticas, dada por la estabilización resonante de los sistemas conjugados y a las ajustadas condiciones de presión y temperatura a las que se lleva a cabo la reacción.

En la Figura N° 3, se muestra el mecanismo de reacción para la HYD de tolueno.

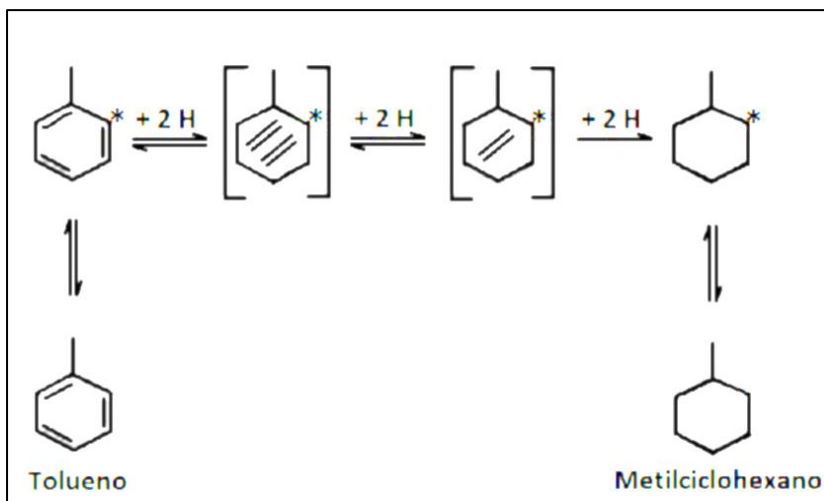


Figura N° 3: Mecanismo de reacción de la HYN de tolueno.

Carburos y nitruros de metales de transición

Se conoce como carburos y nitruros de metales de transición a la mezcla sólida homogénea de carbono o nitrógeno, con los metales de transición (Ranhotra, 1987). Se caracterizan por poseer estructuras cristalinas simples. El átomo metálico puede formar una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), hexagonal simple (hex) o hexagonal de empaque cerrado (hcp); con el átomo de carbono o nitrógeno ocupando los sitios intersticiales entre los átomos del metal (Oyama, 1996), como por ejemplo los sitios octaédricos en la fcc y hcp como se observa en la Figura N° 4.

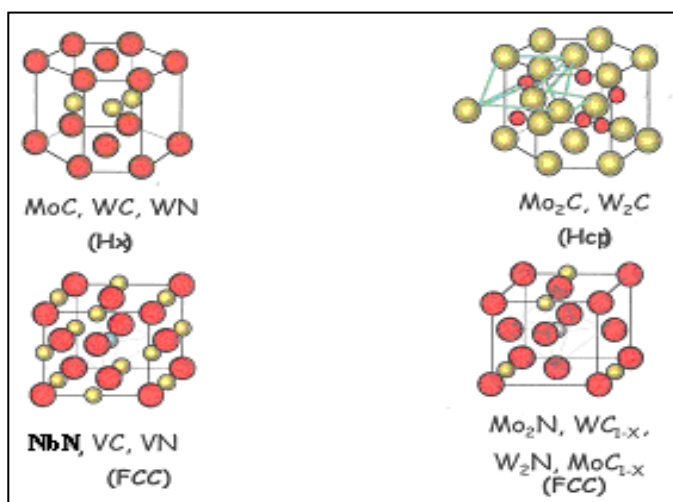


Figura N° 4: Estructuras de nitruros y carburos de distintos metales de transición.

Actualmente los carburos y nitruros forman materiales con grandes aplicaciones tecnológicas, esto se debe principalmente a su gran resistencia, durabilidad y propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas. Las propiedades químicas y físicas de los metales se ven modificadas con la introducción del carbono o del nitrógeno en la red cristalina, produciendo cambios positivos en la adsorción de los metales, aumento del punto de fusión, dureza, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión (Ranhotra, 1987).

Dadas sus características, estos materiales han demostrado ser catalíticamente activos para muchas reacciones de transferencia de hidrógeno por lo que han demostrado en muchos casos ser más eficientes en las reacciones de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidrogenación que los catalizadores convencionales (Oyama, 1996).

Métodos de preparación de carburos y nitruros de metales de transición

La síntesis de los carburos y nitruros de metales de transición ha sido ampliamente estudiada, sin embargo la metodología más utilizada es la de Reacción a Temperatura Programada (RTP). La misma consiste básicamente en llevar a cabo una reacción química entre un sólido precursor y un determinado flujo de gas, manteniendo controlada la temperatura para que varíe linealmente con el tiempo. El precursor se puede convertir en carburo o nitruro, utilizando el flujo de gas correspondiente para tal fin, una mezcla metano-hidrógeno para formar carburos y para obtener nitruros se utiliza amoníaco.

Caracterización de los precursores y catalizadores

Para llevar a cabo la caracterización de los precursores y catalizadores a estudiar, se realizarán distintos análisis a los sólidos, con el fin de conocer las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores; para ello se usarán las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Químico Elemental (AQE), Espectroscopía Infrarroja (IR), Área Específica (AS) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Espectroscopía Infrarroja (IR):

Se fundamenta en la absorción de la radiación por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que ocurra una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja (Nakamoto, 1997).

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. Esta técnica es utilizada ampliamente para la caracterización e identificación de materiales, análisis de productos farmacéuticos y de síntesis, ciencia forense, biomedicina, entre otras.

Difracción de Rayos X (DRX):

Es uno de los fenómenos físicos que se producen al interactuar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La misma se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El patrón de DRX proporciona básicamente dos tipos de información, por un lado, la geometría de las direcciones de difracción, condicionadas por el tamaño y forma elemental del cristal, las cuales ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado la intensidad de los rayos difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, tal que su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal.

Análisis Químico Elemental (AQE)

El análisis químico elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólidas como líquidas. Esta técnica, se basa en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, a una temperatura aproximada de 1000°C (Harris, 2001). Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples (CO_2 , H_2O , N_2). Una vez producidos, los gases se presurizan y se separan en una columna cromatográfica.

Finalmente, se mide la cantidad de cada uno de ellos gracias a sus diferentes conductividades térmicas.

Los campos de aplicación del AQE son diversos, van desde el análisis de combustibles fósiles, hasta la industria farmacéutica y la química fina, pasando por el análisis de suelos, industria alimenticia y cerámica. Esta técnica se suele utilizar para la caracterización de compuestos orgánicos y organometálicos, drogas, cosméticos, productos de síntesis orgánica e inorgánica, productos farmacéuticos, entre otros.

Área Superficial Específica (AS)

El área específica, representa características físicas muy importantes, dado que la reacción catalítica heterogénea requiere de un paso muy importante como es la adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador, la magnitud de esta, debe ser un indicador de la actividad catalítica de sólidos en referencia. La mayor parte de la superficie del catalizador es superficie interna, la cual es accesible para moléculas del reactivo cuyo tamaño le permite penetrar el poro, por lo tanto el diámetro y el volumen poroso son de vital importancia. (Rodríguez, 2002)

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB/EDX)

La microscopía electrónica de barrido es utilizada como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. En esta técnica, la luz se sustituye por un haz de electrones, los lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie, de esta manera, dicha técnica, permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos en escalas nanométricas (Skoog, 2000).

Esta técnica es llevada a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido, en el cual, el haz de electrones extremadamente fino, que bajo la acción de un juego de

bobinas deflectoras, se desplaza sobre la superficie de la muestra rastreándola. Desde los puntos de la superficie donde incide el haz de electrones primarios, se emiten electrones secundarios, rayos X o fotones que son captados por un detector y convertidos en imágenes.

Antecedentes

A continuación se muestran los distintos estudios realizados que tienen que ver con la caracterización y análisis de carburos y nitruros para ser usados como catalizadores en los procesos de hidrotratamiento.

Ramanathan y Oyama (1996), estudiaron la actividad catalítica de carburos y nitruros de metales de transición en reacciones de HDS, HDO e HDN, obteniendo una alta actividad y estabilidad en HDO y una relación decreciente de la actividad total de los catalizadores para HDN y HDS, además indicaron que los carburos y nitruros de metales de transición son tolerantes al azufre.

Teixeira (1996), estudió las condiciones de síntesis, cinética y mecanismo de transformación de carburos de niobio a partir de óxido de niobio por el método de RTP. Obteniendo, que en el transcurso de la transformación, el área superficial pasó de 1 a 20 m²/g, con un desarrollo de macroporos de 100nm.

Schwartz y Oyama (2000), sintetizaron óxidos precursores soportados de Nb y Mo con γ -Al₂O₃ utilizando una relación de Mo/Nb=1,2; 1,6; y 2 y luego sintetizaron los carburos usando el método RTP, obteniendo como resultado excelente actividad en HDS y una elevada actividad en HDN.

Afanasiev (2002), sintetizó Mo₂N a partir de un complejo de (HMTA)₂(NH₄)₄-Mo₇O₂₄ a un rango de temperaturas entre 550 y 800°C. Durante la descomposición térmica, la reducción de las especies de Mo por el carbono del HMTA se produce con liberación de CO, los sólidos tuvieron valores de área superficial entre 71 y 158m²/g.

Gaborit y colaboradores (2003), experimentaron con varias mezclas de catalizadores con distintas relaciones de Nb-Mo, preparados por impregnación sucesivas con γ - Al_2O_3 , sulfurizados a temperaturas moderadas y a baja presión, evaluados en las reacciones de HDS de dibenzotiofeno e hidrogenación de tetralina. Dichos experimentos arrojaron como resultado un incremento de la actividad de hidrogenación a medida que aumentaba el contenido de Nb en el sólido y una variación de la conversión de HDS ocasionada por la presión parcial de H_2S generando una buena actividad.

Schmal y colaboradores (2003), sintetizaron $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir del complejo oxálico amoniacal de niobio, mediante impregnación de soluciones acuosas de 5 a 30% másico de niobio. Observaron que a mayor contenido de niobio, decrecían los sitios ácidos en el sólido.

Armenise (2006), trabajó con nitruros y sulfuros de niobio, soportados en alúmina y niobia, mediante los métodos de impregnación y co-precipitación, obteniendo valores de áreas mayores para los nitruros soportados en alúmina y los sulfuros en niobia.

Pfaff (2006), sintetizó carburo y nitruros de niobio de forma másica y soportados en alúmina y sílica, empleando como materia prima un complejo oxálico amoniacal de niobio, obteniendo sólidos que fueron evaluados en la hidrodesulfuración de tiofeno, las cuales mostraron poca actividad en dicho proceso, atribuyendo esto al hecho de tener bajas áreas de contacto y por ser sólidos muy cristalinos.

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 con alúmina y sílica por el método de RTP, se obtuvo que el carburo

soportado sobre alúmina, que mostró una mayor actividad que el carburo soportado sobre sílica, en la reacción de hidrogenación de etano, ocasionado por su menor tamaño de partícula.

Analuisa (2009), sintetizó carburos y nitruros de Nb-Mo con relaciones másicas de 1:3 y de 2:3, soportadas sobre γ - Al_2O_3 y sílica gel, utilizando la técnica de reacción a temperatura programada, evaluados en la reacción de hidrodesulfuración, obteniendo altas conversiones para los sólidos que contenían los dos soportes empleados, además se evidenció un aumento óptimo del área hacia las muestras carburadas y nitruradas, respecto a los precursores; así mismo la microscopia electrónica de barrido, demostró un alto contenido de metales en la muestra.

García (2009), sintetizó por dos métodos, carburos y nitruros de Nb-Mo a presión atmosférica. Fueron evaluados catalíticamente en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a presión atmosférica y temperatura de 350°C. Se obtuvieron los nitruros y carburos de Nb y Mo, excepto para la mezcla mecánica de carbón activado y la sal de niobio; las medidas de área superficial específica mostraron valores en el rango de 10 a 35 m^2/g para los carburos y nitruros preparados por nitruración y carburación directa y evidenciaron la influencia del carbón activado en las áreas superficiales de los sólidos obtenidos por carborreducción de las mezclas mecánicas, observándose que a mayor área superficial es mayor la actividad del catalizador. De los sólidos sintetizados, los nitruros y carburos de molibdeno resultaron ser los más activos en la reacción de HDS.

González (2009), sintetizó carburos y nitruros de niobio de forma másica, los carburos fueron sintetizados usando un complejo y a partir de nitruros, y los nitruros se sintetizaron por un complejo y amoníaco, mediante el método de RTP. Fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, obteniendo como resultados conversiones cercanas al 21% para los nitruros y 4% para los carburos, lo cual evidencia baja actividad catalítica en dicha reacción, desactivándose los nitruros

a la hora de reacción mientras que los carburos seguían activos al cabo de dos horas de evaluación.

Chouzier y colaboradores (2011), sintetizaron nitruros binarios y ternarios (Co, Ni) Mo, por medio de la descomposición de un complejo de HMTA. La síntesis de los nitruros fue realizada mediante descomposición térmica, colocando precursor en un reactor de cuarzo y calentado con una corriente de nitrógeno a 823, 923 o 1023K con una rampa de calentamiento de 10K/min por 2h. Estos nitruros son altamente pirofóricos por lo que se realizó una oxidación parcial en un flujo de 1% O₂ y Ar por 3 horas. De este estudio se obtuvo que la fase activa del nitruro monometálico Mo₂N es siempre MoS₂ para los procesos de HDS de tiofeno y HDN de quinolina. Los nitruros bimetalicos proporcionan una alta actividad en el proceso de HDN, además en la ausencia de azufre se encontró sinergia entre el Co, Ni y Mo. La sulfuración suave con tiofeno proporcionó una alta actividad al proceso de HDS y una alta superficie específica.

CAPITULO IV

METODOLOGÍA

En esta sección se explica el procedimiento que se siguió para lograr los objetivos planteados. En primer lugar se explicara el procedimiento para la preparación de los precursores, seguidamente la síntesis de los carburos, nitruros y óxidos, y finalmente, se detalla la metodología para medir la actividad catalítica en las diferentes reacciones propuestas en este estudio.

Síntesis de los complejos precursores soportados

Los soportes que se emplearon fueron γ -alúmina y sílica, los cuales se sometieron, en primer lugar, a un tratamiento de calcinación para eliminar impurezas presentes en los mismos y de esta forma obtener un sólido con características óptimas.

Preparación de los precursores soportados

Una vez realizado el pretratamiento de los soportes, se procedió a la preparación de los precursores monometálicos y bimetálicos. La síntesis de dichos precursores se realizó mediante un proceso de impregnación con cada una de las soluciones metálicas, el heptamolibdato de amonio tetrahidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ y el complejo oxálico amoniacal de niobio $(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ sobre los soportes de alúmina y sílica, manteniendo controlada la temperatura y la concentración de las soluciones acuosas utilizadas, con el fin de obtener la mejor dispersión de los metales sobre la superficie del soporte. En todos los precursores se mantuvo el porcentaje de 12% de Mo y se varió el contenido de niobio de manera de obtener las diferentes relaciones atómicas 3, 4 y 6% de niobio, adicionalmente se prepararon los precursores monometálicos de Nb (6%) y Mo (12%).

Para los precursores monometálicos:

Tanto para los precursores soportados en alúmina como los de sílica, se pesaron aproximadamente 8g de los sólidos para luego agregar 100mL de la solución de heptamolibdato de amonio o 40mL de la solución de niobio, según sea el caso, y una solución con 8g de HMTA, para así llevar a cabo la impregnación de los sólidos, manteniendo las soluciones en agitación constante. Luego de llevar las soluciones a sequedad manteniendo la temperatura constante de 70°C, los sólidos se secaron en una estufa a 80°C por 12h, para así asegurar el menor porcentaje de humedad.

Para los precursores bimetálicos:

En este caso, se procedió de igual manera que para los precursores monometálicos, la diferencia de que a todos los precursores se les agregó 100mL de la solución de molibdato de amonio, se hace el proceso de impregnación con agitación y temperatura constante (70°C), y una vez que se seca la muestra se agregó la cantidad correspondiente de la solución de la sal de Nb (20, 26,5, y 40mL de la solución del complejo amoniacal de oxalato de niobio, para los precursores de 3, 4 y 6% respectivamente) y se colocaron nuevamente con agitación y calentamiento constante hasta que se seca la muestra por completo, para luego llevarla a la estufa y eliminar el exceso de agua.

Síntesis de los carburos y nitruros

Para la síntesis de los carburos y nitruros de Nb-Mo soportados, se empleó la técnica de reacción a temperatura programada, para este fin se siguió el siguiente procedimiento:

- a. Se colocaron 2g del precursor respectivo, en un reactor de cuarzo, el cual es introducido en un horno tubular que se encuentra en un sistema de reacción.

- b. Se dejó pasar un flujo de gas reactivo con un flujo de 100mL/min de amoníaco (NH_3) para los nitruros, y 100mL/min de una mezcla de metano e hidrógeno en una relación másica 1:4 para los carburos por el reactor antes de comenzar el calentamiento, para eliminar el aire que se encuentre dentro del mismo.
- c. Se procedió a encender el sistema de calentamiento, siendo la temperatura del horno controlada por un pirómetro, con una rampa de calentamiento de 5°C por minuto, hasta la temperatura final de reacción ($T=600^\circ\text{C}$ para los nitruros y $T=900^\circ\text{C}$ para los carburos).
- d. La síntesis se llevó a cabo en dos etapas, primero se aumentó la temperatura del horno (mediante la rampa de calentamiento empleada), hasta llegar a la temperatura establecida para la síntesis, una vez alcanzada la temperatura, se mantuvo por un tiempo de 60 min.
- e. Una vez completado el tiempo, el reactor se enfrió a temperatura ambiente y se empleó un flujo 50mL/min de una mezcla de 1% O_2 en Argón con la finalidad de pasivar la muestra.

Esta metodología se aplica en cada uno de los catalizadores. En la Figura N° 5 se presenta un esquema del procedimiento descrito anteriormente.

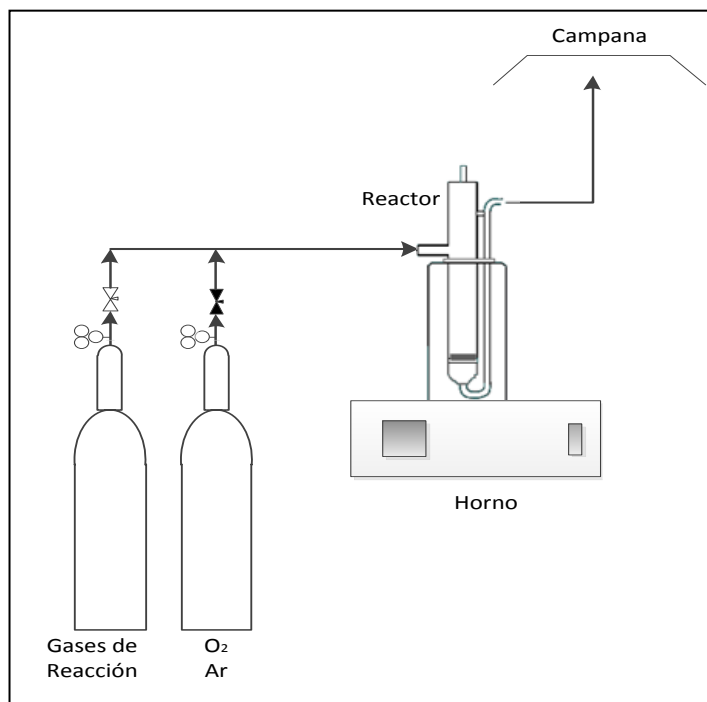


Figura N° 5: Esquema de la síntesis de los sólidos.

Síntesis de los óxidos

Para la síntesis de los óxidos, se tomaron aproximadamente 8g de los sólidos de los precursores para llevarlos a un proceso de oxidación, en una mufla, a la temperatura de reacción (800°C) por 12 horas.

Caracterización fisicoquímica de los sólidos

A partir de la caracterización tanto de los precursores como de los catalizadores sintetizados, se obtuvo información sobre la composición másica y superficial, estructura, homogeneidad y área superficial de los sólidos.

Análisis químico elemental: esta técnica se empleó para determinar la composición química elemental (nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre). Para ello se utilizó un

analizador Carlo Erba – FISIONS modelo EA 1108 CHNS-O. Ubicado en el Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Difracción de rayos X: esta técnica se utilizó para estudiar la formación de fases cristalinas en los precursores y catalizadores sintetizados. Estos patrones fueron obtenidos en un difractómetro SIEMENS D5005 usando radiación de Cu-K α ($\lambda=1,5456$ Å) y filtro de Ni, estos fueron evaluados entre 20-80°/2 θ con una velocidad de paso de 0,02°C/s del Centro de Ingeniería del IVIC y se utilizó la librería del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

Espectroscopia infrarrojo: el análisis IR se realizó con el fin de identificar los compuestos presentes en los sólidos, fue llevada a cabo en un espectrómetro marca NICOLET, modelo MAGNA 560, en un rango de barrido de 400 a 4000 cm⁻¹. Para este análisis fue necesaria la realización de pastillas con un 95% de bromuro de potasio, dado que dicha sal es invisible a la luz infrarroja, en este rango de barrido.

Análisis de área específica: las medidas de área superficial específica de los sólidos, se obtuvieron por fisisorción de N₂ a -196°C, en un analizador de adsorción de gas marca Quantachrome, modelo Quantasorb; la superficie específica fue calculada por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Microscopía electrónica de barrido: Permite observar la morfología de los diferentes sólidos catalíticos sintetizados, el equipo empleado para este análisis fue un HITACHI modelo S-2400, con un THERMO ELECTRON el cual es el responsable de arrojar los electrones sobre la muestra, finalmente el equipo posee un SPUTTER-E102, el cual representa un metalizador o ionizador ubicado en el Centro de Microscopía Electrónica de la Escuela de Metalurgia y Ciencias de los Materiales de la Facultad de Ingeniería de la UCV. Para la realización de esta prueba, las muestras fueron recubiertas con una película de oro-paladio entre 5 y 10 nm con la finalidad de que los sólidos analizados sean conductores.

Medición de la actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron en un reactor batch operando en flujo semicontinuo en el Laboratorio de Desarrollo de Procesos de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

Pre-Sulfurización:

Previo a que se lleven a cabo las reacciones, se realiza una pesulfuración “*in situ*” de los catalizadores obtenidos, para ello se colocan 400 mg del sólido en un reactor batch semicontinuo, junto a una solución de 50ml con CS₂ al 1% en heptano. Luego de realizado el montaje del sistema se hace pasar un flujo de hidrógeno de manera de presurizar el mismo, verificando que las válvulas de entrada de líquido y salida de gas estuviesen cerradas. Una vez alcanzada la presión de 4,1atm se fijaron las condiciones de operación en el controlador de temperatura, una rampa en 25°C/min hasta alcanzar el valor de 350°C y un tiempo de 120 min. Finalizadas las dos horas de sulfuración, se eliminaron los gases sulfurados del reactor abriendo las válvulas de salida de gas. En la Figura N° 6, se muestra un esquema del proceso de presulfuración.

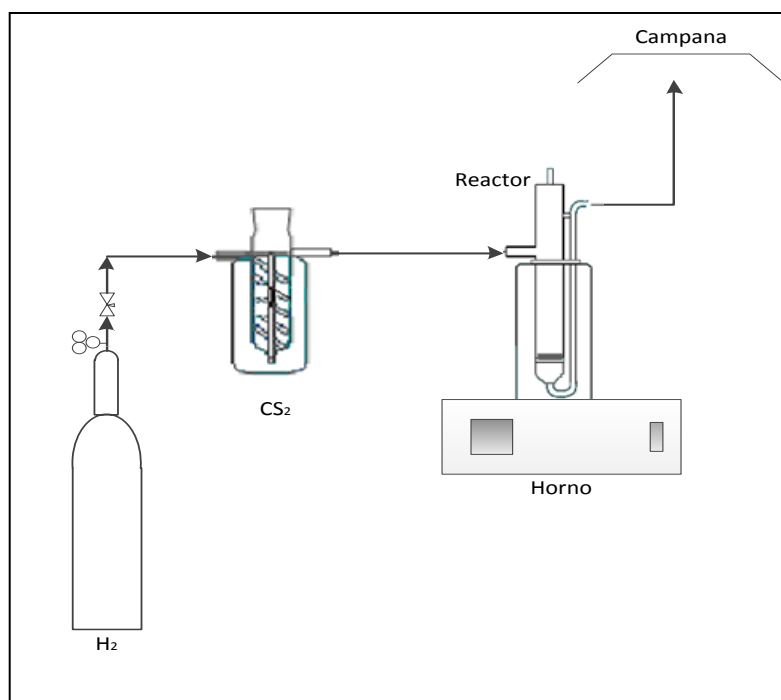


Figura N° 6: Esquema del equipo de pre-sulfuración.

Reacciones de hidrotratamiento:

Finalizada la etapa de presulfuración, se procedió a llevar a cabo las reacciones catalíticas para los cual se colocó en el tanque 50 mL de una solución preparada con 400 ppm de N (0,1 ml de piridina); 1,4% de S (2 ml de tiofeno) y 40% aromáticos (20 ml de tolueno). Esta solución se hizo pasar al reactor mediante una bomba y se realizó una presurización del reactor hasta 9,7 atm. Transcurrida la primera media hora se recolectó la primera muestra de 3mL de los productos de reacción y se repitió el procedimiento durante dos horas con un intervalo de media hora entre cada una de las muestras de productos, es importante destacar que luego de la recolección era necesaria la presurización del sistema de reacción. El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases.

En la Figura N°7 se muestra el esquema del equipo utilizado para la reacción de la reacción.

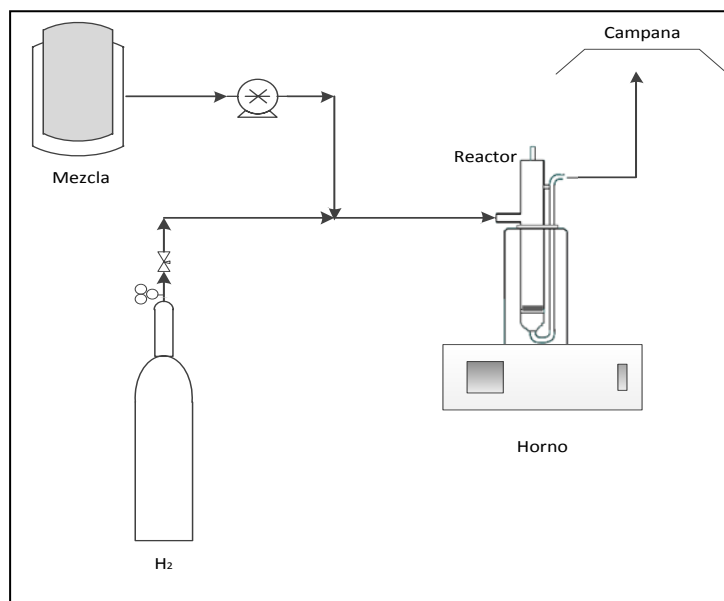


Figura N° 7: Esquema del equipo de reacción.

A continuación se muestra la Tabla N° 1, con el resumen de las condiciones a las cuales se realizó la medición de la actividad catalítica.

Tabla N°1: Condiciones para la medición de la actividad catalítica.

Pre-Sulfuración	
Solución 50 ml al 1% de CS ₂ en Heptano.	
Presión	4,1 atm
Rampa	25°C/min
Tiempo	120 min
Temperatura	350°C
Reacción	
Solución 50 ml 400 ppm N (Piridina), 1,4% S (Tiofeno), 40% aromáticos (Tolueno).	
Temperatura	350°C
Presión	9,7 atm

CAPÍTULO V

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan y explican los resultados obtenidos.

La nomenclatura utilizada para identificar cada sólido, consta de una primera letra, donde **P** se refiere al precursor, **N** al nitruro, **C** al carburo y **O** al óxido, luego del porcentaje de niobio utilizado seguido por su símbolo **Nb**, el símbolo **Mo** en el caso de que el sólido contenga molibdeno (no se coloca el número 12 antes del símbolo Mo porque en todos los sólidos se tiene la misma proporción de molibdeno, a diferencia del niobio, cuya proporción si varía en cada sólido) y por último se tiene la letra **A** (si el sólido está soportado en alúmina) o **S** (si está soportado en sílica); en la Tabla N° 2, se muestra detalladamente la nomenclatura.

Tabla N° 2: Simbología para identificar los sólidos.

Nombre	Porcentaje de Metales	Soporte
P-S	-	SiO ₂
P-M-S / N-M-S / C-M-S / O-M-S	12% Mo	SiO ₂
P-6N-S / N-6N-S / C-6N-S / O-6N-S	6% Nb	SiO ₂
P-3NM-S / N-3NM-S / C-3NM-S / O-3NM-S	3% Nb, 12% Mo	SiO ₂
P-4NM-S / N-4NM-S / C-4NM-S / O-4NM-S	4% Nb, 12% Mo	SiO ₂
P-6NM-S / N-6NM-S / C-6NM-S / O-6NM-S	6% Nb, 12% Mo	SiO ₂
P-M-A / N-M-A / C-M-A / O-M-A	12% Mo	Al ₂ O ₃
P-6N-A / N-6N-A / C-6N-A / O-6N-A	6% Nb	Al ₂ O ₃
P-3NM-A / N-3NM-A / C-3NM-A / O-3NM-A	3% Nb, 12% Mo	Al ₂ O ₃
P-4NM-A / N-4NM-A / O-4NM-A	4% Nb, 12% Mo	Al ₂ O ₃
P-6NM-A / N-6NM-A / O-6NM-A	6% Nb, 12% Mo	Al ₂ O ₃

Caracterización fisicoquímica de los precursores.

A continuación se presentan los patrones de difracción de los complejos precursores preparados por impregnación sucesiva, en la Figura N° 8, se muestran los difractogramas de los precursores P-S, P-M-S, P-6N-S y P-6NM-S; el resto presenta características similares y pueden ser observados en el apéndice A.

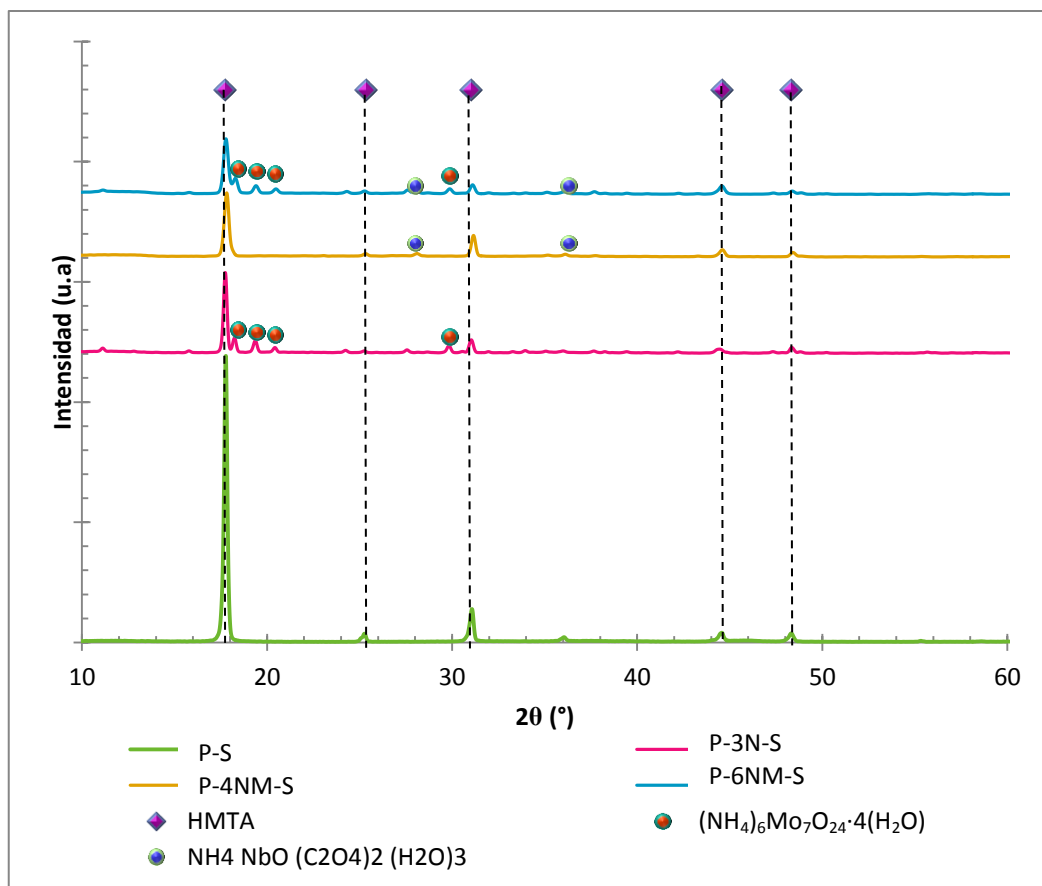


Figura N° 8: Difractogramas de los complejos precursores soportados en sílica.

En el difractograma P-S se muestran las señales de la fase cúbica correspondiente a la tarjeta JCPDS 32-1708, que identifica la HMTA. De igual manera estas señales se pueden identificar en el resto de los difractogramas de los complejos precursores, lo que ratifica la presencia del ligando en los sólidos precursores.

En difractograma P-M-S, se presenta la fase correspondiente al heptamolibdato de amonio (tarjeta JCPDS70-1707). Así mismo, en el difractograma P-6N-S, se puede distinguir la fase correspondiente al complejo amoniacal de oxalato de niobio (tarjeta JCPDS 83-1993). Finalmente, en el difractograma P-6NM-S, el cual es el precursor con mayor presencia de metales, se puede observar que contiene las fases cristalinas correspondientes al HMTA, el heptamolibdato de amonio y el complejo amoniacal de oxalato de niobio, indicando la presencia por separado de cada uno de los compuestos soportados.

Por otro lado, se realizó el análisis de espectroscopia infrarrojo, cuyo objetivo es conocer los grupos funcionales en cada uno de los compuestos preparados así como la actuación de ligando de la HMTA en los complejos. Dada a la similitud que presentan los resultados en esta prueba, se decidió mostrarlos más representativos, es decir, los precursores que contienen mayor porcentaje de metales en su composición y el espectro de la HMTA, mientras que el resto pueden ser apreciados en el Apéndice C.

En la Figura N° 9, que se presenta a continuación, se muestran los espectros de los precursores P-6NM-S y P-6NM-A, además del correspondiente a la HMTA, en los tres se puede observar una banda de absorción cercana a los 3500 cm^{-1} , producto del estiramiento de los grupos hidróxilos (O-H^+) de las moléculas de agua de hidratación (Brnicevic, 1976).

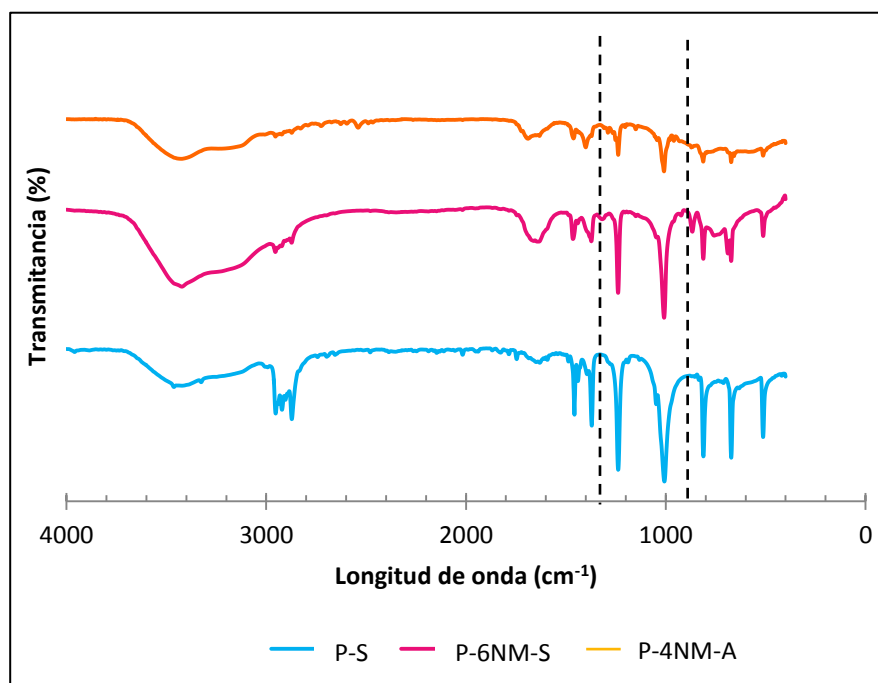


Figura N° 9: Espectro infrarrojo de los complejos precursores.

Por otro lado, en el espectro correspondiente a la HMTA, se muestran bandas entre $1300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, siendo las bandas de 1237 y 1006 cm^{-1} , las correspondientes al estiramiento del enlace C-N de la estructura cíclica de la molécula de HMTA (Ahuja, 1981), las mismas se encuentran bien definidas y separadas. Al observar el espectro infrarrojo de los complejos precursores, se evidencia que las bandas correspondientes al estiramiento del enlace C-N permanecen prácticamente iguales a las mostradas por la HMTA, esto indica que este compuesto estaría actuando como un ligando bidentado en todos los complejos precursores preparados.

Así mismo, se realizó el análisis químico elemental a los complejos precursores, para verificar el contenido de nitrógeno y carbono necesario para la formación de los nitruros y carburos.

Los porcentajes teóricos que fueron calculados para el nitrógeno dan como resultado valores aproximados al 16%, mientras que para el carbón el porcentaje

teórico fue de aproximadamente 20%, estos porcentajes fueron calculados suponiendo que se formaría el complejo precursor con una proporción atómica de niobio y molibdeno, de uno a uno.

Tabla N° 3: Análisis químico elemental de los complejos precursores.

Precursor	Nitrógeno (%)	Carbono (%)
P-M-S	22,49	26,74
P-6N-S	21,87	27,29
P-3NM-S	19,99	25,17
P-4NM-S	21,77	26,77
P-6NM-S	21,22	26,38
P-M-A	23,05	28,07
P-6N-A	21,50	27,44
P-3NM-A	23,28	28,99
P-4NM-A	22,48	28,28
P-6BMo-A	15,91	20,50

Al observar la Tabla N°3, la cual reporta los valores obtenidos de carbono y nitrógeno, de manera experimental, se puede notar que los mismos son elevados, en la mayoría de los casos, en comparación a los esperados, por lo que se puede inferir que se tiene suficiente cantidad de dichos compuestos, para favorecer la formación de los carburos y los nitruros.

Caracterización fisicoquímica de los nitruros

A continuación se muestra la Figura N°10, en la misma se observan los patrones de difracción de rayos-X de los nitruros soportados en sílica. Seguidamente, se presenta la Figura N°11, en la que se pueden ver los difractogramas de los nitruros soportados en alúmina.

En la Figura N° 10, se pueden observar los difractogramas de los nitruros soportados en sílica. Las señales que se pueden observar para N-M-S son las respectivas al nitruro de molibdeno, destacando las señales de 2θ iguales a 37,7; 45; 60; 66; correspondiente a la formación de Mo_2N en su fase tetragonal (JCPDS75-1150). Así mismo, es posible identificar las señales correspondiente al nitruro de niobio (NbN) en su fase cúbica en el difractograma N-6N-S (JCPDS71-0162).

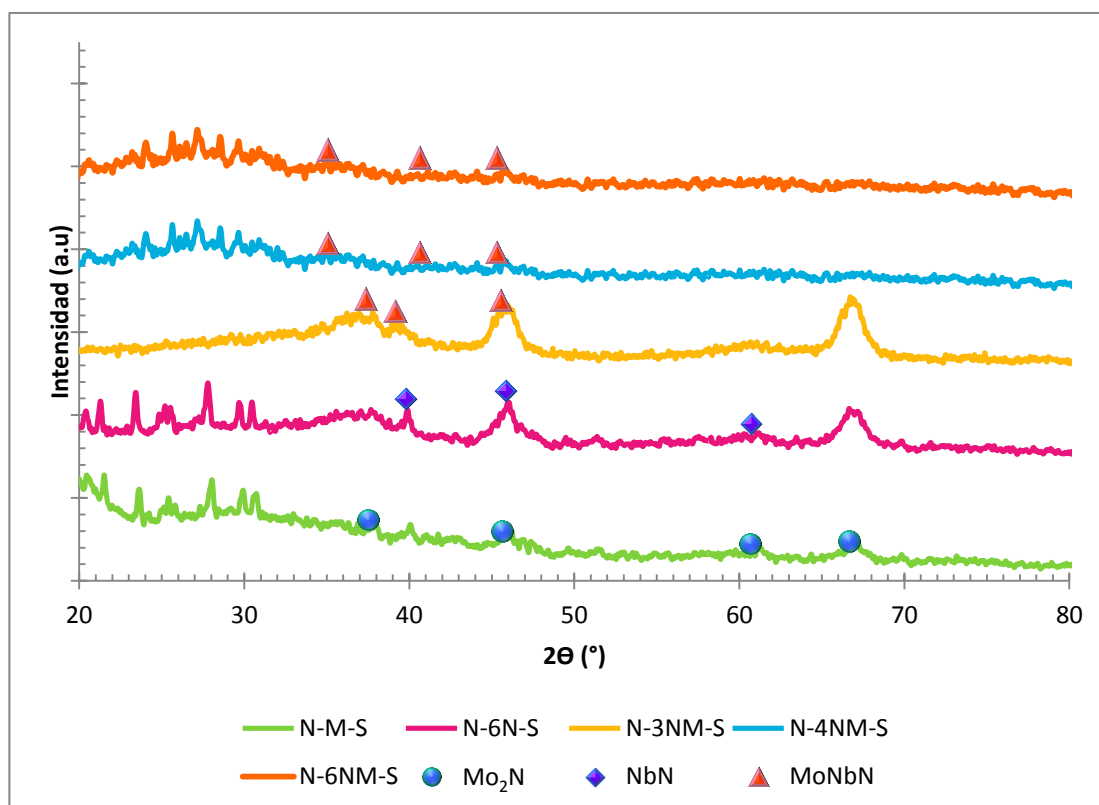


Figura N° 10: Difractogramas de los nitruros soportados en sílica.

Por otro lado, para los nitruros bimetálicos, en el N-3NM-S destacan las señales correspondientes al nitruro de niobio molibdeno (MoNbN) (JCPDS33-0928), en su fase tetragonal y finalmente para N-4NM-S y N-6NM-S, en los cuales es mayor la cantidad metálica, no se observan las señales características de los nitruros monometálicos y bimetálicos, esto podría indicar la presencia de las fases en una alta dispersión.

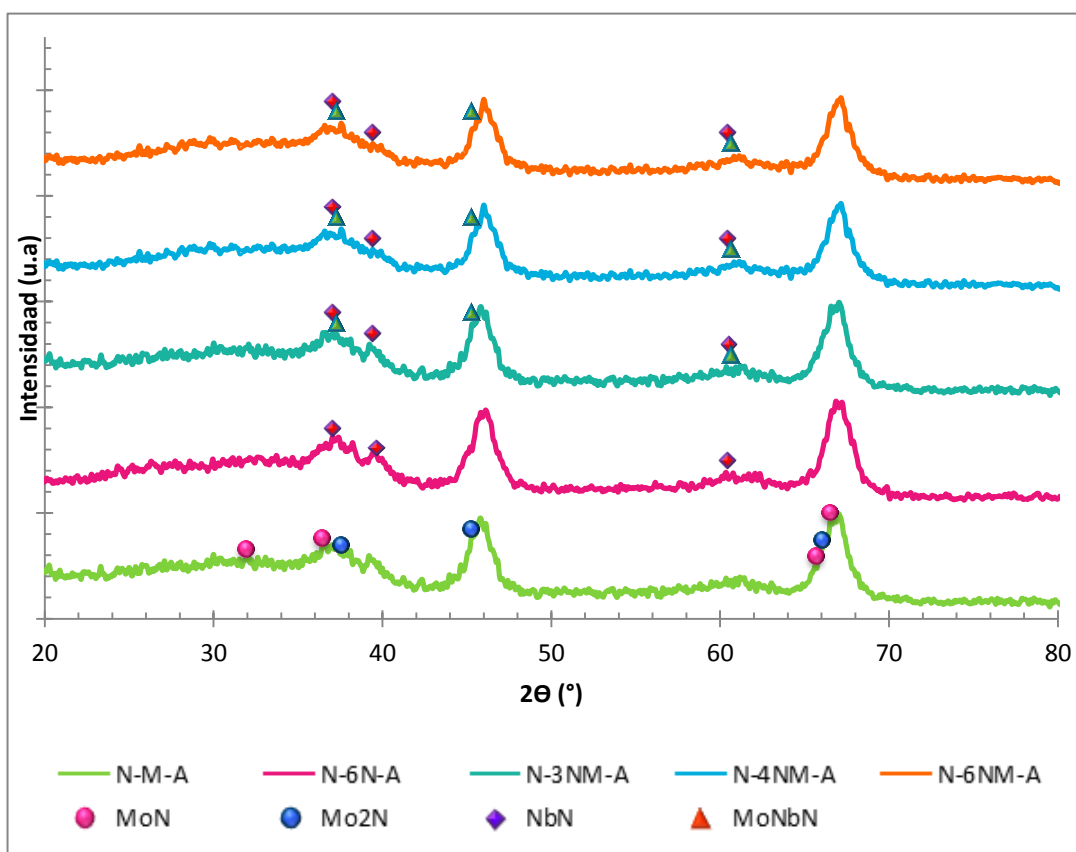


Figura N° 11: Difractogramas de los nitruros soportados en alúmina.

En la Figura N° 11, se observan los difractogramas correspondientes a los nitruros soportados en alúmina, en todos los sólidos se muestran las señales características de la alúmina, los cuales se encuentran solapando aquellas pertenecientes a nitruros

monometálicos y bimetálicos, esto estaría indicando una baja cristalinidad de las fases formadas, alta dispersión o un tamaño de partículas pequeño (< 4 nm).

Con el fin de determinar la posible presencia de las fases nitruradas de los metales, se llevó a cabo el análisis elemental de cada uno de ellos, estos resultados se observan en la Tabla N° 4 y muestran porcentajes de nitrógeno que soportan los resultados de DRX donde se presume la presencia de fases nitruradas en condiciones no detectables por la técnica. Adicionalmente se presentan cantidades importantes de carbono, sugiriendo la posible formación de fases carburadas de los metales obtenidas a partir del aporte del compuesto ligando (HMTA) utilizado y el efecto reductor del amoníaco.

Tabla N° 4.: Análisis químico elemental de los nitruros.

Nitruro	N-Mo - S	N-6Nb - S	N-3Nb Mo-S	N-4Nb Mo-S	N-6Nb Mo -S	N-M-A	N-6N-A	N-3Nb Mo-A	N-4Nb Mo-A	N-6Nb Mo-A
Nitrógeno (%)	3,76	3,88	2,89	2,5	2,93	8,88	4,15	4,19	3,95	2,01
Carbono (%)	5,8	8,98	6,31	2,95	1,97	1,15	9,98	12,52	4,23	3,11

Caracterización fisicoquímica de los carburos.

Los patrones de difracción correspondiente a los carburos, monometálicos y bimetálicos, soportados en sílica se muestran en la Figura N° 12 en el caso de los sólidos monometálicos C-M-S y C-6N-S, la relación señal-ruido no permite la asignación de los carburos de molibdeno o niobio que se pudiesen estar formando, sin embargo si se presenta una señal ancha a valores de 2θ entre 20 y 30° que pudiese atribuírsele a la formación de fases oxídicas de los metales, este mismo comportamiento se evidencia en los carburos bimetálicos con bajo contenido de metal (C-3NM-S y C-4NM-S). Sin embargo, para el sólido C-6NM-S (6%Nb y 12%Mo) si se presentan las señales pertenecientes a las fase bimetálica y/o monometálica,

esto indicaría que a bajos contenidos de los metales se presenta una alta dispersión de los carburos obtenidos.

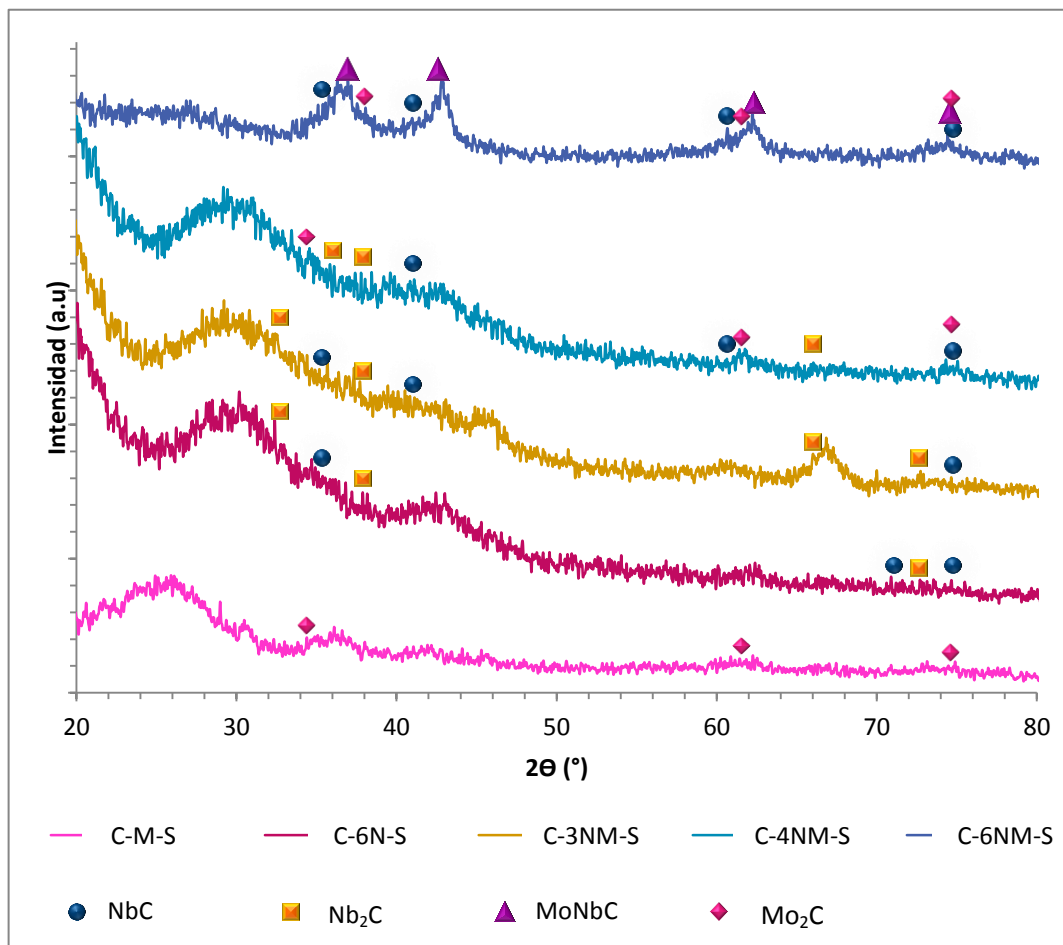


Figura N° 12: Difractogramas de los carburos soportados en sílica.

En la Figura N° 13, mostrada a continuación, se aprecian los difractogramas correspondientes a los carburos sintetizados soportados en alúmina. Al igual que en el caso de los nitruros, las señales características de carburos monometálicos y bimetalógicos se encuentran solapadas por los patrones de la alúmina, indicando una alta dispersión de las partículas, una baja cristalinidad o un bajo tamaño de las partículas.

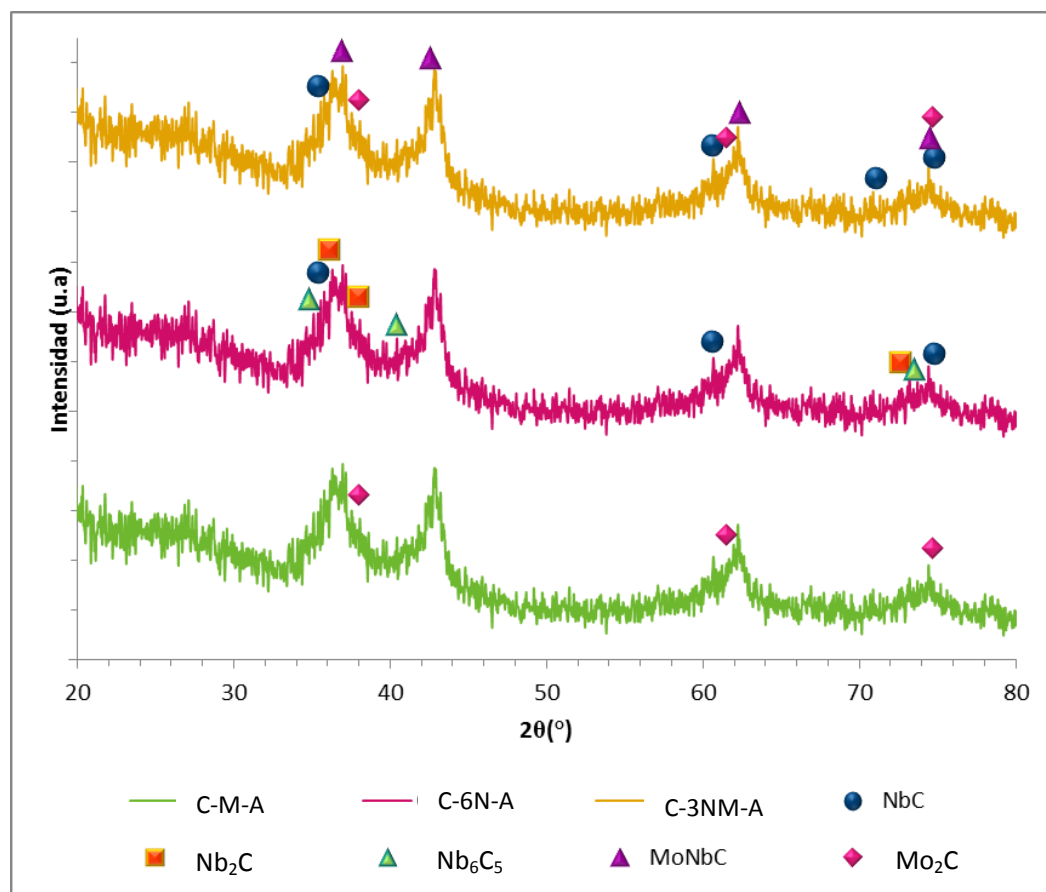


Figura N° 13: Difractogramas de los carburos soportados en alúmina.

Al igual que en el caso de los nitruros, los resultados de DRX fueron corroborados por el análisis químico elemental de los sólidos sintetizados, presentados estos resultados en la Tabla N°5, para este caso las cantidades de carbono indican la presencia principal de fases carburadas, corroborando los resultados obtenidos por DRX. Es importante destacar que las cantidades de nitrógeno no son significativas para indicar que se estaría formando fases nitruadas, esto podría explicarse debido a que en trabajos anteriores se ha podido obtener carburos metálicos a partir de nitruros de estos metales bajo condiciones de síntesis menos severas que las necesarias, cuando se utiliza un precursor oxidico.

Tabla N°5.: Análisis químico elemental de los carburos.

Precursor	C-M-S	C-6N-S	C-3NM-S	C-4NM-S	C-6NM-S	C-M-A	C-6N-A	C-3NM-A
Nitrógeno (%)	0,72	3,35	0,21	0,57	1,06	3,21	0,38	1,35
Carbono (%)	7,77	16,01	7,87	6,66	13,75	10,42	6,73	15,61

Caracterización fisicoquímica de los óxidos

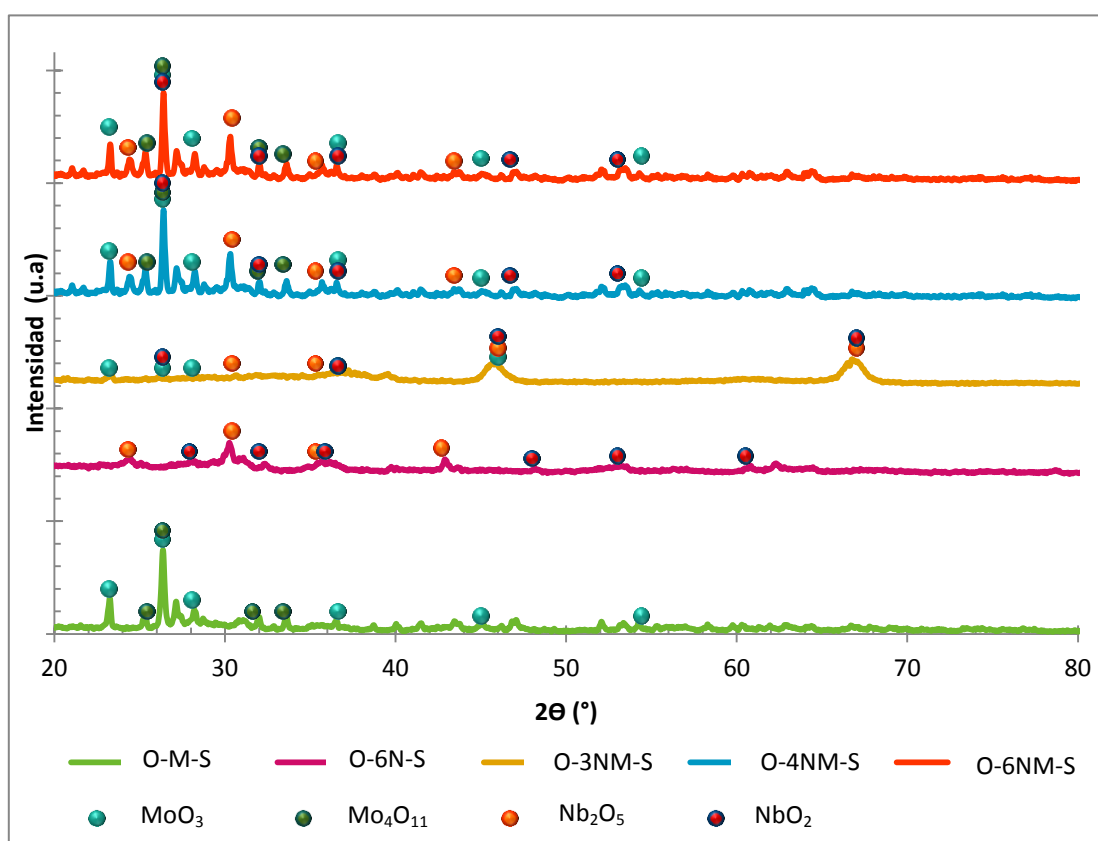


Figura N°14: Difractogramas de los óxidos soportados en sílica.

En la Figura N° 14, se aprecian los difractogramas de los óxidos soportados en sílica, en el patrón de difracción O-M-S se pueden identificar las fases relacionadas con el MoO_3 (JCPDS21-0569) en su fase hexagonal teniendo 2θ valores de 23,2; 26,32; 28,06; 36,6; 45,8; 54,4; además se observa presencia del compuesto Mo_4O_{11} , cuyos

ángulos de difracción son 25,4; 26,32; 31,6; 33,4; en la escala 2θ , en su fase monoclinica (JCPDS 86-1269). El difractograma O-6N-S presenta señales cuando 2θ es igual a 24,3; 30,4; 35,3; 42,7; lo que indica la presencia de Nb_2O_5 en su fase monoclinica (JCPDS 74-0298), así mismo destaca la formación de NbO_2 en su fase tetragonal centrada en el cuerpo, según la tarjeta JCPDS 85-0379.

En el caso del óxido O-3NM-S, se observa un patrón de difracción con pocos picos bien definidos, sin embargo, fue posible identificar el MoO_3 en fase hexagonal, cuando 2θ tiene valores de 23,2; 26,32; 28,06 (JCPDS 21-0569); además destaca la formación de Nb_2O_5 en su fase monoclinica, según la tarjeta JCPDS 80-2493. De igual manera se identificaron los óxidos antes mencionados en los patrones de difracción O-4NM-S y O-6NM-S, cabe destacar que los óxidos obtenidos presentan mayor grado de cristalinidad, que los carburos y nitruros correspondientes, esto se verifica al observar los picos bien definidos en los patrones de difracción.

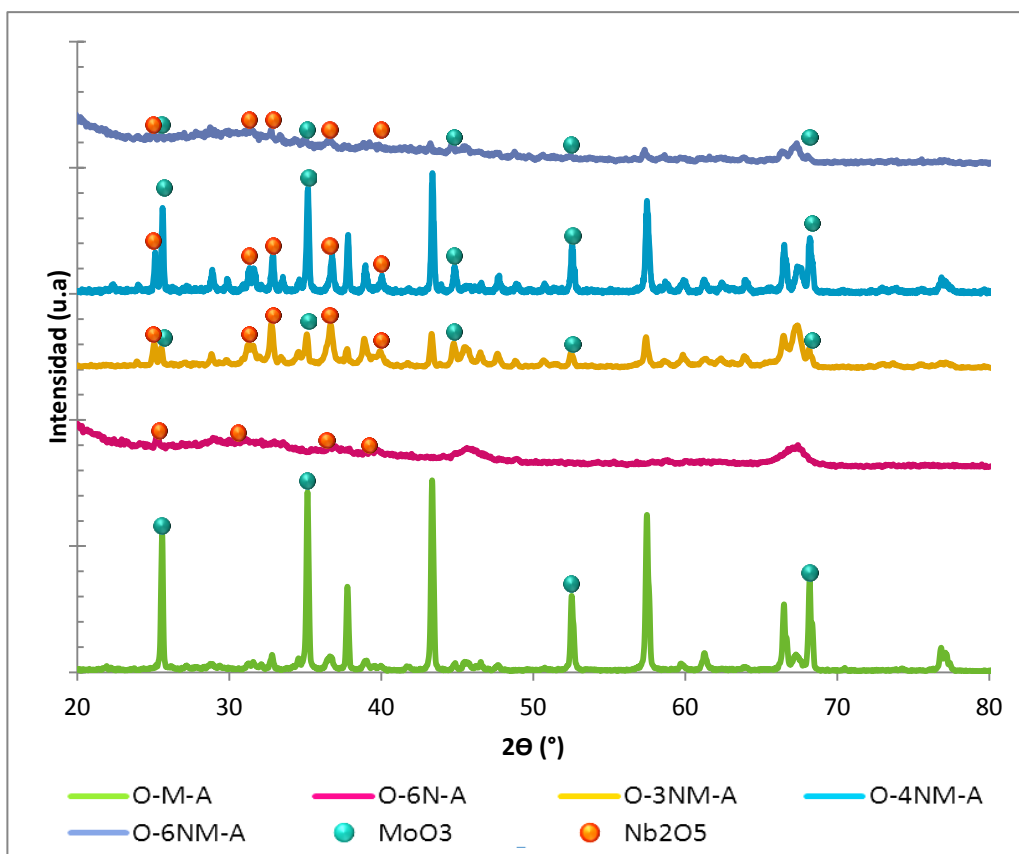


Figura N° 15: Difractogramas de los óxidos soportados en alúmina.

La Figura N° 15, muestra los patrones de difracción de los óxidos soportados en alúmina, el difractograma O-M-A posee alta cristalinidad y las señales emitidas, cuando 2θ tiene valores de 25,56; 35,12; 52,5; 68,2; son las correspondientes a MoO_3 en su fase hexagonal, según la ficha JCPDS21-0569. En cuanto al difractograma O-6N-A, presenta pocos picos bien definidos, lo cual indicaría una baja cristalinidad y/o un tamaño de partículas muy pequeño, sin embargo es posible apreciar la presencia de Nb_2O_5 en su fase monoclinica (JCPDS74-0298).

Por otro lado, los difractogramas O-3NM-A y O-4NM-A presentan picos bien definidos, lo que indica cristalinidad, dichas señales corresponden a la presencia de MoO_3 y Nb_2O_5 , tal como se indica en la figura ya mencionada.

A fin de verificar los resultados obtenidos por DRX, se presenta la Tabla N°6 con los porcentajes arrojados por el AQE.

Tabla N° 6.: Análisis químico elemental de los óxidos.

Oxido	O-M-S	O-6N-S	O-3NM-S	O-4NM-S	O-6NM-S	O-M-A	O-6N-A	O-3NM-A	O-4NM-A	O-6NM-A
Nitrógeno (%)	1,09	1,12	1,59	1,39	2,06	2,39	3,43	0,05	0,01	0,01
Carbono (%)	2,83	2,04	0,99	2,38	3,44	5,39	3,99	0	0,02	0,03

En la Tabla N°6, se pueden apreciar las cantidades de carbono y nitrógeno de los óxidos, dichas cantidades disminuyeron, respecto a las cantidades de los precursores, debido a que en el proceso de calcinación se descomponen las sales impregnadas para dar lugar a la formación de los respectivos óxidos.

Área Superficial Específica (BET)

Se determinó el área superficial de los carburos y nitruros que presentaron las mejores cualidades, descritas previamente. A continuación se presenta la Tabla N° 7, donde pueden visualizarse el área superficial específica de cada catalizador.

Tabla N° 7. Área Específica de los catalizadores.

Sólido	N-3NM-A	N-4NM-A	C-3NM-A	O-3NM-A
Área Específica (m ² /g)	188,55	179,78	8,55	26,35

Como es posible observar los nitruros a base de Nb-Mo presenta una área superficial considerablemente mayor a la presentada por los carburos de los mismos metales y que el óxido. Esta diferencia se debe a la alta temperatura de reacción de los carburos, y se podrían estar formando compuestos muy cristalinos sin embargo, en los resultados de DRX no se observan señales características de materiales cristalinos por lo que se podría estar en presencia de sólidos con una alta dispersión

de la fase carburada y de un tamaño que permite un taponamiento importante de los poros del soporte.

Para el caso de los carburos, la disminución tan radical del área específica, puede ser debido a una posible formación de carbono gráfico que se podría estar depositando en los poros del soporte, así como la posible producción de agua durante la reacción que debe ser evacuada del medio de reacción para disminuir su contacto con el carburo en formación y evitar la posible sinterización del mismo.

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB-EDX)

A continuación se presenta la MEB de los sólidos sintetizados, este análisis proporciona información sobre la composición y morfología de los sólidos obtenidos.

Microscopia Electrónica de Barrido del sólido N-3NM-A:

En la siguiente figura, se muestra la micrografía realizada para el N-3NM-A.

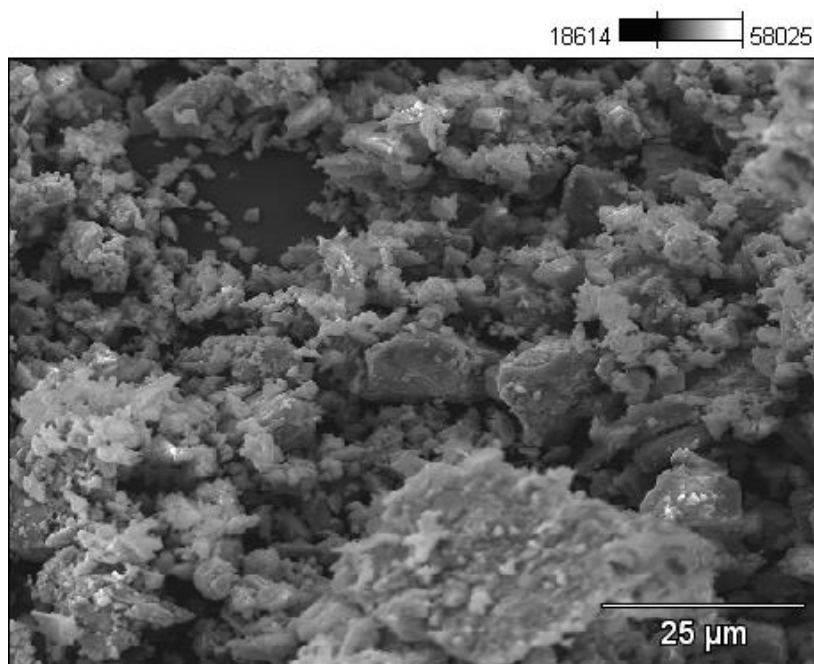


Figura N° 16: MEB del sólido N-3NM-A.

En la Figura N° 16, se puede observar que el sólido N-3NM-A presenta una estructura amorfa con partículas conglomeradas, que varían entre 0,5 y 2,5 micras, lo cual corresponde a lo analizado en el difractograma del mismo, el cual mostró picos poco definidos debido a la baja cristalinidad de las fases formadas, por tanto se justifica la alta área superficial de dicho sólido ($188,55 \text{ m}^2/\text{g}$).

Microscopia Electrónica de Barrido del sólido C-3NM-A

En la siguiente figura se muestra la micrografía del C-3NM-A, así como los puntos seleccionados para realizar el análisis puntual del sólido.

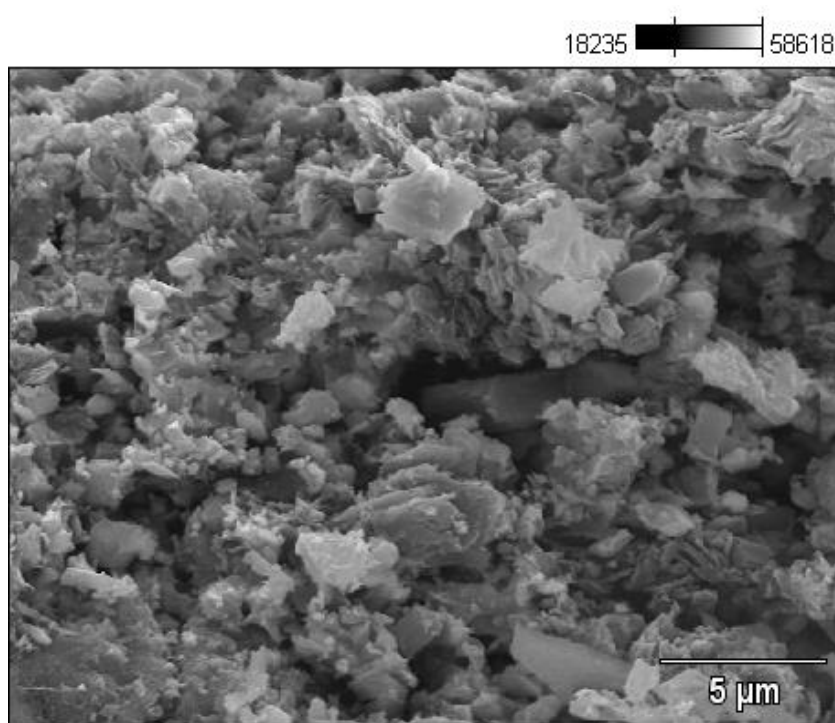


Figura N° 17: MEB del sólido C-3NM-A.

En la Figura N° 17, se puede observar la presencia de estructuras con diversos tamaños de partículas lo cual produce un taponamiento en la superficie porosa de la alúmina y por tanto le confiere una estructura cristalina al sólido, esto se corresponde con el valor obtenido de área superficial específica para el mismo sólido ($8,44 \text{ m}^2/\text{g}$).

Microscopia Electrónica de Barrido del sólido O-3NM-A

En la siguiente figura, se muestra la micrografía del catalizador O-3NM-A.

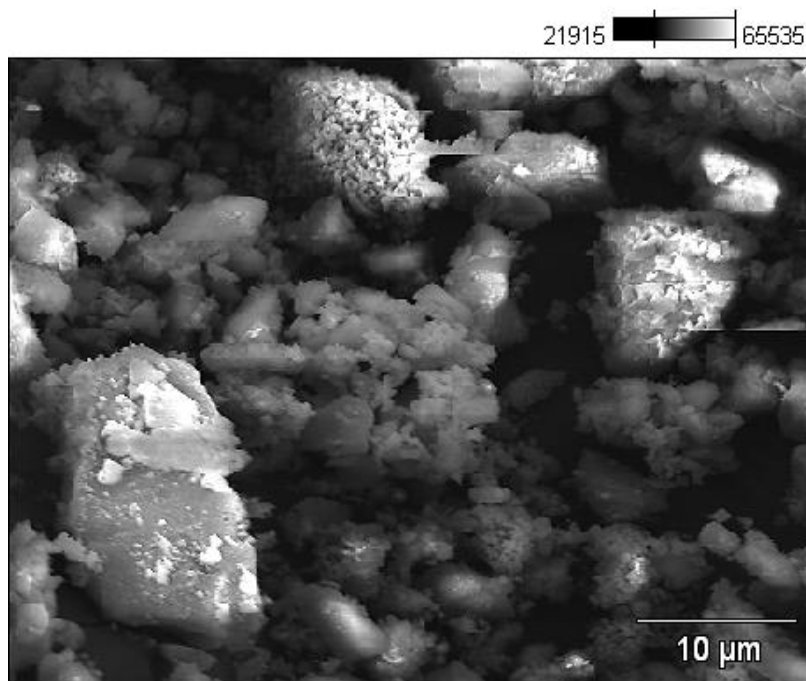


Figura N° 18: MEB del sólido O-3NM-A.

En la Figura N° 18, se puede observar que el sólido presenta estructuras de gran tamaño rodeadas de estructuras muy pequeñas, además se observan partes blancas que podrían deberse a humedad en la muestras. Este resultado corresponde a lo obtenido en el DRX del sólido, en donde se encontró un sólido de estructura cristalina que corresponden los óxidos MoO_5 y Nb_2O_5 , por lo cual, el área superficial específica del óxido es pequeña ($26,35 \text{ m}^2/\text{g}$).

Evaluación de la Actividad Catalítica

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en la medición de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados.

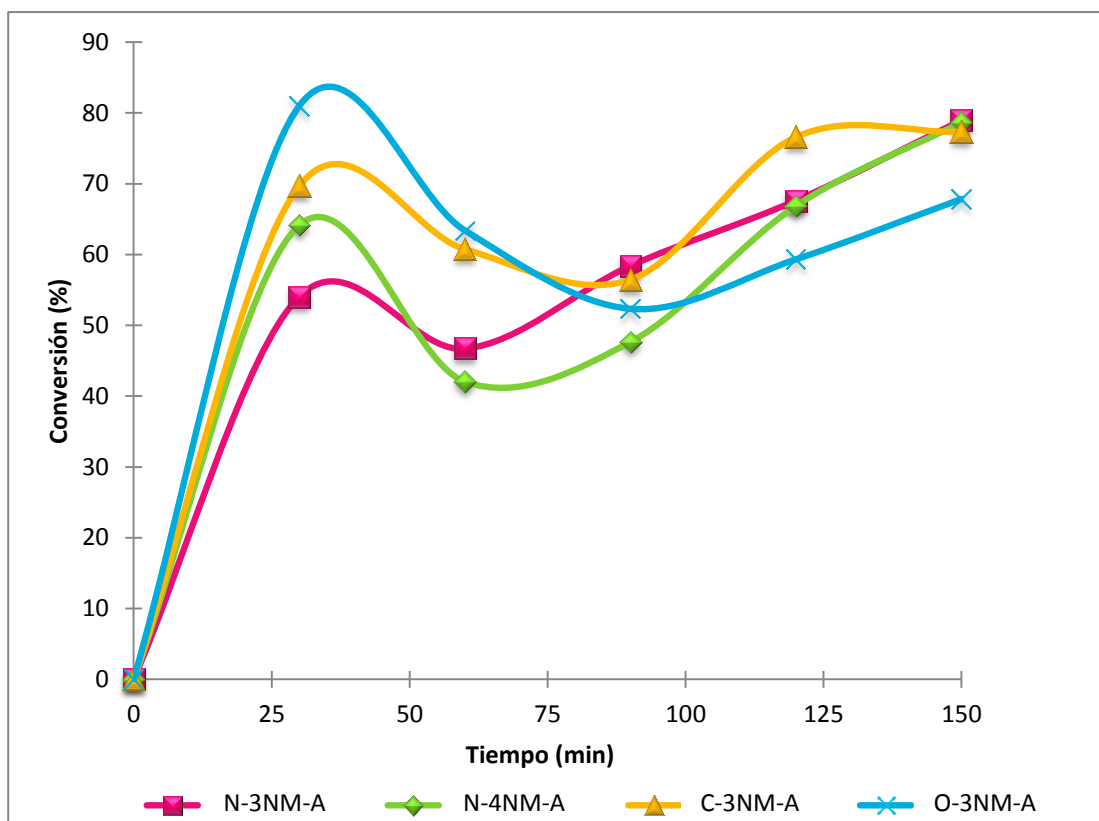


Figura N° 19: Actividad catalítica en HDS de tiofeno de los sólidos bimetalicos.

En la Figura N° 19, se muestra la actividad catalítica, en la reacción de HDS de tiofeno, de los catalizadores bimetalicos. Se puede observar que todos presentan un comportamiento similar, es decir, comienzan con una alta conversión que disminuye en el tiempo y luego aumenta ligeramente. Esto probablemente se debe a la presencia de diferentes fases monometalicas o bimetalicas de nitruros, carburos u óxido, las cuales se reportan en los resultados de DRX. Estos resultados indicarían que existen en todos los casos especies muy activas pero de una rápida

desactivación, sin embargo se mantendrían especies menos activas que estarían aportando actividad a la hidrodesulfuración.

Con el objetivo de entender el tipo de fase responsable de la actividad de los sólidos bimetalicos, se compara la actividad en HDS de los nitruros de Mo (N-M-S) y el Nb (N-6N-S) con la del nitruro 4%Nb-12%Mo (N-4NM-A), los resultados de conversión mostrados en la Figura N° 20 se observa un aumento en la conversión a los pocos minutos de reacción, en el NbMo en comparación con el de Nb o Mo, indicando que la fase responsable de la conversión inicial sería la del NbMoN y que la conversión residual se debería a las fases monometálicas de los metales, así mismo, los valores de conversión inicial indicarían un efecto de sinergia entre los metales en la fase bimetalica que se estaría formando.

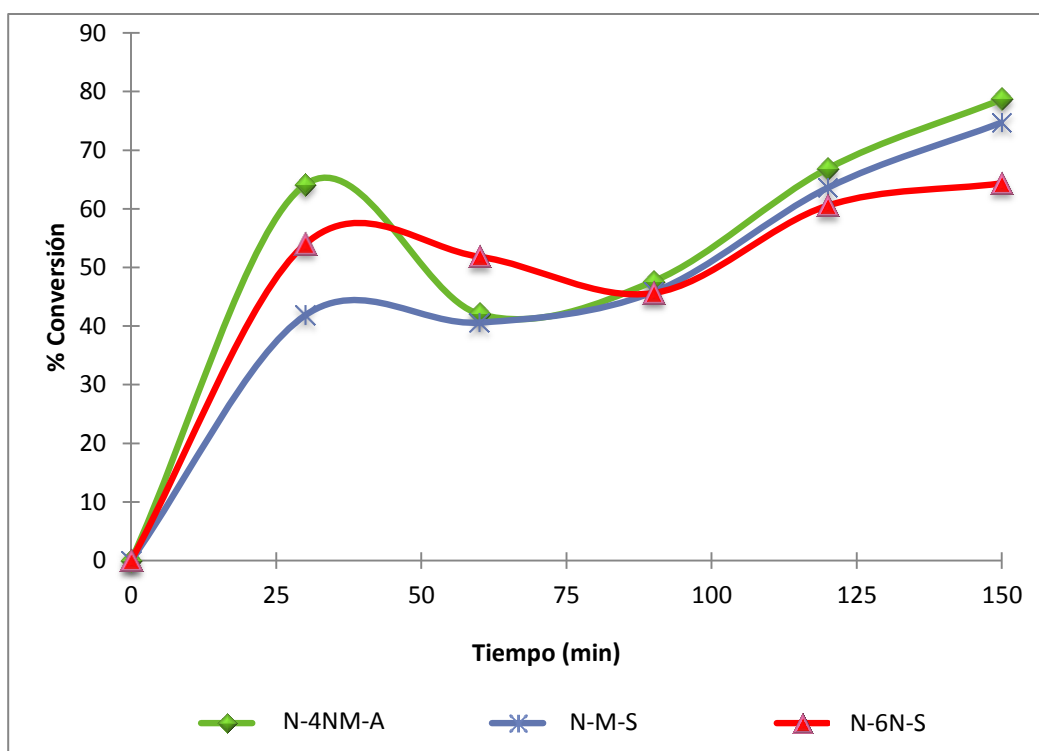


Figura N°20. Actividad Catalítica en HDS de tiofeno de los nitruros.

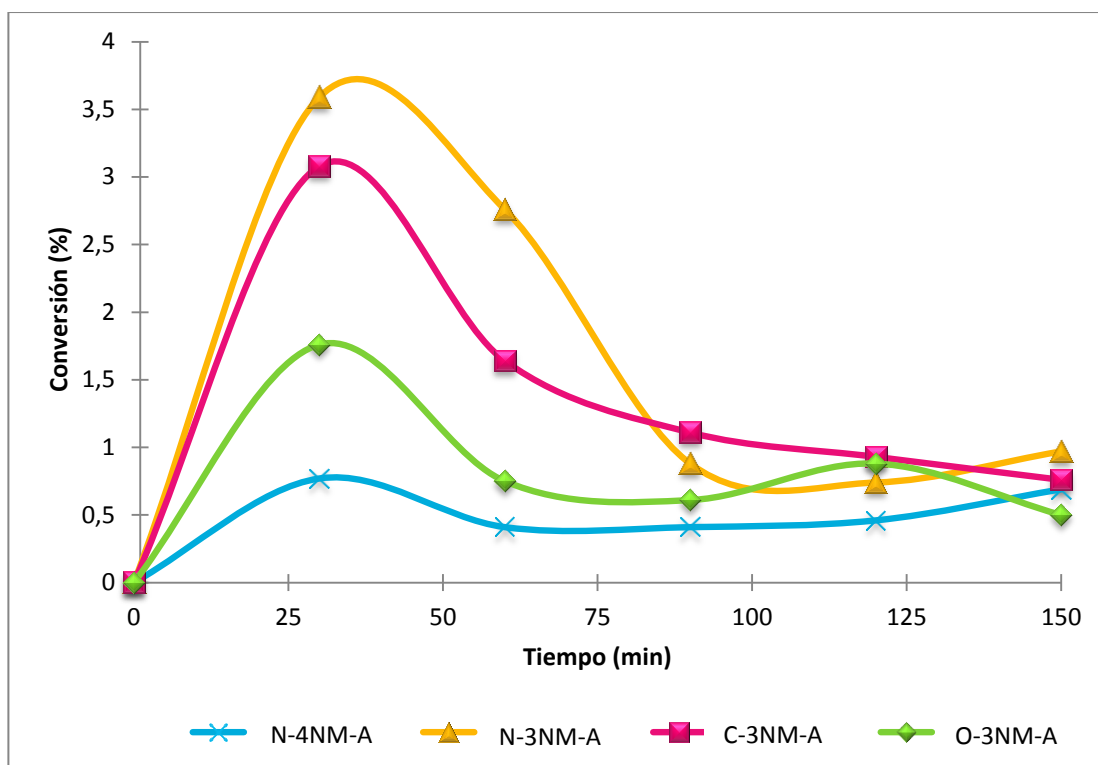


Figura N° 21: Actividad catalítica en HYD de tolueno de los sólidos bimetalíticos.

En lo referente a la reacción de HYD de tolueno, en la Figura N° 21, se muestra la actividad catalítica, en HYD de tolueno, de los sólidos bimetalíticos, en todos los casos, hay una mayor conversión a los primeros minutos de reacción para luego desactivarse hasta una conversión residual del 25% del valor inicial. Es importante destacar que en todos los sólidos los valores de conversión de HYD son menores al 5%. De manera de verificar el comportamiento en los sólidos monometalíticos, se muestran en la Figura N° 22. De la misma manera que en los bimetalíticos, los sólidos mostraron conversiones menores al 5%.

Otro resultado de actividad catalítica importante es los resultados de HDN de piridina, para esta reacción, los valores de conversión indican actividad nula en todos los sólidos estudiados. Este resultado, además de la baja conversión en la HYD de tolueno indicarían una ausencia de sitios con la fuerza suficiente para que ocurra

la hidrogenación de los anillos aromáticos (tolueno y piridina), sin embargo, estos sitios si tienen la capacidad de hidrogenar dobles enlaces alifáticos, razón por la cual el producto mayoritario de la reacción del HDS de tiofeno, que se observa es el butano.

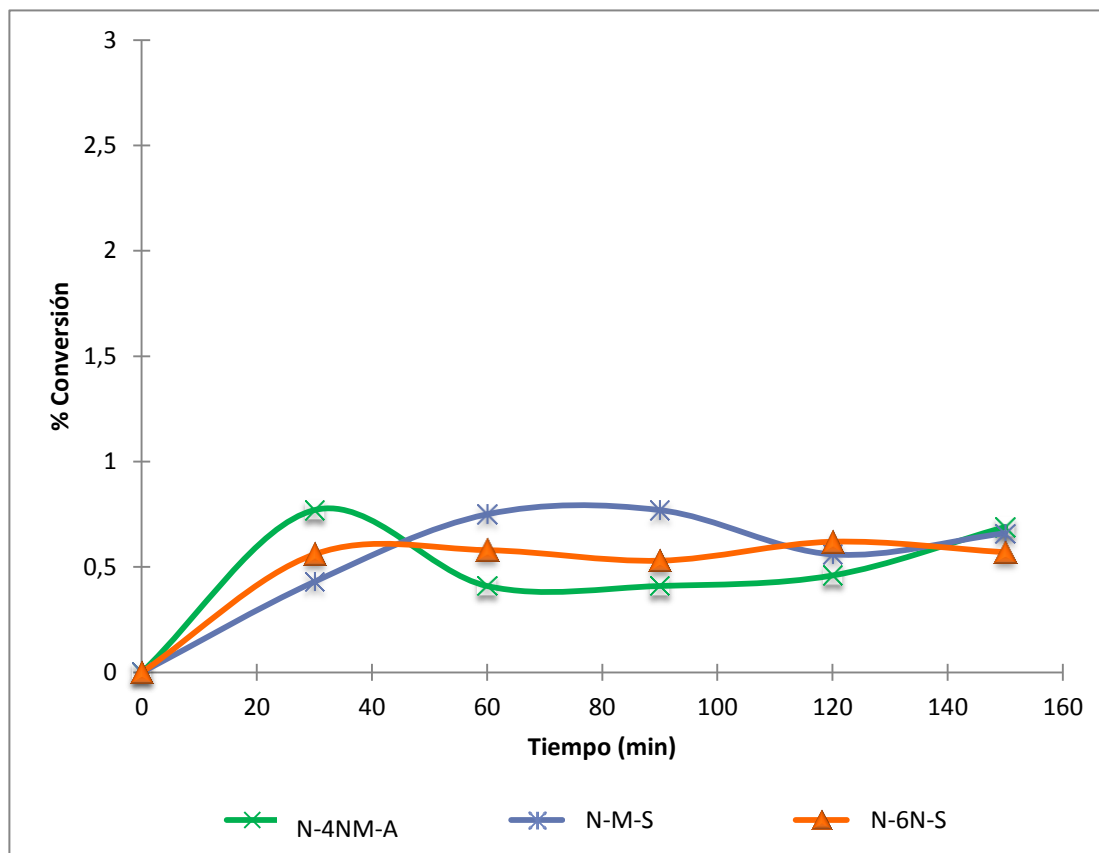


Figura N°22: Actividad catalítica en HYD de tiofeno de los nitruros.

CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones obtenida a partir del trabajo especial de grado realizado.

- La caracterización fisicoquímica de los precursores indican la formación de compuestos metal orgánicos de niobio-molibdeno en donde la hexametenetramina estaría actuando como ligando bidentado.
- Los resultados de DRX, AQE, EDX, de los catalizadores obtenidos a partir de los precursores por el método de RTP, indican la formación de una mezcla de fases de bimetálicas y monometálicas de carburos o nitruros de niobio-molibdeno con alta dispersión en los soportes.
- Los catalizadores bimetálicos de Nb-Mo presentan mayor conversión hacia la reacción de HDS de tiofeno en comparación con las reacciones de HYD de tolueno y HDN de piridina, presentando una mayor selectividad hacia la ruta de la hidrogenólisis del enlace C-S.

RECOMENDACIONES

En esta sección se darán una serie de recomendaciones mejorar los resultados obtenidos en las próximas investigaciones que se lleven a cabo para carburos y nitruros de niobio-molibdeno.

- Probar la síntesis de catalizadores con mayor porcentaje atómico de Mo, ya que la mayoría de este elemento se quedaba disuelto en la solución y no se obtuvieron los porcentajes deseados del mismo en los sólidos sintetizados.
- Se recomienda que a la hora de sintetizar los catalizadores, se haga en un reactor que tenga mayor diámetro, para así poder sintetizar mayor cantidad del sólido en una sola carga, ya que para este trabajo de grado se tuvo que realizar la síntesis en dos pasos, lo cual pudo dar como resultados sólidos con características distintas.
- Al momento de sintetizar los carburos, se recomienda usar una temperatura de reacción menor, para que no se obtengan sólidos tan cristalinos, y con formaciones de carbón en la estructura del catalizador.
- Para hacer la medición de la actividad catalítica, es recomendable que la HDS de tiofeno, la HYD de tolueno y la HDN de piridina, se hagan cada una por separado, ya que cuando se hacen juntas, no se puede apreciar la actividad catalítica de la HYD y de la HDN, por ser la reacción de HDS la más favorecida durante el experimento.

REFERENCIAS BIBLOGRÁFICAS

- Afanasiev, P. (2002). New Single Source Route to the Molybdenum Nitride Mo_2N . *Inorg. Chem.* 2002, 41, 5317-5319.
- Analuisa, M. (2009). Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica para la reacción de hidrodesulfuración de carburos y nitruros de niobio-molibdeno soportados en alúmina y sílica. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Ahuja, I. H., Singh, R., Yavada, Y. L. (1981). Hexamethylenetetramine complexes with manganese (II), cobalt (II), nickel (II), copper (II), zinc (II) and cadmium (II) thiocyanates. *Spectrochimica Acta* 37A, 6, 407-414.
- Armenise, S. (2006). Síntesis, caracterización y ensayo catalítico de nitruros de niobio-molibdeno en reacciones de hidrotratamiento. Universidad de Carabobo. Valencia.
- Astruc, D. (2003) *Química Organometálica*, 1º ed. Madrid. 345.
- Babich, I.V., Moulijn, J.A., (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams, *FUEL*. 82, 607-631.
- Brnicevic, N., (1976). Oxalato complexes of niobium and tantalum-I. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 37, 719-721.
- Callister, W., (1998). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales* Estados Unidos: Reverté. 460 p.
- Carballo, L., (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*, Bogotá.
- Chadwick, D., Atkinson, A. y Laosiripojana, N. (2003). Methane conversion over Nb-doped ceria. *Catalysis Today*, 78, 433-438.
- Chirinos, J., Maldonado, R., Díaz, Y., Brito, J. L. (2005). Evaluación de carburos de Mo, Co-Mo y Ni-Mo soportados sobre carbón activado para la hidrodesulfuración de tiofeno. *Rev. Fac. Ing., U.C.V.* 20, 43-48.
- Chorkendorff, I. y Niemantsverdriet J.W., (2003). *Concepts of modern catalysis and kinetics*. 1º ed.

- Chouzier S., Vrinat M., Cseri T., Roy-Auberger M., Afanasiev P. HDS and HDN activity of (Ni,Co)Mo binary and ternary nitrides prepared by decomposition of hexamethylenetetramine complexes. *Applied Catalysis a-General*, 400, 82-90
- Córdova, J.L., 1992 De Catálisis y Cachondeces. De trópicos y Entropía. *Revista de la Facultad de Educación de Albacete*, ISSN 0214-4824. 39-48 p
- Furimsky, E. (2003). Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Applied Catalysis*. 240, 1–28.
- Gaborit, V., Allali, N., Danot, M., Geantet, C., Cattenot, M., Breyse, M. y Diehl F. (2003). Hydrotreating properties of mixed $Nb_xMo_{1-x}S_2$ alumina supported catalysts. *Catal. Today*, 78. 499–505.
- García, E (2009). Síntesis de catalizadores a base de Nb y Mo para la hidrodesulfuración de tiofeno. Informe de pasantía. Instituto Universitario de Tecnología. Altos de Pipe.
- Gates, B., Katzer, J. y Schuit, G., (1979). *Chemistry of catalytic processes*. McGraw Hill.
- González, D., (2009). Síntesis y Caracterización de carburos y nitruros de niobio para ser empleados en la hidrodesulfuración del tiofeno. Universidad Central de Venezuela. Caracas
- Harris, D.C., (2001). *Análisis químico cuantitativo*, Editorial Reverté, Barcelona.
- Houalla M., (1980). Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co-Mo/AlO, *Journal of Catalysis*, N° 61. 523-527 p.
- Kodama, S., Ichikuni, N., Bando, K., Hara, T., Shimazu, S., (2008). Preparation of supported NbC catalysts from peroxoniobic acid and in situ XAFS characterization. *Applied Catalysis*, 343, 25–28.
- Lipsch, J., Schuit, G., (1969). Model for the hydrodesulfurization of thiophene and the monomethylthiophenes. *Journal Catalysis*. 15, 179.
- Nag, N. K. (1984). On the mechanism of the hydrogenation reactions occurring under hydroprocessing conditions. *Applied Catalysis*, 10.53-62.
- Nakamoto, K. (1997), *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Ediciones John Wiley & Sons, New York.
- O'Brien, R.J., Xu, L., Bi, X.X., Eklund, P., Davis, B., Oyama, S. (1996). *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*; Blackie, Glasgow. 362-ss.

- Palacios, S. (2002), Dimensionamiento de una unidad para la producción de hidrógeno a partir de gases residuales. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. México.
- Pfaff, C. (2006). Seminario I. Síntesis y caracterización de nuevos materiales en base a niobio y vanadio y su uso en hidrotratamiento. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Ramanathan, S., Oyama, S. (1996). New Catalysts for Hydroprocessing Transition Metal Carbides and Nitrides. *PhysChem*, 99, 16365-16372.
- Ramírez J. (1981), Hidrodesulfuración de crudos pesados. Trabajo de Ascenso, Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes. Mérida.
- Ranhotra, G., Haddix, G., Bell, A. y Reimer, J. (1987). Catalysis over molybdenum carbides and nitrides. *Journal Catalysis*, 108, 24–39.
- Rodríguez, P. (2002), Estudio de las propiedades superficiales, estructurales y catalíticas de carburos y nitruros de vanadio. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela.
- Sayag, C., Suppan, S., Trawczynski, J., Djéga-Mariadassou, G. (2002). Effect of support activation on the kinetics of indolehydrodenitrogenation over mesoporous carbon black composites-supported molybdenum carbide. *Fuel Proc. Technol* 77-78:261-267.
- Schmal, M., Mendes F., Pérez, C.A., Soares, R.R., Noronha, F.B., (2003). Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, 78, 449.
- Speight, J. G. (2004). New approaches to hydroprocessing. *Catalysis Today*, 98, 55–60.
- Schwartz, V. y Oyama, S. (2000). Supported bimetallic Nb-Mo Carbide: Synthesis, Characterization, and Reactivity. *J. Phys. Chem.*, 104, 8800-8806.
- Skoog, D. A., Holler F. J., Nieman, T. (2000). Principios de Análisis Instrumental, 5^{ta} ed. Madrid, España. McGraw-Hill.
- Shafi R. y Hutchings, J.G., (2000) Hydrodesulfuration of hindered dibenzothiophenes: an overview, *Catalysis Today*, 59. 423-442.

- Shih S. R., Katzer J. R., Kwart H. y Stiles A. B., (1977) American Chemical Society, Division of Petroleum. Chem. Prepr. 22 919.
- Stern E. W., (1988). Simultaneous hydrodenitrogenation of pyridine and hydrodesulfurization of thiophene over carbon-supported platinum metal sulfides. 119. 1-7.
- Teixeira da Silva, V.L.S., (1996). Niobium Carbide Synthesis from Niobium Oxide: Study of the Synthesis Conditions, Kinetics, and Solid-State Transformation Mechanism. Journal of Solid State Chemistry, Academic Press, 123, 168-182.
- Topsoe, H., Clausen, B. S., Massoth, F.E. (1996) Hydrotreating Catalysis. Springer, Berlin.
- Uchytel, J., Jakubickova, E., (1980). Krauss, M. Journal of Catalysis 64, 143.

APÉNDICE

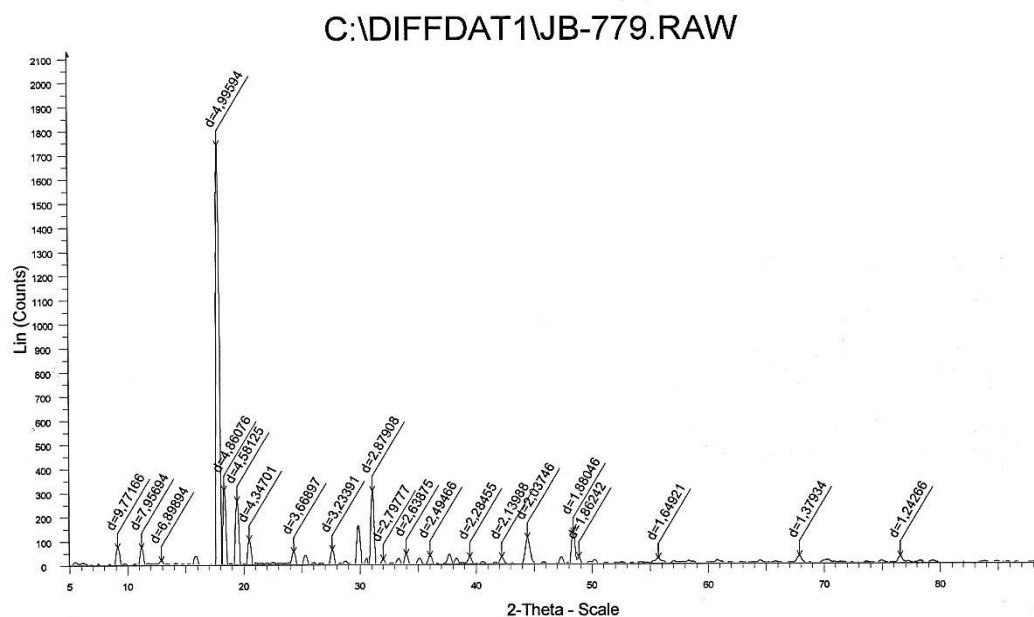
APÉNDICE A. Resultados de la caracterización por Difracción de Rayos X de los Precursores.

APÉNDICE B. Tarjetas utilizadas en para el análisis de los difractogramas.

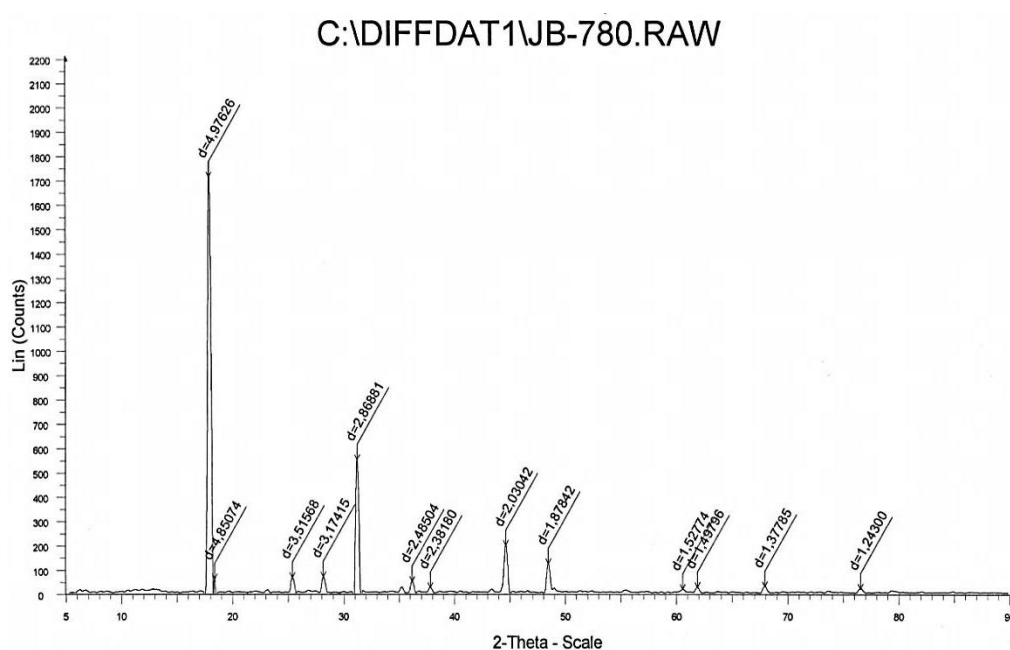
APÉNDICE C. Resultados de la caracterización de los precursores por Infrarrojo.

APÉNDICE A. Resultados de la caracterización por Difracción de Rayos X de los Precusores.

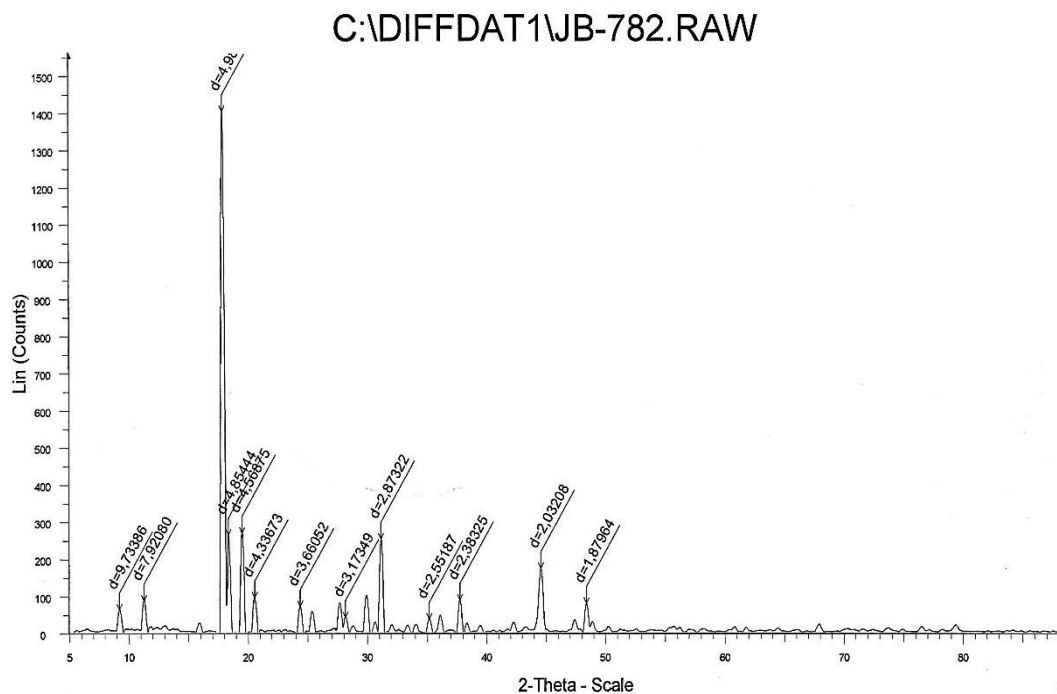
- Difractograma del precursor P-M-S



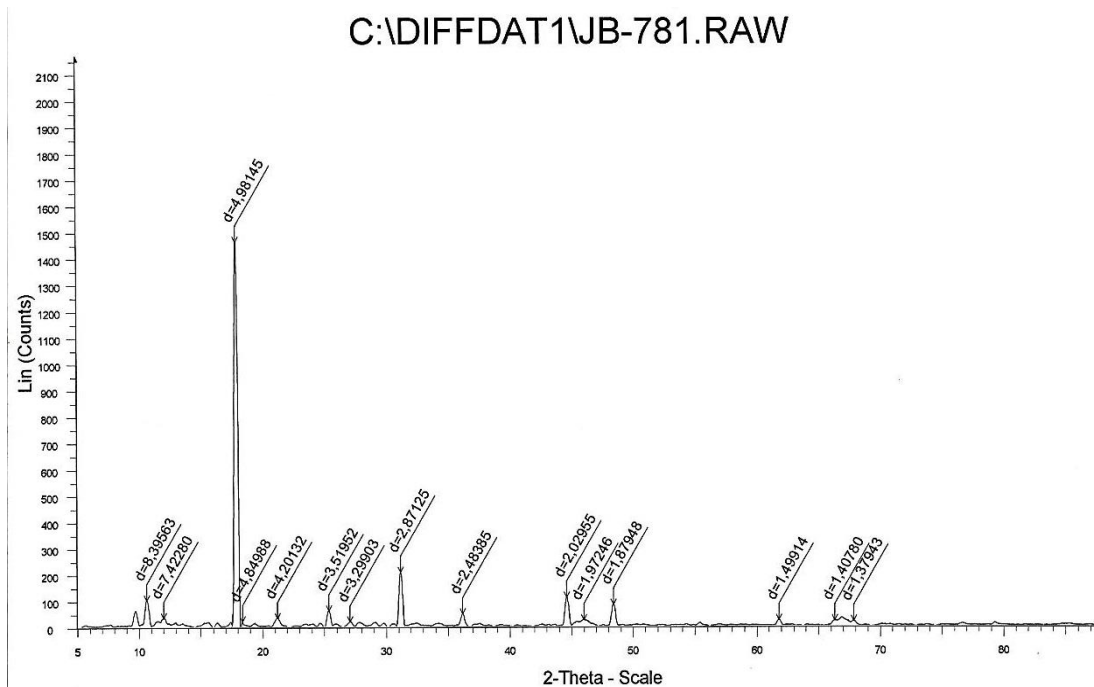
- Difractograma del precursor P-6N-S



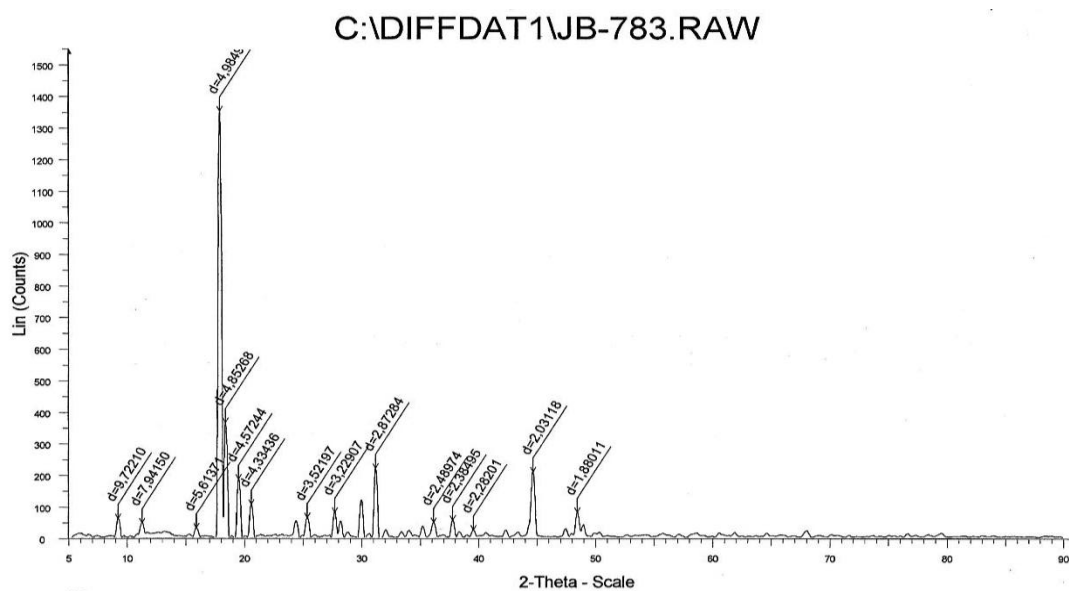
- Difractograma del precursor P-3NM-S



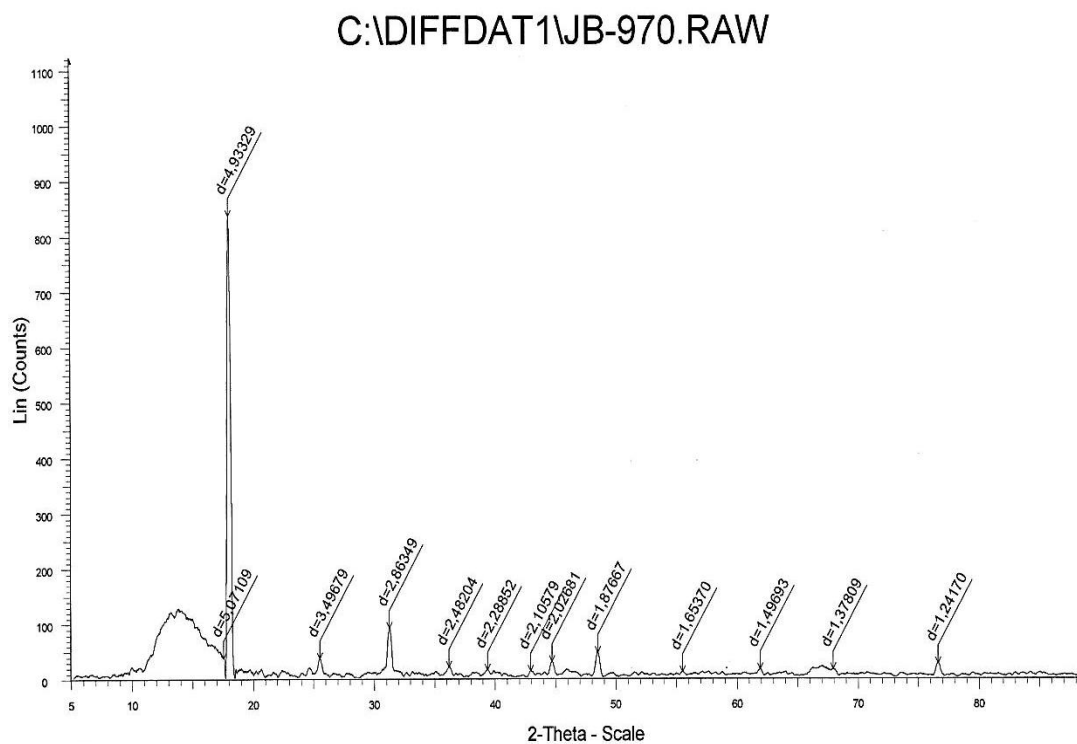
- Difractograma del precursor P-4NM-S



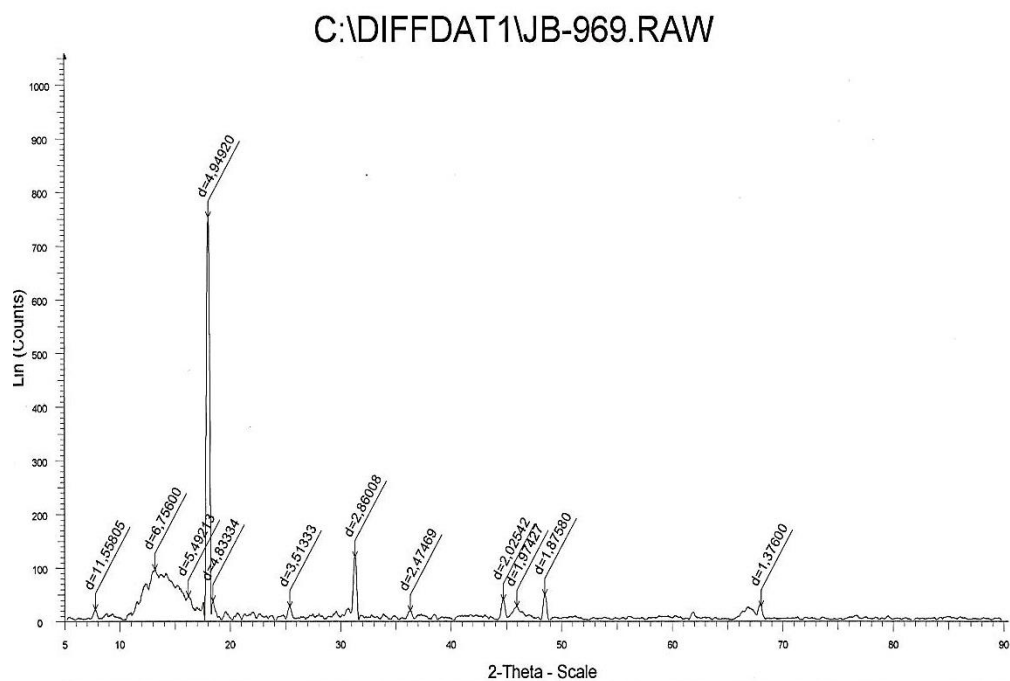
- Difractograma del precursor P-6NM-S



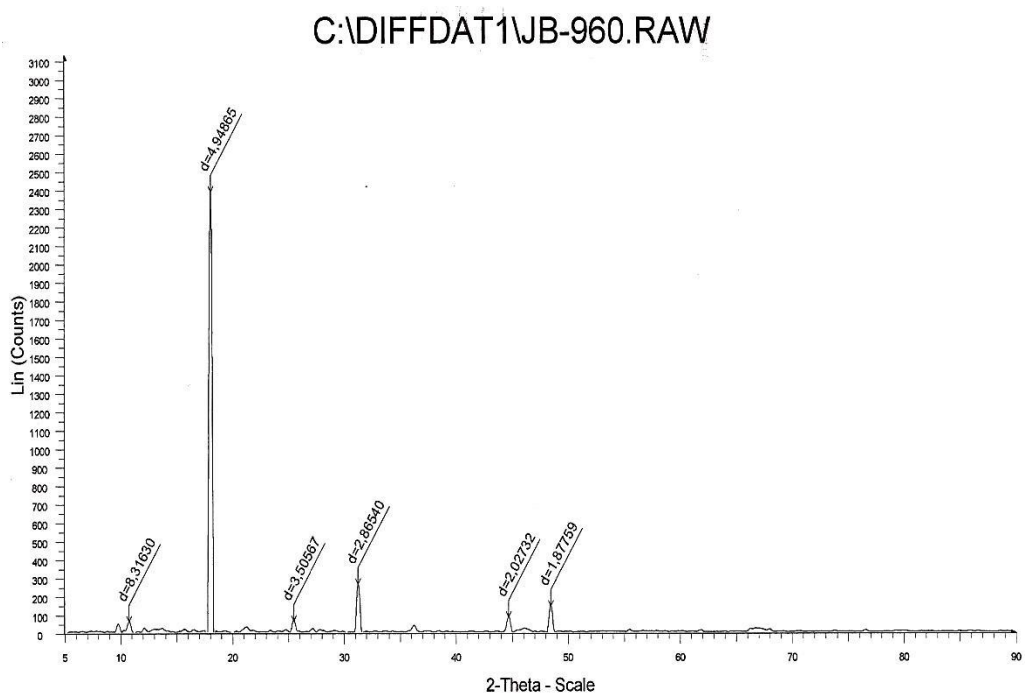
- Difractograma del precursor P-M-A



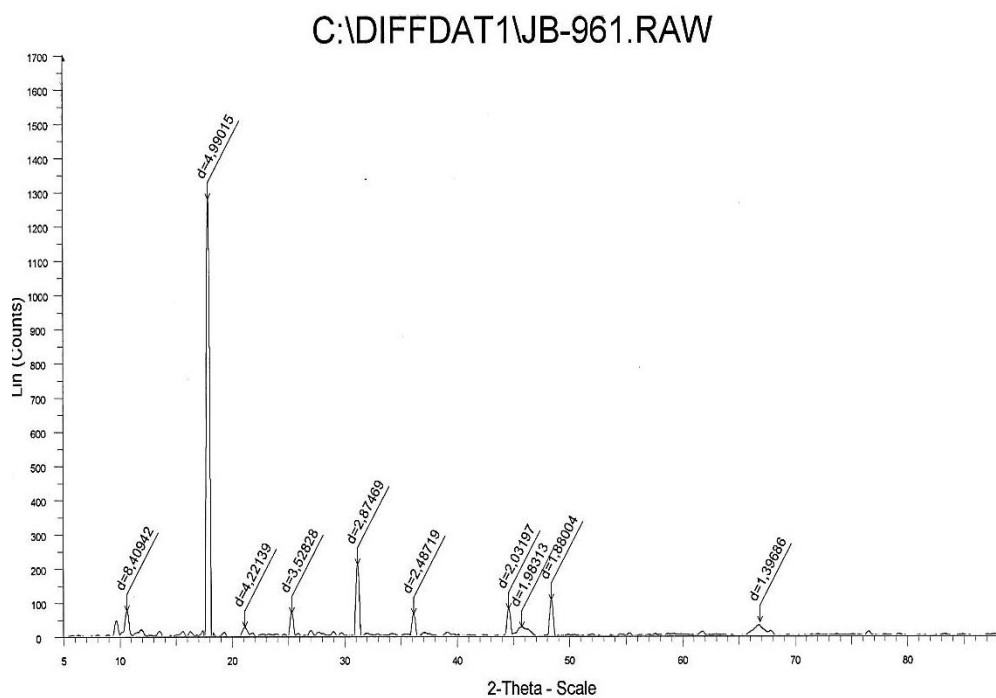
- Difractograma del precursor P-6N-A



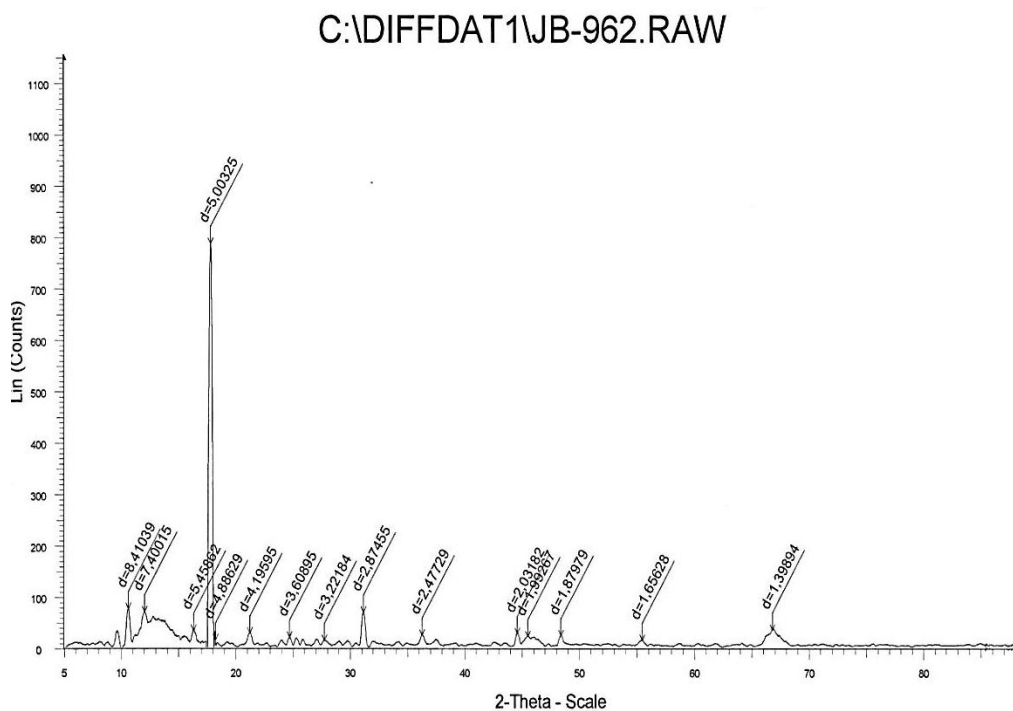
- Difractograma del precursor P-3NM-A



- Difractograma del precursor P-4NM-A

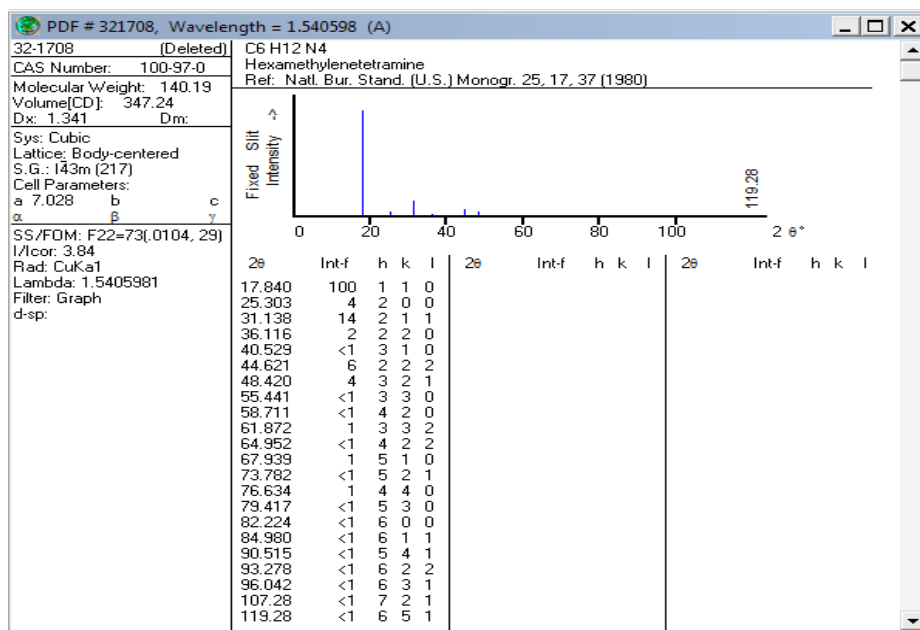


- Difractograma del precursor P-6NM-A

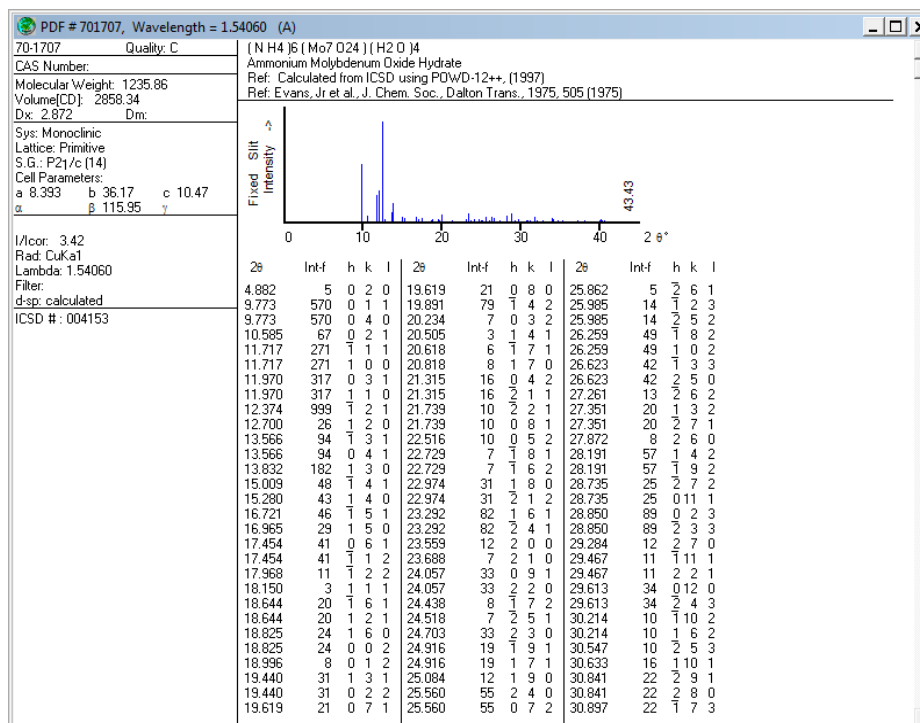


APÉNDICE B. Tarjetas utilizadas en para el análisis de los difractogramas.

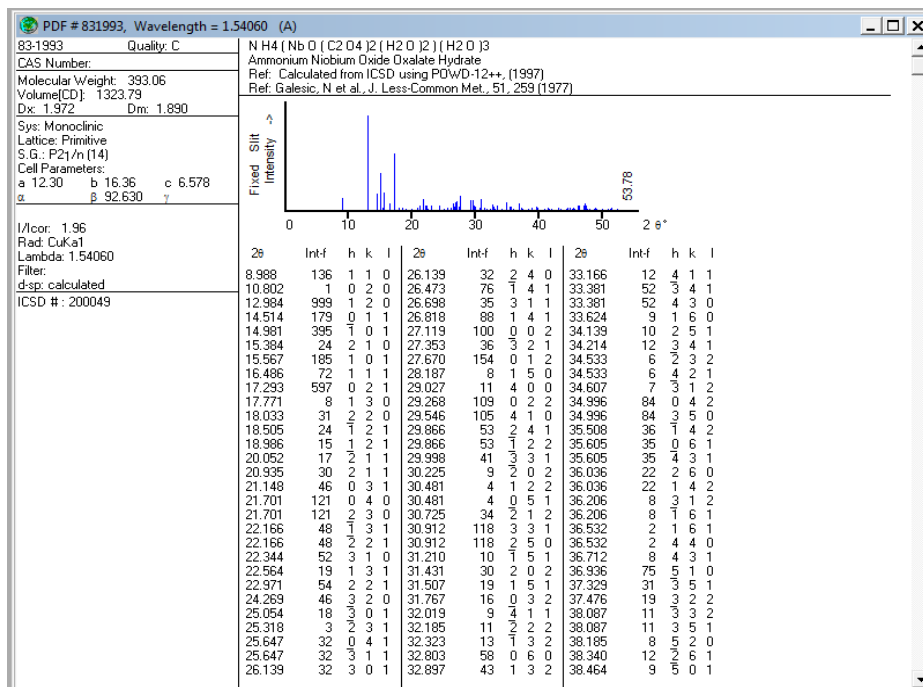
- Hexametilentetramina (JCPDS 32-1708)



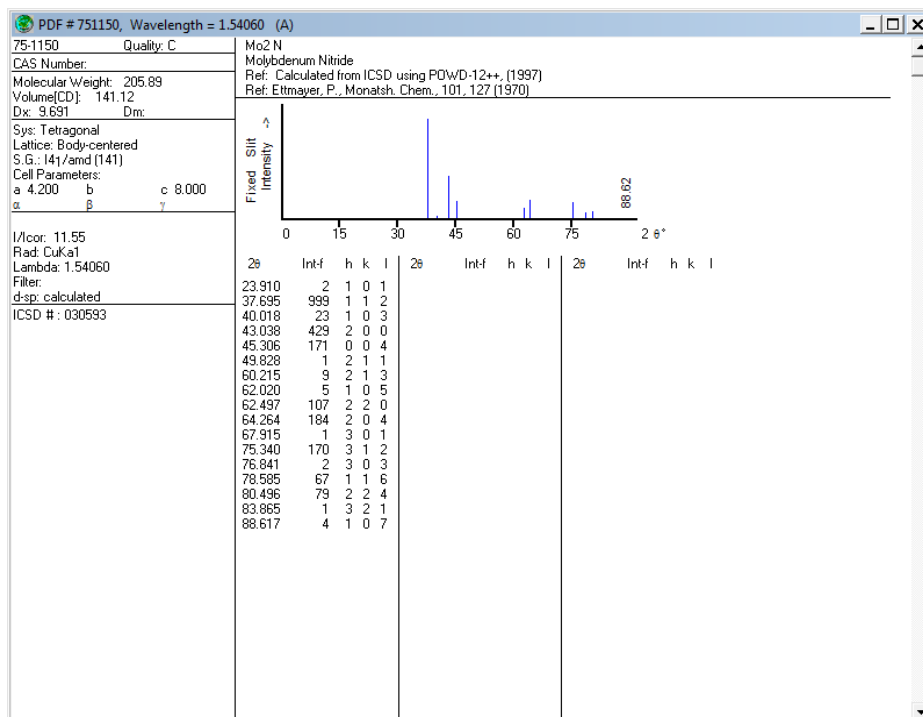
- Molibdato de amonio (JCPDS 70-1707)



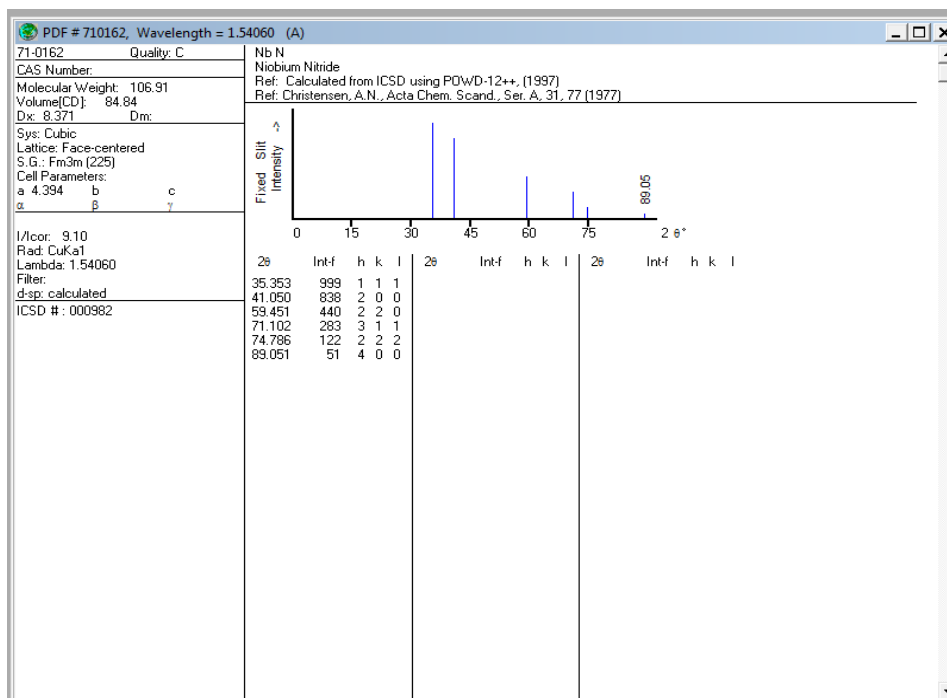
- Complejo amoniacal de oxalato de niobio (JCPDS 83-1993)



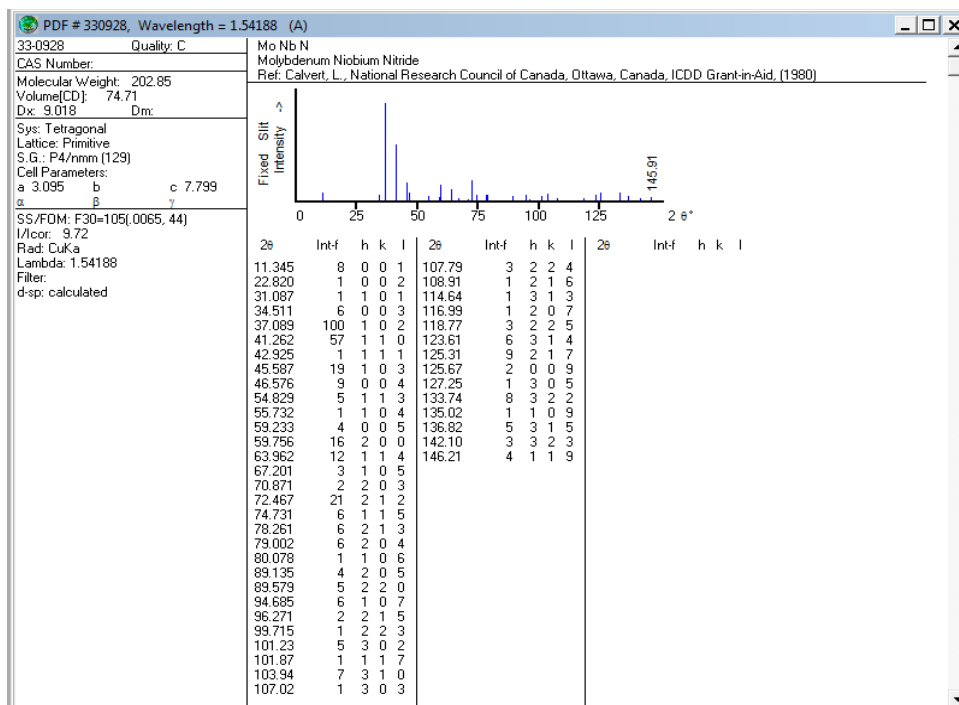
- Nitruro de molibdeno (JCPDS 75-1150)



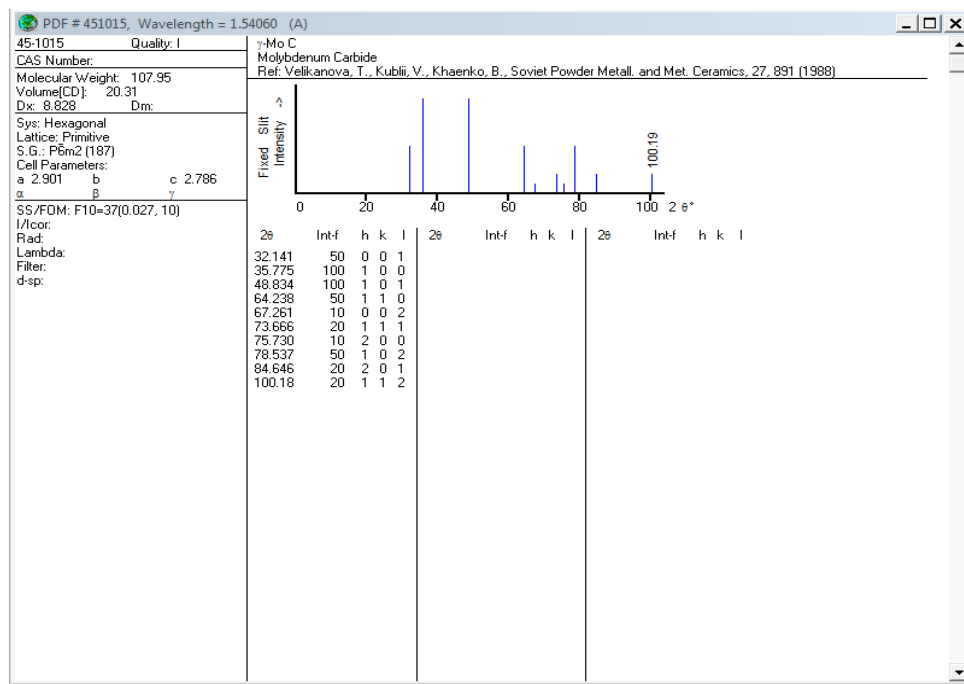
- Nitruro de niobio (JCPDS 71-0162)



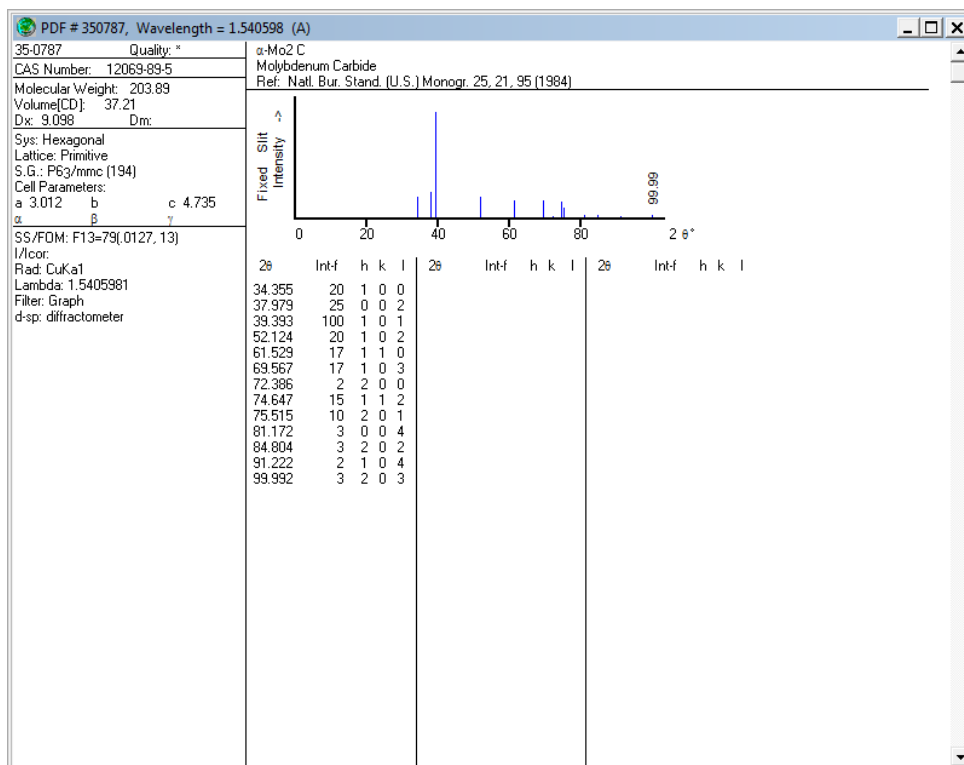
- Nitruro de niobio molibdeno (JCPDS 33-0928)



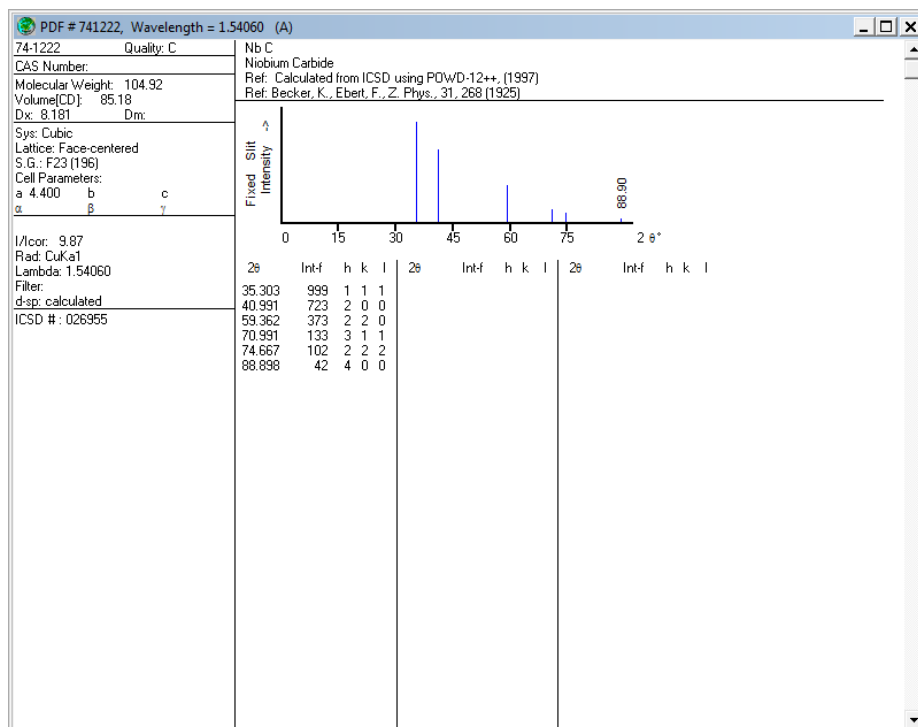
- Carburo de molibdeno (JCPDS 45-1015)



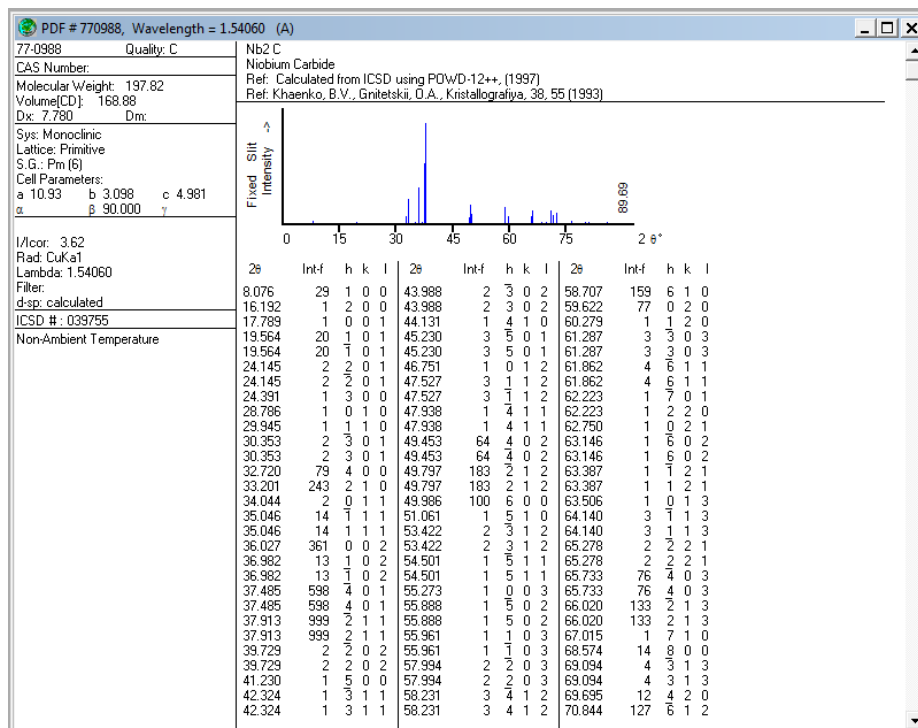
- Carburo de molibdeno (JCPDS 35-0787)



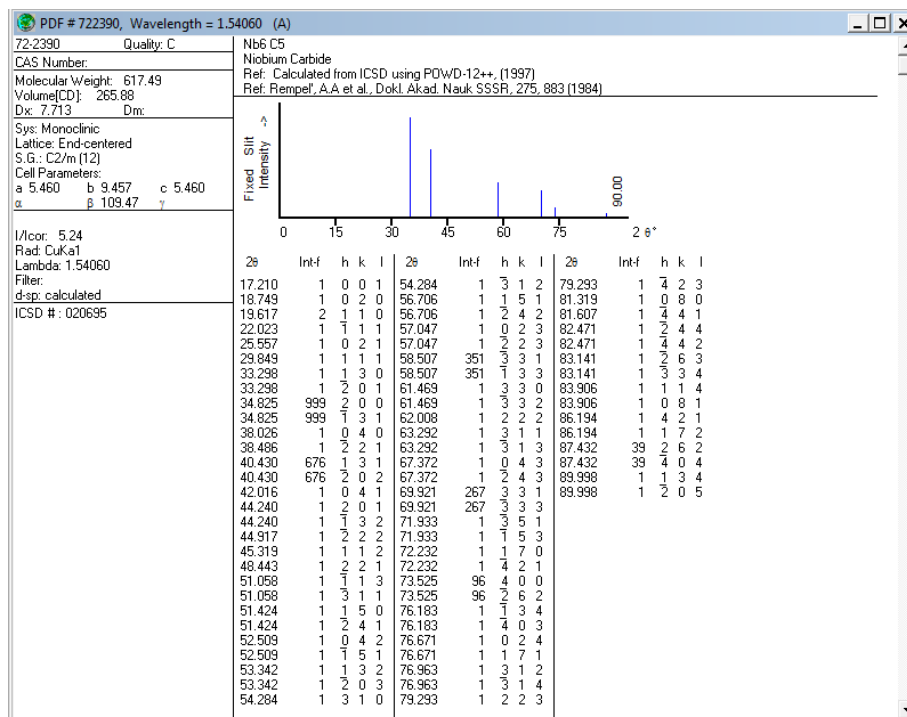
- Carburo de niobio (JCPDS 74-1222)



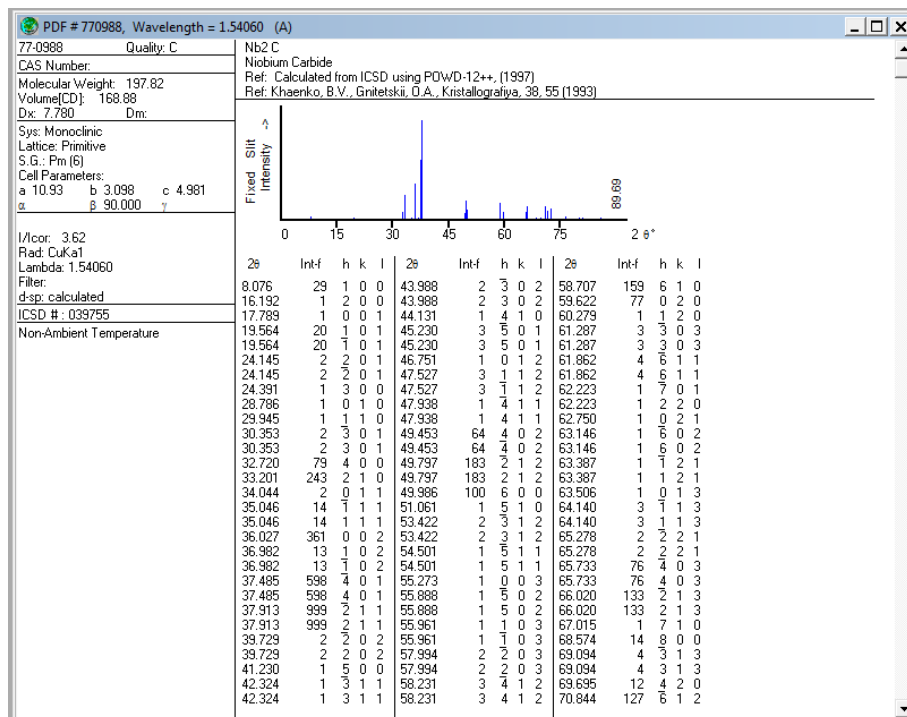
- Carburo de niobio (JCPDS 77-0988)



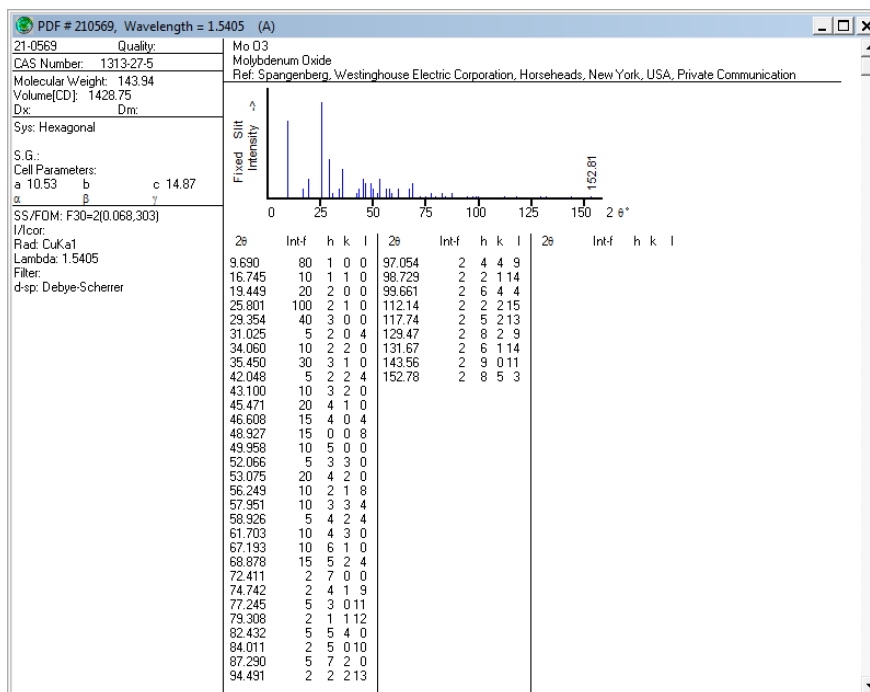
- Carburo de niobio (JCPDS 72-2390)



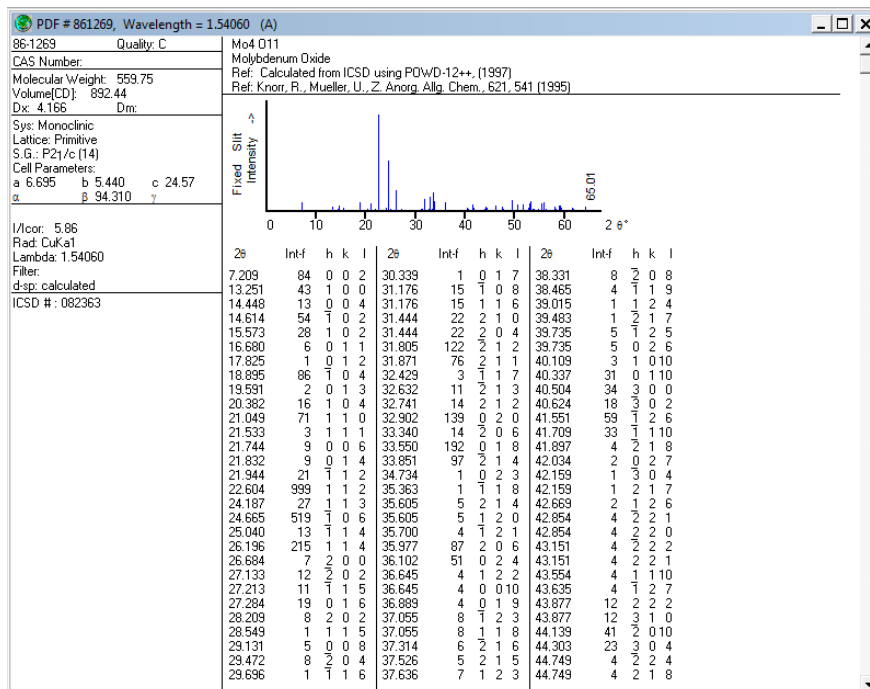
- Carburo de niobio (JPCDS 77-0988)



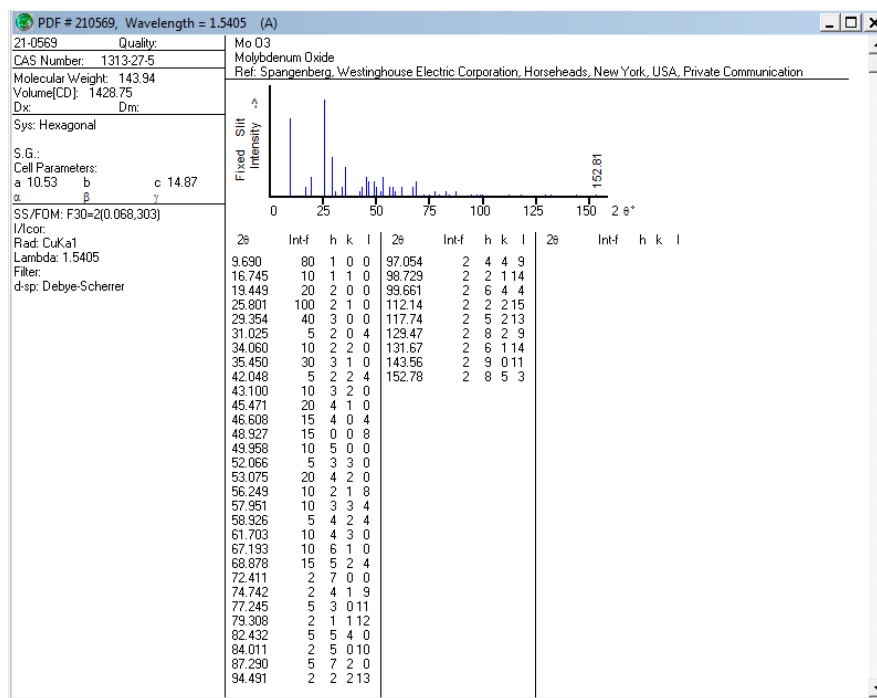
- Óxido de molibdeno (JCPDS 21-0569)



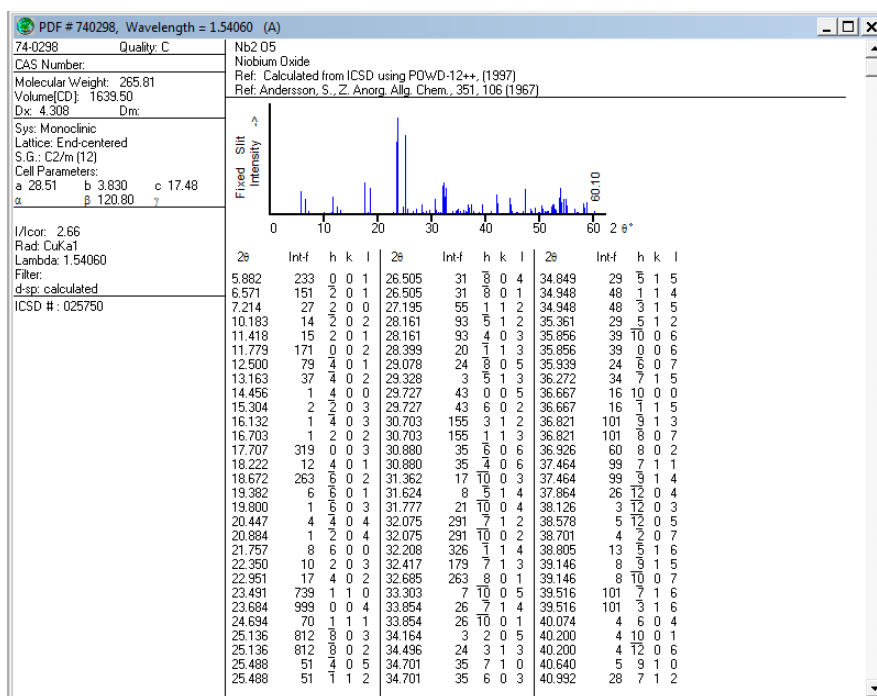
- Óxido de molibdeno (JCPDS 86-1269)



- Óxido de molibdeno (JCPDS 21-0569)

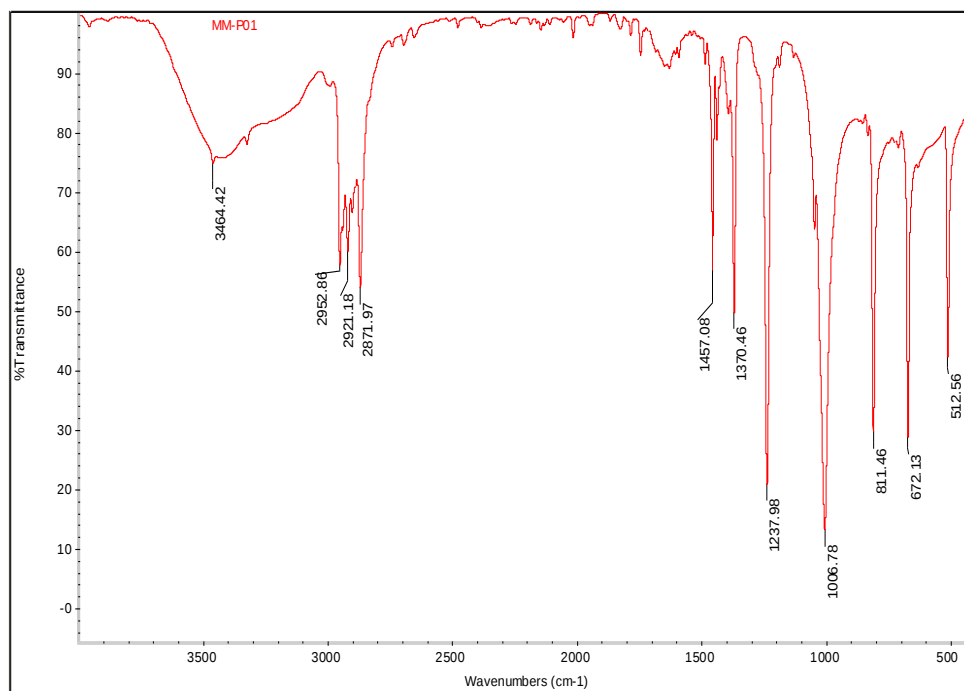


- Óxido de niobio (JCPDS 74-0298)

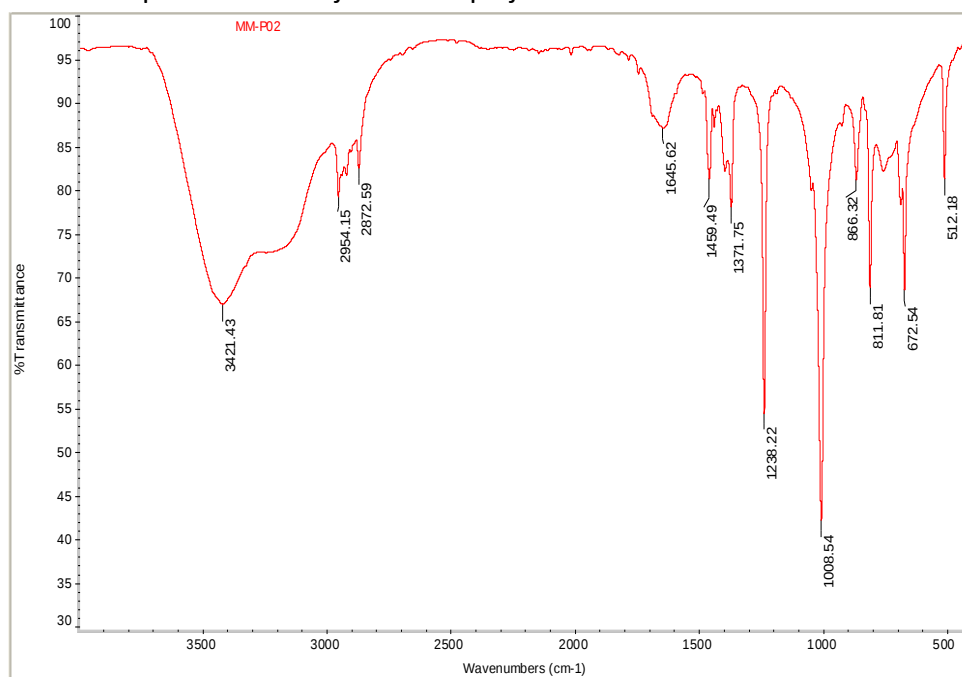


APÉNDICE C. Resultados de la caracterización de los precursores por Infrarrojo.

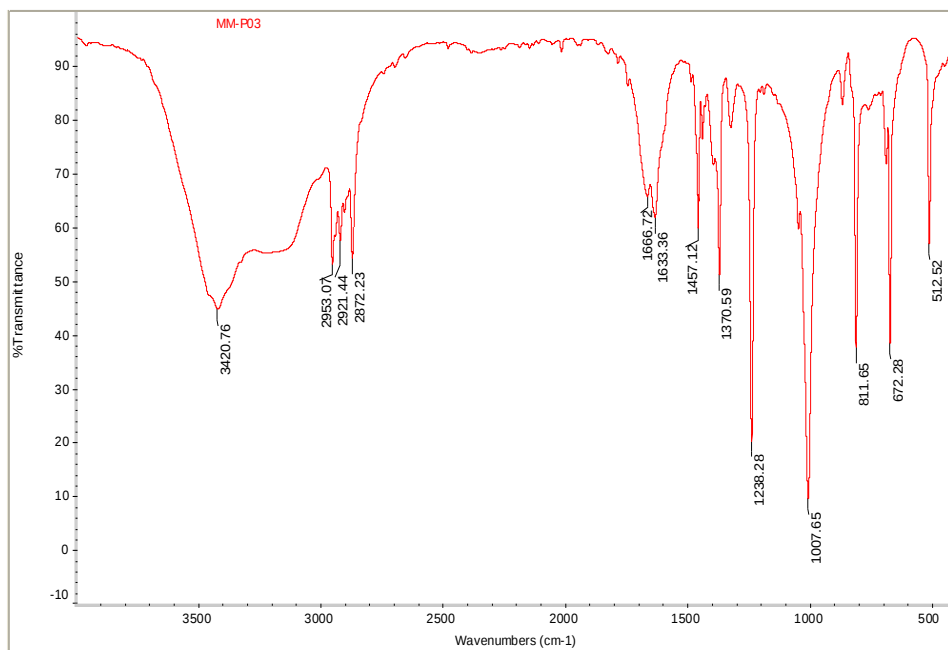
- Espectro Infrarrojo del complejo P-S.



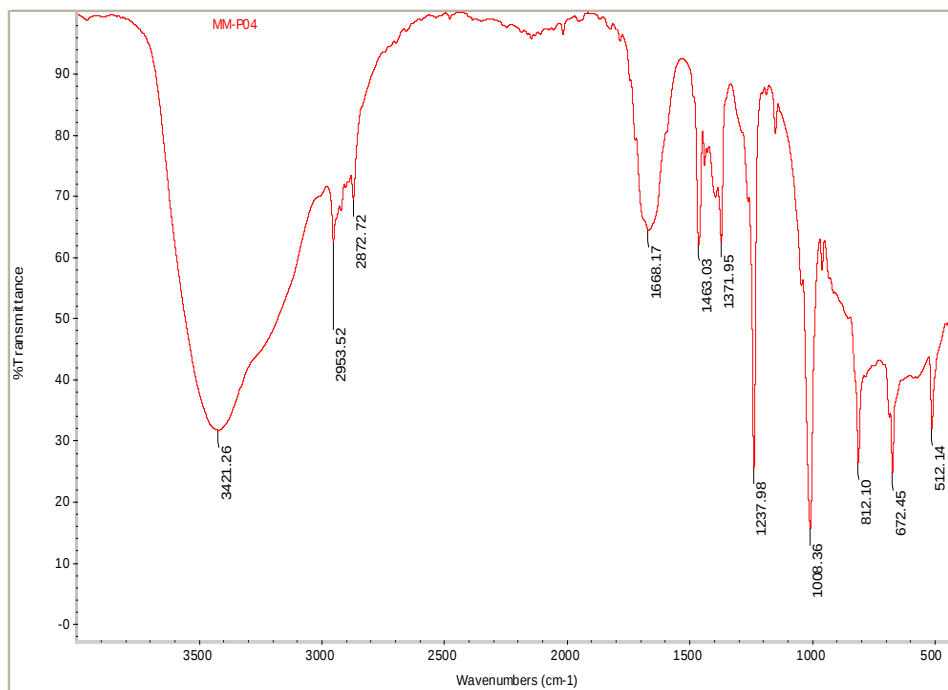
- Espectro Infrarrojo del complejo P-M-S.



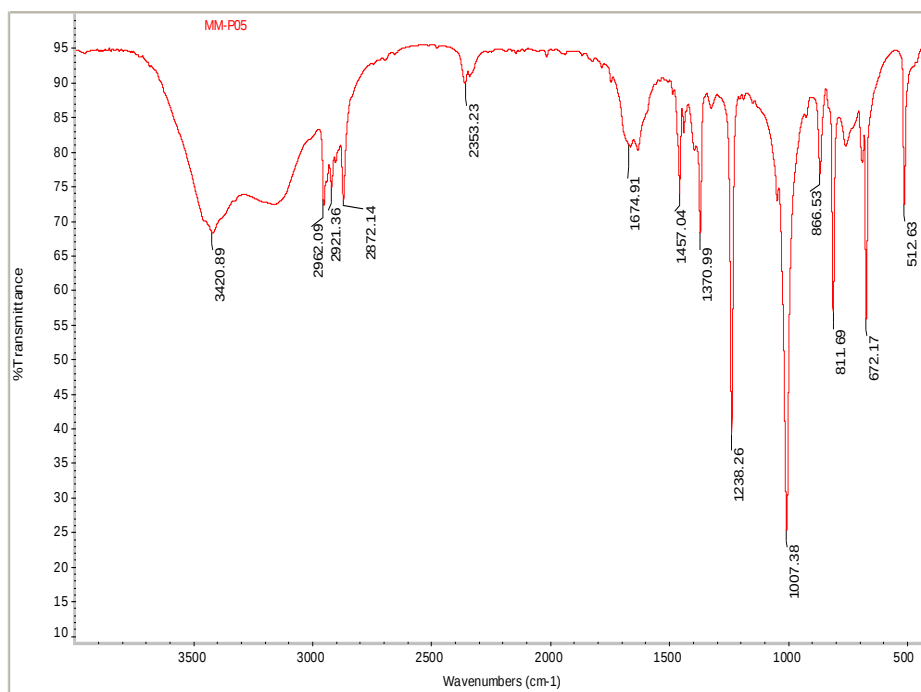
- Espectro Infrarrojo del complejo P-6N-S.



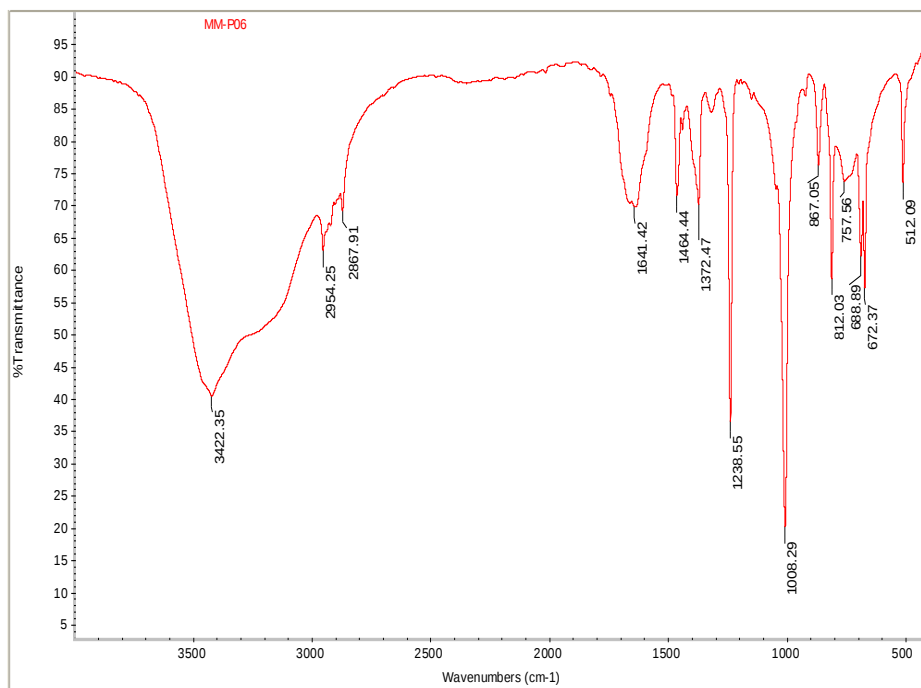
- Espectro Infrarrojo del complejo P-3NM-S.



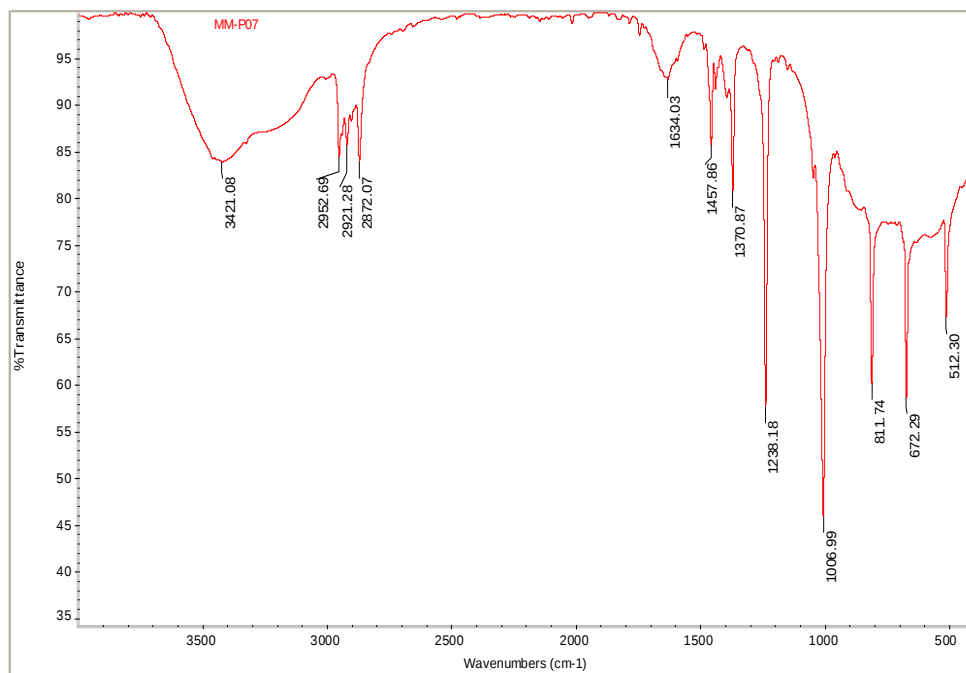
- Espectro Infrarrojo del complejo P-4NM-S.



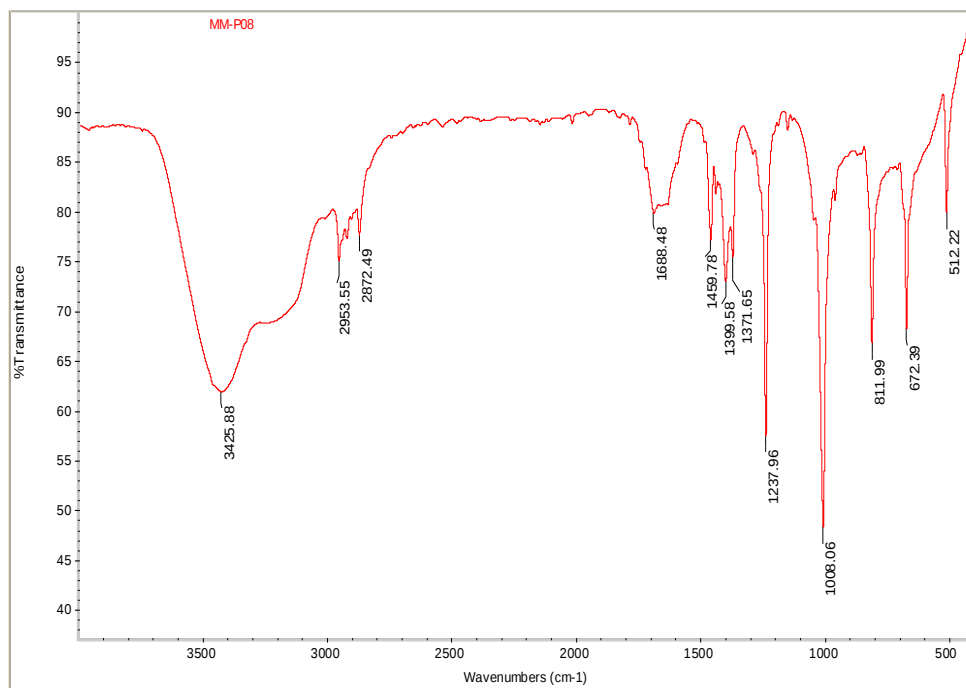
- Espectro Infrarrojo del complejo P-6NM-S.



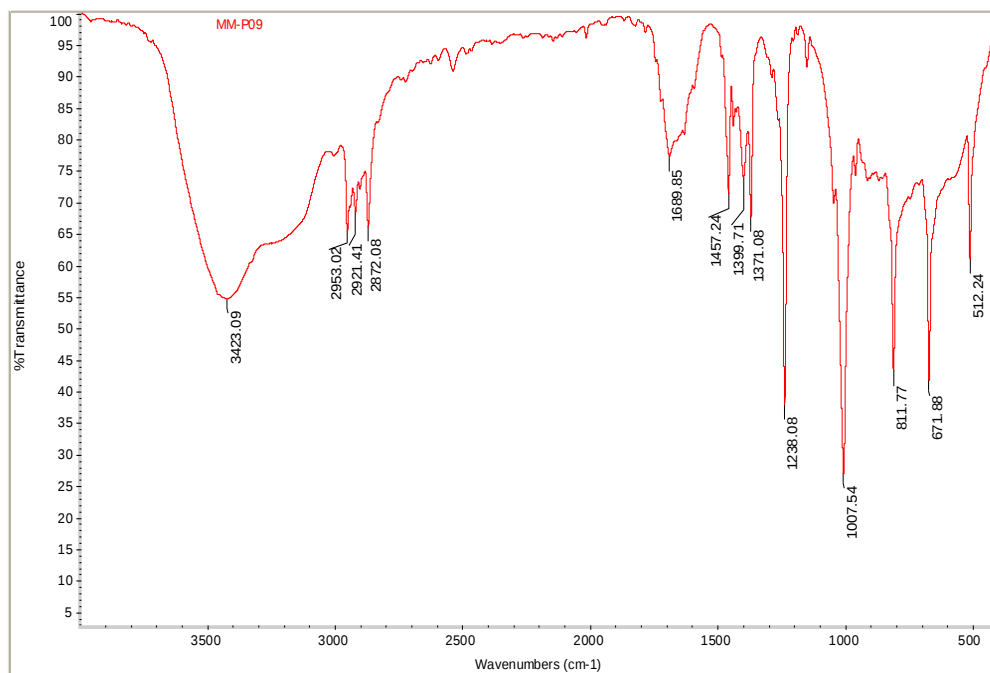
- Espectro Infrarrojo del complejo P-M-A.



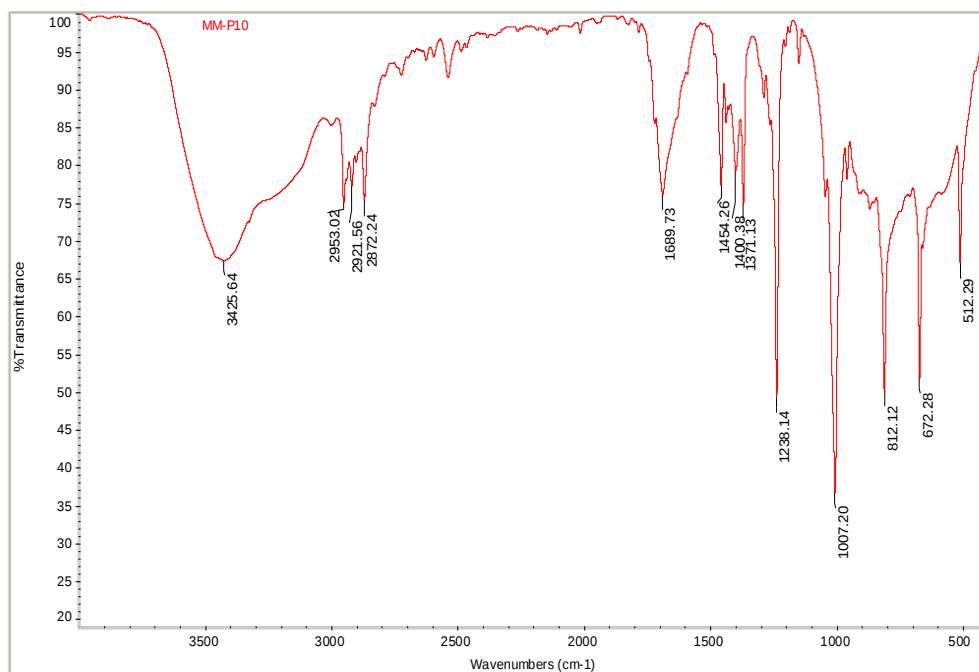
- Espectro Infrarrojo del complejo P-6N-A.



- Espectro Infrarrojo del complejo P-3NM-A.



- Espectro Infrarrojo del complejo P-4NM-A.



- Espectro Infrarrojo del complejo P-6NM-A.

