



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO PARA SER EVALUADOS EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por el Br. González Díaz Douglas José
para optar al título de Ingeniero Químico

CARACAS, 2009



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

BAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO PARA SER EVALUADOS EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

TUTOR: Prof. Carolina Pfaff

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por el Br. González Díaz Douglas José
para optar al título de Ingeniero Químico

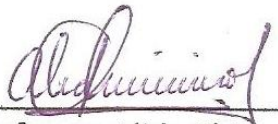
CARACAS, 2009

Caracas, 27 de abril de 2009

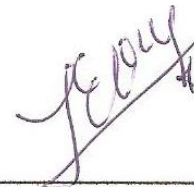
Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller **Douglas José González Díaz**, titulado:

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO PARA SER EVALUADOS EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO”

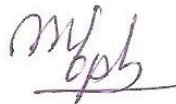
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor.



Profesora Alida Chirinos
Jurado



Profesor Leonardo Oropeza
Jurado



Profesora Carolina Pfaff
Tutora



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

*Para mi Familia,
por tantos años de lucha y apoyo.*

En primera instancia le doy gracias a la Ilustre Universidad Central de Venezuela, Alma Mater que me dio cobijo durante todos estos años de aprendizaje académico y personal, donde día a día estudié y hasta me relajé en sus majestuosas instalaciones, sus frondosos y vívidos jardines y sus pacíficas bibliotecas llenas de conocimiento tanto para internos como para personas ajenas al recinto universitario.

Mi más profundo agradecimiento a la profesora Carolina Pfaff por brindarme la oportunidad de compartir su espíritu de investigador, sensibilidad, optimismo, constancia, fraternidad, confianza... en fin amistad, gracias por la maravillosa experiencia vivida durante todo este tiempo, esperando trabajar en un futuro a su lado. Porque todo tiene su momento en la vida para bien o para mal, a pesar de no haberse concretado todo lo planteado.

Le doy gracias a mi familia, mis padres Irma Díaz y Douglas González, hermano José González y demás familiares, por su ayuda y apoyo incondicional durante tantos años de esfuerzo que se ven recompensados en este éxito y en muchos más que vendrán. Porque hasta con una mirada se ayuda bastante.

Al personal docente y administrativo del departamento de Química Aplicada y en especial a Alba Godoy y Franklin, por todo el apoyo prestado durante los tropiezos y altitudes de este trabajo. Por ser confidentes de tantos disgustos. Porque sin ustedes este trabajo no hubiese tenido el final feliz que tuvo. También por haber estado siempre allí, en los cuatro años de preparador en las diversas materias, a Rubén, por formarme en el ámbito técnico de un laboratorio químico, por los cafecitos en FACES, por ser un gran amigo.

A la gente del I.V.I.C., sobre todo a Yraida, por esas espectaculares lecciones académicas y personales durante mi estadía, demostrando además de ser excelente profesional, una

Sra. Julia, la Sra. Mary, la Sra. Alida y Pedro por su ayuda incondicional en cada momento. También agradezco a los chicos del lab., Franklin y Raquel, por la ayuda prestada en muchas ocasiones, a Carlos en DRX y hasta a la Sra. Petra (aunque mal humorada), al Dr. Brito, por permitirme la oportunidad de compartir con este grupo de trabajo tan maravilloso y especial. A todos, los voy a extrañar, hasta la vida en el IVIC..

A Leo, por ser mas que un jurado; ser un excelente amigo, brindándome su apoyo incondicional en cada instante, por sus ideas oportunas, sus consejos, su mano siempre útil y presta al trabajo sobre todo en las vicisitudes presentadas.

A mis profesores en Ingeniería, por los conocimientos brindados durante estos años; a muchos de ellos por ir más allá de la barrera alumno-profesor, por ser amigos. Y a todos aquellos que aun sin haber sido profesores siempre me ayudaron cuando les necesité.

A la gente de Ciencias, Paulino, Rafael, etc. por toda la ayuda prestada durante mi estadía en el laboratorio, a pesar de no haber obtenido el éxito deseado, tal vez por mí, pero influenciado por las malas vibras del lugar. Por los cafecitos de las largas y agotadoras tardes de montar y desmontar el equipo.

A Vanessa, por ser una excelente amiga en todo momento... durante estos seis largos años... porque si con alguien me gustaba estudiar era contigo y con María, pero bueh... ella decidió alejarse... Por haber compartido a tu lado tantos trabajos y proyectos durante toda la carrera, en especial el diseño, jajaja...también hazle extensivo mi agradecimiento a tu familia, en especial a tu abuela, por acogerme en su casa todos esos días de estudio y relax...

Finalmente, a todos mis verdaderos amigos, por tolerar tantas rabietas y despechos académicos, por los excelentes momentos vividos a lo largo de toda mi vida y en especial durante la elaboración de este trabajo y por estar allí siempre que los necesite

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO PARA SER EVALUADOS EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

Tutor: Prof. Carolina Pfaff. Caracas, U.C.V. Tesis. Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Año 2009, p.

Palabras claves: Nitruros, Carburos de Niobio, Hidrotratamiento, HDS, RTP.

Resumen: Se sintetizaron carburos y nitruros de niobio (másicos), donde la fuente de niobio, vino dada por el complejo Amoniacal de Niobio Oxalato (ANO), cuya formula es: $((\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)2\text{H}_2\text{O}].3\text{H}_2\text{O})$; para ser evaluados como potenciales catalizadores en reacciones de hidrodeshulfuración de tiofeno. Los carburos fueron sintetizados de dos maneras: usando el complejo y a partir de nitruros; ambos casos empleando una mezcla de metano en hidrógeno al 20% vol; mientras que los nitruros se sintetizaron con el complejo y amoniaco. Todos estos bajo diversas condiciones de temperatura (500-950°C), caudal (100 mL/min) y rampa de calentamiento (5-20°C/min.); mediante la Reacción a Temperatura Programada (RTP). Se pasivaron con una mezcla de oxígeno en argón al 1% molar con caudal de 50mL/min. por espacio de 0-90 min. Se caracterizaron todos los sólidos obtenidos mediante técnicas analíticas como: Difracción de Rayos X (DRX), Área Superficial (BET) y Análisis Químico. Los nitruros que arrojaron mayor área superficial (60-160m²/g) fueron sintetizados con rampa mixta de 20 y 10°C/min. hasta 800°C y por espacio de tiempo que va desde 0-120 min., formándose NbN (cúbico, PCPD 71-0300); mientras que los carburos de mayor área (46-66m²/g) fueron sintetizados a partir de un nitruro de niobio, ya que no se podía sintetizar los mismos a partir de la sal a las condiciones deseadas, obteniéndose a 950°C con rampa de 10°C/min por 120min, siendo el compuesto predominante NbC (monoclínico, PCPD 78-2288). En los diversos sólidos sintetizados, se observó la presencia de óxidos del metal: Nb₂O₅ (ortorrómbico, PCPD 30-0873) a 700°C y NbO₂ (tetragonal, PCPD 82-1142) a 900°C. Los mejores sólidos fueron evaluados en reacciones de HDS de tiofeno, realizándose una presulfuración con disulfuro de carbono por espacio de 120 min.; en el proceso de HDS se obtuvieron conversiones cercanas al 21% para los nitruros y 4% para los carburos, lo que se evidencia en baja actividad catalítica en dicha reacción, desactivándose los nitruros a la hora de reacción, mientras que los carburos seguían activos al cabo de las 2 horas de evaluación.

ÍNDICE

	Pág.
INTRODUCCIÓN _____	1
CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA _____	3
1.1 Planteamiento y Formulación del Problema _____	3
1.2. Objetivos _____	4
1.3. Justificación de la Investigación _____	4
CAPÍTULO II: MARCO REFERENCIAL _____	5
CAPÍTULO III: MARCO TEÓRICO _____	11
3.1. Catálisis _____	11
3.1.1. Generalidades _____	11
3.1.2. Clasificación _____	12
3.1.3. Estructura _____	13
3.1.4. Funcionamiento _____	14
3.1.5. Desactivación y Regeneración _____	16
3.2. Refinación del Petróleo _____	19
3.2.1. Generalidades _____	19
3.2.2. Uso de los catalizadores _____	20
3.3. Hidrotratamiento _____	21
3.4. Catalizadores de Metales de Transición y su aplicación en el Hidrotratamiento _____	24
3.5. El Niobio y sus Aplicaciones _____	25
3.6. Método de Reducción a Temperatura Programada _____	26

ÍNDICE (cont.)

	Pág.
CAPÍTULOIV: MARCO METODOLÓGICO _____	29
4.1. Nivel y Diseño de Investigación_____	29
4.2. Procedimiento Experimental_____	29
4.2.1. Síntesis de los Catalizadores_____	29
4.2.2. Caracterización de los Catalizadores_____	36
4.2.3. Evaluación en Hidrodesulfuración (HDS)_____	39
CAPÍTULOV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN _____	42
5.1. Síntesis de los Catalizadores_____	42
5.2. Caracterización de los Catalizadores_____	54
5.3. Evaluación en Hidrodesulfuración_____	58
CAPÍTULOV: ASPECTOS ADMINISTRATIVOS _____	62
5.1. Recursos humanos, materiales y financieros_____	62
CONCLUSIONES _____	63
RECOMENDACIONES _____	65
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	67
APÉNDICES _____	71
ANEXOS _____	103

TABLAS, FIGURAS Y GRÁFICOS

	Pág.
<u>Tablas</u>	
Tabla Nº 1: Catalizadores comerciales y sus respectivos venenos_____	18
Tabla Nº 2: Límites máximos de azufre permitido en los combustibles de la Comunidad Europea _____	22
Tabla Nº 3: Contenido de azufre en los combustibles Venezolanos, según el Plan Siembra Petrolera 2006- 2012_____	22
Tabla Nº 4: Nitruros sintetizados. _____	32
Tabla Nº 5: Carbuos sintetizados. _____	35
Tabla Nº 6: Resumen del análisis de área superficial por el método BET. _____	55
Tabla Nº 7: Composición Química de los sólidos sintetizados. _____	56

<u>Figuras</u>	
Figura Nº 1: Energía de activación con y sin catalizador_____	12
Figura Nº 2: Partes de un catalizador_____	13
Figura Nº 3: Mecanismo de operación de un catalizador heterogéneo_____	15
Figura Nº 4: Reacciones involucradas en la hidrosulfuración (HDS) del tiofeno_____	23
Figura Nº 5: Tabla Periódica, indicando la ubicación del niobio_____	25
Figura Nº 6: Procedimiento de síntesis de nitruros de niobio_____	30
Figura Nº 7: Diagrama del equipo de NbN _x _____	32
Figura Nº 8: Reactor de NbN _x ._____	33
Figura Nº 9: Equipo empleado en la síntesis de NbN _x ._____	34
Figura Nº 10: Diagrama del equipo de NbC _x ._____	35
Figura Nº 11: Equipo de Análisis Químico marca Dupont 945._____	37
Figura Nº 12: Equipo de Difracción de Rayos X, marca SIEMENS D5005_____	37
Figura Nº 13: Equipos de determinación de Área Superficial, Quantasorb____	38
Figura Nº 14: Equipo de Cromatografía con Integrador acoplado_____	39
Figura Nº 15: Procedimiento aplicado en la hidrosulfuración de tiofeno____	39
Figura Nº 16: Diagrama del equipo empleado en la hidrosulfuración de Tiofeno_____	40
Figura Nº 17: Equipos y contenedores empleados en el proceso de HDS A) Reactor. B) Burbujeador de CS ₂ . C) Burbujeador de C ₄ H ₄ S____	41
Figura Nº 18: Imagen del equipo empleado en la hidrosulfuración de tiofeno_____	41
Figura Nº 19: Microscopía Electrónica de Transmisión_____	57
Figura Nº 20: Microscopía Electrónica de Barrido_____	57
Figura Nº 21: Logos del Dpto. de Química Aplicada (Ingeniería-U.C.V.) y del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.)____	62

Gráficos

Gráfico N° 1: Difracción de Rayos X (DRX) de Nitruros. Temp. de Síntesis_____	43
Gráfico N° 2: Difracción de Rayos X (DRX) de Nitruros. Rampa de Calentamiento de Síntesis_____	44
Gráfico N° 3: Difracción de Rayos X (DRX) de Nitruros. Tiempo de Reacción.____	45
Gráfico N° 4: Difracción de Rayos X (DRX) de Nitruros. Precursor para los Carburos_____	46
Gráfico N° 5: Difracción de Rayos X (DRX) de Carburos. Temp. de Síntesis_____	47
Gráfico N° 6: Difracción de Rayos X (DRX) de Nitruros. Rampa de Calentamiento de Síntesis_____	49
Gráfico N° 7: Difracción de Rayos X (DRX) de Nitruros. Temp. de Síntesis (2)____	50
Gráfico N° 8: Difracción de Rayos X (DRX) de Nitruros. Pasivación_____	51
Gráfico N° 9: Difracción de Rayos X (DRX) de Nitruros. Tiempo de Reacción____	51
Gráfico N° 10: Análisis Térmico (TGA) del Complejo Amino de Niobio Oxalato_	53
Gráfico N° 11: Conversión del tiofeno para la reacción de Hidrodesulfuración (P. atm.)_____	58
Gráfico N° 12: Cromatograma ejemplo observado en HDS_____	59
Gráfico N° 13: Difractograma para el sólido DG-N-06 antes y después de evaluar en HDS_____	60
Gráfico N° 14: Conversión del tiofeno para la reacción de Hidrodesulfuración (7atm.)_____	61

INTRODUCCIÓN

El petróleo y sus derivados, son considerados desde fines del siglo XIX, como la fuente de energía a nivel mundial más empleada; pero su empleo trae consigo altos niveles de contaminación al ambiente, debido a la presencia de ciertos heteroátomos, entre los cuales se encuentran: cloro (Cl), nitrógeno (N), azufre (S), entre otros; que al combinarse con el oxígeno (O), el hidrógeno (H) o entre si, dan lugar a compuestos altamente dañinos al ambiente y a los seres que de él dependemos.

No es sino hasta mediados del siglo XX que surgen los descubrimientos sobre el poder altamente contaminante de los derivados del petróleo, por lo que se comienzan a desarrollar tecnologías para producir derivados más limpios, tratando de disminuir el contenido de estos heteroátomos (siendo el azufre y el nitrógeno, los de mayor interés) a valores cercanos a 500 partes por millón (ppm) para finales de dicho siglo. Para ello se incluyen dentro del proceso de refinación unidades de Hidrotratamiento, las cuales son específicas para cada heteroátomo, entre las cuales se tienen: la Hidrodesulfuración (HDS) para reducir el contenido de azufre, Hidrodesnitrogenación (HDN) para el nitrógeno, Hidrodesmetalización (HDM) para ciertos metales, Hidrodesoxigenación (HDO) para el oxígeno, entre otras.

La Hidrodesulfuración consiste en la reducción de átomos de azufre presentes en moléculas de los derivados del petróleo, dando lugar como producto secundario el Sulfuro de Hidrógeno (H_2S) (y/o Azufre). Para tal fin, se emplean catalizadores, compuestos cuyo fin es acelerar la velocidad de reacción, sin alterar la termodinámica de la misma, ni consumirse en el proceso; estos catalizadores generalmente son sólidos, de estructura y naturaleza variadas a lo largo de los años, siendo actualmente, los más

metálicos a base de molibdeno (Mo), níquel (Ni), cobalto (Co), entre otros.

Algunos aspectos de interés en el estudio de los catalizadores empleados en la industria del petróleo, es buscar catalizadores que generen alta conversión y selectividad, disminuyendo el envenenamiento y desactivación de los mismos, o lograr su auto regeneración con el fin de evitar o disminuir el tiempo empleado en las paradas de plantas requeridas para el cambio y/o reactivación del catalizador.

Actualmente, la tendencia es producir combustibles limpios, logrando reducir la cantidad de azufre presente por debajo de 50 ppm, cumpliendo con lo fijado por las diversas leyes, como la planteada en la comunidad Europea de 10 ppm para el año 2010, y Venezuela con 15 ppm, según el Plan Siembra Petrolera 2006-2012. Es por ello que surge la necesidad de desarrollar nuevos catalizadores capaces de alcanzar la remoción de los contaminantes hasta las nuevas regulaciones ambientales presentes y futuras.

Para ello diversos investigadores estudiar la forma de obtención de dichos sólidos, siendo uno de estos métodos la elaboración de carburos y nitruros mono y bimetálicos, másicos o soportados por el método de Reacción a Temperatura Controlada (RTP), siendo usados los metales de transición de los grupos IV, V y VI, entre ellos el niobio, por lo que se desea investigar la formación de dichos sólidos como continuidad académica de la tesis doctoral de la prof. Carolina Pfaff, sintetizando sólidos con condiciones más extremas de tiempo y de rampas a las trabajadas por ella.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Planteamiento y Formulación del Problema.

En la actualidad existen procesos químicos industriales de gran interés, pero muchos de ellos involucran reacciones químicas donde alcanzar el equilibrio o las condiciones finales de interés requieren de cierto tiempo el cual no se dispone debido a factores económicos y de proceso, es por ello que surge el uso de los catalizadores, compuestos que disminuyen ese tiempo requerido y/o mejora las condiciones de Presión, Volumen y Temperatura (PVT) de estas, aumentando la velocidad en que se lleva a cabo la reacción sin afectar su termodinámica.

Dichos catalizadores pueden ser de diversas formas y estructuras, siendo algunos de ellos los carburos y nitruros de metales de transición como los carburos y nitruros de niobio (Nb), aplicados en diversos procesos tales como síntesis de amoníaco, hidrogenación de olefinas, metanación y procesos de Hidrotratamiento, este último con el fin de reducir el contenido de ciertos elementos (heteroátomos) que envenenan las corrientes de refinerías como lo son el flúor (F), el bromo (Br), el cloro (Cl) y principalmente el azufre (S) y el nitrógeno (N), es por ello que se desea: Sintetizar y Caracterizar carburos y nitruros de niobio utilizando como precursor un complejo amoniacal de niobio $((\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ por el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP) para ser evaluados en la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno.

1.2.1. Objetivo General.

Sintetizar y Caracterizar carburos y nitruros de niobio (Nb_xC_y , Nb_xN_y) a partir de una sal específica de niobio ($(NH_4)[NbO(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O]$) y diversos gases de reacción (metano, amoníaco e hidrógeno) por el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP) para ser evaluados en la Hidrodesulfuración de tiofeno.

1.2.2. Objetivos Específicos.

- 1.- Sintetizar carburos y nitruros de niobio a partir de hidrógeno y metano para los carburos, y amoníaco para los nitruros, mediante la técnica de Reacción a Temperatura Programada (RTP).
- 2.- Caracterizar los sólidos obtenidos mediante las técnicas de Difracción de Rayos X, Análisis Químico Elemental y Área Superficial .
- 3.- Evaluar el comportamiento catalítico de los carburos y nitruros de niobio en la reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno.

1.3. Justificación de la Investigación.

El presente Trabajo de Grado, tiene como finalidad primordial sintetizar, caracterizar y evaluar el comportamiento de sólidos catalíticos (carburos y nitruros de niobio) en el proceso de hidrodesulfuración de tiofeno, compuesto presente en las diversas corrientes de refinería, como molécula modelo azufrada, en el petróleo, para producir así derivados con menor contenido de azufre, lo que se traduciría en menos contaminación ambiental y un bajo costo energético.

CAPÍTULO II

MARCO REFERENCIAL

2.1. Antecedentes Bibliográficos.

La comprensión del mecanismo de funcionamiento de los catalizadores ha sido un problema muy desafiante y elusivo. Según Smith (1991), Sabatier fue el primero en sugerir que el mecanismo de la actividad del níquel como catalizador de hidrogenación, puede involucrar la formación de un compuesto químico; el hidruro de níquel. Desde entonces se le ha seguido dando importancia al factor químico, lo cual manifestó en su publicación del año 1920 (primer libro de catálisis).

Posteriormente; Taylor, Balandin y Beeck (1958) comprobaron en 1948 la importancia de las *propiedades geométricas*. De acuerdo con este concepto, la actividad catalítica de una superficie sólida depende de la separación entre los átomos, lo que facilita la adsorción de las moléculas reactantes.

En Smith (1991) se mencionan los trabajos de Boudart y Beeck, donde en 1948 debilitaron los conceptos de las consideraciones geométricas, acentuando la importancia de las *propiedades electrónicas*. En 1948, Dowden (y su grupo de trabajo) propusieron que los catalizadores se clasificaran, en base a su movilidad de electrones, como conductores, semiconductores y aislantes.

Los catalizadores conductores son los metales y exhiben la propiedad de quimisorción por transferencia de electrones. Los semiconductores son los óxidos. Los catalizadores aislantes incluyen algunas sustancias de uso muy común como silicatos, alúmina y sus

estructuras elevadas, se supone que los electrones no pueden moverse a través de estos sólidos con la suficiente libertad como para que puedan actuar como conductores.

Estas sustancias son también ácidos fuertes, su actividad en las muchas reacciones de hidrocarburos que catalizan, se debe probablemente a la formación de iones carbonio en los centros ácidos de la superficie. Aunque se han publicado muchos artículos sobre los mecanismos de los iones carbonio, el trabajo original de Whitmore y la posterior investigación de Greensfelder, describen perfectamente los conceptos básicos. Conviene hacer notar que la teoría electrónica también tiene incertidumbres, y que en la actualidad debe considerarse como un concepto transitorio. No obstante, proporciona un método conveniente, y probablemente útil, para clasificar los catalizadores sólidos.

En las últimas décadas ha incrementado el interés en estudiar los efectos que originan el uso de metales de transición como catalizadores, sobre todo aquellos correspondientes a los grupos IV y V de la Tabla periódica y en especial los sólidos obtenidos por la adición de átomos como el carbono (C), el oxígeno (O), el azufre (S) y el nitrógeno (N) a las estructuras cristalinas de los metales dando lugar a compuestos con propiedades fisicoquímicas únicas y de gran valor en la catálisis heterogénea (Ziolek, 2003 y Brayner, 2000); Al añadir estos átomos al niobio se puede obtener compuestos como carburos de niobio (Nb_xC_y), nitruros de niobio (Nb_xN_y), oxinitruros de niobio ($Nb_xO_zN_y$), sulfuros de niobio (Nb_xS_y), entre otros.

La adición del nitrógeno al niobio da como resultado los nitruros de niobio, obtenidos de forma general por la nitración de los óxidos de niobio, entre los cuales tenemos: Nb_2N - β -fase Hexagonal, Nb_4N_3 - γ -fase Tetragonal, NbN - σ -fase Cúbica (Ziolek, 2003 y Aleksanyan, 2001), Nb_5N_2 , Nb_3N_2 donde estos últimos son productos de la interacción directa del gas nitrógeno y el niobio vaporizado a una temperatura de 300K (Ziolek, 2003 y Yang, 2000).

niobio y nitrógeno son los oxinitruros de niobio, soportados sobre alúmina, sintetizados y estudiados por Brayner (2000), para su uso en la Deshidrogenación de ciclohexano preparados por el método de deposición química.

Los carburos de niobio son otra clase de compuestos catalíticos sintetizados por diversas vías, incluyendo la interacción directa del niobio atomizado y el carbono a altas temperaturas o a través de sus diferentes óxidos con una mezcla Metano/Hidrógeno (Ziolek, 2003 y Kim, 1999) u algún otro Gas que contenga carbono (C_2, C_3, C_4 , Gas Natural). Algunos carburos de niobio obtenidos experimentalmente son Nb_2C , NbC , Nb_4C_3 , entre otros donde la relación Nb/C varía entre 0,7 y 0,99. De forma general entre las técnicas de preparación utilizadas para producir carburos y nitruros de un metal de transición se mencionan, el contacto directo del metal atomizado con carbono para los carburos o nitrógeno para formar los nitruros; y a partir de los óxidos de los metales de transición. No obstante no son los únicos métodos, ya que también pueden ser preparados a partir de sales específicas que contengan el metal como lo es el caso de Rodríguez y su equipo de trabajo (2004) que lograron formar carburos y nitruros de vanadio a partir de una sal (Metavanadato de amonio); o bien sea variando el gas de síntesis como el caso de P.G.Li (2007) que partió del C_3N_4 , obtenido por la reacción dada entre el $C_3N_3Cl_3$ y el Li_3N .

Estos carburos y nitruros presentan una gran variedad de aplicaciones en diversas áreas en donde la de mayor importancia es en los procesos de Hidrotratamiento, debido a que surge la necesidad de eliminar los heteroátomos (N, S) y Metales de compuestos asociados al petróleo, ya que en ciertas reacciones, se originan compuestos como los óxidos de nitrógeno y azufre que son altamente volátiles y tóxicos. En el caso del azufre se habla de la Hidrodesulfuración (HDS), donde los carburos y nitruros juegan un papel importante como es el caso de los oxinitruros de niobio en la conversión del tiofeno; mientras que en el caso del nitrógeno se habla de la Hidrodesnitrogenación (HDN).

En el área, es el referente a la adición de pequeñas cantidades de compuestos a base de niobio a catalizadores, con el fin de mejorar su actividad hacia alguna reacción en específico, tales como:

Chadwick y otros (2003): Estudiaron el efecto del niobio en catalizadores de cerio para la conversión de metano. Trabajaron con reacciones entre el nitrato de cerio y el cloruro de niobio para obtener sólidos con 5 y 1,4% de niobio. Dentro de las técnicas de caracterización empleadas se tuvieron DRX, (donde se obtuvo que $\text{Nb}_2\text{O}_5 > 5\% \text{Nb/CeO}_2 > 1,4\% \text{Nb/CeO}_2$), área BET ($\text{CeO}_2 > 5\% \text{Nb/CeO}_2 > 1,4\% \text{Nb/CeO}_2$). Por otra parte estudiaron los sólidos en el proceso de oxidación de metano por TPR, obteniendo los mejores resultados trabajando a $5\% \text{Nb}-700^\circ\text{C}$ y $1,4\% \text{Nb}-500^\circ\text{C}$.

Su y otros (2003): Modifican estructuras de MCM-41 con metales como el niobio, vanadio, niobio-titanio y vanadio-titanio para oxidar aromáticos y alcoholes. Sintetizaron a partir de $\text{VO}(\text{SO}_4)_2$; NbCl_5 con tetraetilortosilicato (TEOS) y sílica a temperaturas de 373K y calcinada a 773K; y la actividad catalítica a 293 y 343K por dos (2) días, obteniendo el siguiente orden según el análisis de áreas BET: $\text{NbTi} < \text{Nb} < \text{V} < \text{VT}$ y los de mayor actividad en las reacciones de oxidación fueron los modificados con vanadio.

Schmal (2003): Sintetizaron $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir del complejo Amoniacal de Niobio Oxalato 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.

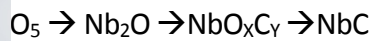
Ziolek (2001): Estudiaron las propiedades oxidativas del MCM-41 modificado con niobio en sulfuro de dibutilo con peróxido de hidrógeno. Sintetizaron sólidos con relación Si/Nb entre 16 y 32, dicha adición decrecía el número de sitios activos.

adidos, se encuentran otro grupo de investigadores que trabajaron en la aplicación catalítica de compuestos cuya base principal es el niobio, bien sea como carburos, nitruros, sulfuros u otros compuestos; estudiando el camino de síntesis, caracterizándolos e incluso su evaluación en reacciones químicas de interés como lo son las diversas ramas del hidrotratamiento, en especial la hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación; entre ellos podemos encontrar a:

Oyama y otros (1996): Estudiaron las condiciones cinéticas y mecanismo de síntesis de la formación de carburo de niobio a partir de óxido de niobio ($\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$) bajo una mezcla 20% volumétrico de metano en hidrógeno por el método de reducción a temperatura programada (RPT) a 1370K (1100°C) y rampas de 2,4 a 10,2°C/min; obtienen sólidos con áreas superficiales que oscilan a los 20m²/g.

Geantet y otros (2003): Sintetizaron catalizadores de $\text{Nb}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ soportados en Al_2O_3 para HDS y la hidrogenación de tetralin, observándose en esta última un incremento lineal en la actividad en función al contenido de niobio. Además se concluyó que los catalizadores con mayor cantidad de niobio, suelen ser más ácidos que los de molibdeno y son insensibles a la presencia de H_2S .

Pfaff (2006): Sintetizó carburos y nitruros de niobio de forma másica y soportados en alúmina y sílice, a temperaturas que oscilan entre 700 y 900°C con rampas bajas (menores que 5°C/min) y empleando como materia prima un complejo amoniacal de niobio oxalato, obteniendo sólidos con áreas que oscilan entre los 26 y 54 m²/g. además dichos sólidos fueron evaluados en la hidrodesulfuración de tiofeno, obteniendo poca actividad en dicho proceso, siendo atribuido esto al hecho de tener bajas áreas y ser sólidos muy cristalinos, aunque al ser dichos compuestos soportados, la actividad catalítica aumenta, esto debido a presentar mayor áreas superficiales. De igual modo establece el siguiente camino de reacción para la formación del carburo metálico:



García, E. y otros (2008): Trabajaron sintetizando carburos y nitruros mono y bimetálicos de niobio y molibdeno, tanto máxicos como soportados, en especial estos últimos en carbón activado. Dentro de sus resultados se encuentran sólidos con áreas que oscilan entre 121 y 70 m²/g. Adicionalmente se tiene que los carburos de niobio tuvieron que ser sintetizados a partir del nitruro y no de la sal empleada para los nitruros, ya que a partir de esta se obtenían óxidos. De igual forma evalúa los sólidos obtenidos en la reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno obteniendo conversiones que oscilan cerca del 12%, siendo mayor para los carburos que para los nitruros.

Armenise (2006): Trabajó con nitruros y sulfuros de niobio soportados en alúmina y niobia mediante diversos métodos (impregnación y coprecipitación), obteniendo áreas por debajo de los 220 m²/g, siendo estas mayores para los nitruros soportados en alúmina y los sulfuros en niobia.

Estos últimos tres trabajos presentados son los de mayor importancia ya que la metodología a plantear en el presente trabajo de grado, se verá influenciada en gran parte a sus condiciones de síntesis y sus resultados obtenidos para dichos valores.

CAPÍTULO III

MARCO TEÓRICO

3.1. Catálisis.

La velocidad de un gran número de reacciones, está afectada por la presencia de ciertas sustancias, compuestos químicos denominados bajo el nombre de catalizadores; ellos pueden retardar las reacciones en el caso de los inhibidores, o aumentarla (promotores). A su vez, estos pueden ser sólidos o fluidos. (Levenspiel, 1986), siendo los primeros los de mayor uso.

Aunque frecuentemente un catalizador puede hacer variar la velocidad de las reacciones en miles o millones de veces también se encuentra, para muchas reacciones, que la característica más importante de un catalizador es su selectividad, propiedad que permite modificar la velocidad de ciertas reacciones, muchas veces la de una reacción determinada, afectando en poco a las demás. De este modo, en presencia de un catalizador adecuado pueden obtenerse productos que contengan predominantemente las sustancias deseadas a partir de una alimentación determinada, lo que se evidencia en un alto nivel de pureza y un consumo de reactivos mínimo (rendimiento).

3.1.1. Generalidades.

Los catalizadores, siempre han existido, a pesar de no ser conocidos bajo ese nombre, ya que en la antigüedad eran empleados en un sin fin de reacciones, la fermentación del vino, la hidrólisis de las grasas para producir jabón empleando cenizas de madera, entre otros; pero no es sino hasta 1920 donde se publica el primer libro de catálisis, escrito por Paul Sabatier (Díaz, G. y Fuentes, S., 1997).

el catalizador disminuye la barrera de energía necesaria para que se dé la reacción (energía de activación), ver Figura N° 1, por lo que la reacción tendrá una velocidad mayor, sin variar el equilibrio o estado final de la reacción.



Figura N° 1: Energía de activación con y sin catalizador.

3.1.2. Clasificación.

La catálisis es la rama de la cinética que estudia el comportamiento de dichos sólidos, pudiendo distinguirse varios tipos, entre los cuales tenemos (Missen, R y otros. 1999):

Catálisis Enzimática: Se caracterizan porque el ente catalítico son enzimas u organismos bioquímicos, tales como: proteínas, aminoácidos, etc. Operan en soluciones coloidales e involucran reacciones bioquímicas.

Catálisis Homogénea: Cuando la fase del catalizador es la misma que la presentada por los reactivos. Generalmente los catalizadores son fluidos (líquidos y/o gases). Se dice que los catalizadores homogéneos intervienen en el 20% de las reacciones catalíticas comerciales a nivel mundial.

Este tipo de catálisis es la de mayor interés y aplicación, ya que abarca al restante 80% de las reacciones catalíticas comerciales a nivel mundial y corresponde a aquellos sistemas donde la fase del catalizador (sólido), difiere a la de los reactivos y productos (líquido y/o gas), lo que facilita su separación y manipulación, ya que se puede disponer en bancos o lechos.

En las últimas décadas se ha estudiado la aplicación de catalizadores heterogéneos a base de metales nobles, entre los cuales tenemos los óxidos y sales de metales de transición (en especial de los grupos IV, V y VI de la familia B de la tabla periódica).

3.1.3. Estructuras.

Un catalizador está constituido principalmente por dos elementos de suma importancia, como se puede observar en la Figura N° 2:

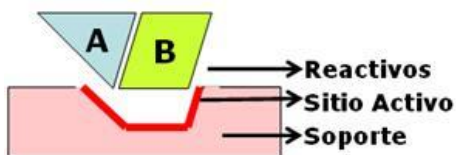


Figura N° 2: Partes de un catalizador.

Zona Activa: Es la que le confiere actividad al sólido, es decir, donde se realizan todas las reacciones químicas involucradas.

Soporte: Funciona como la base de la zona activa, con el fin de conferirle volumen al catalizador. Estos pueden ser de una amplia naturaleza, aunque existen varios que son los comúnmente usados, entre los cuales tenemos:

Formados principalmente para soportar metales y óxidos. Son los más fáciles de obtener, no obstante suelen oxidarse rápidamente, por lo que se emplean como adsorbentes.

Sílica Amorfa (SiO_2): Formados a partir de precipitación de sílice en soluciones acuosas (gel) y suelen ser no cristalinas.

Alúminas (Al_2O_3): Sintetizados de forma similar a las sílicas, con la diferencia que son compuestos cristalinos.

Zeolitas: Son producto de los dos anteriores; también son llamados aluminosilicatos y son sólidos cristalinos que pueden ser obtenidos de forma mineral, o sintetizados de forma sencilla. Son empleados para soportes de catalizadores ácidos para intercambio iónico.

Metales Nobles soportados: Son una clase importante de catalizador, en la cual el metal es depositado de forma dispersa sobre un óxido (alúmina, silicatos, zeolitas). De esta forma suele disminuirse los costos de elaboración. Se emplean metales como el platino, paladio, níquel, etc.

3.1.4. Funcionamiento.

Los catalizadores operan mediante mecanismos de difusión y transferencia de masa; y más aún aquellos que son clasificados como heterogéneos. De forma general el proceso se ve reflejado en el esquema presentado en la Figura N° 3:

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

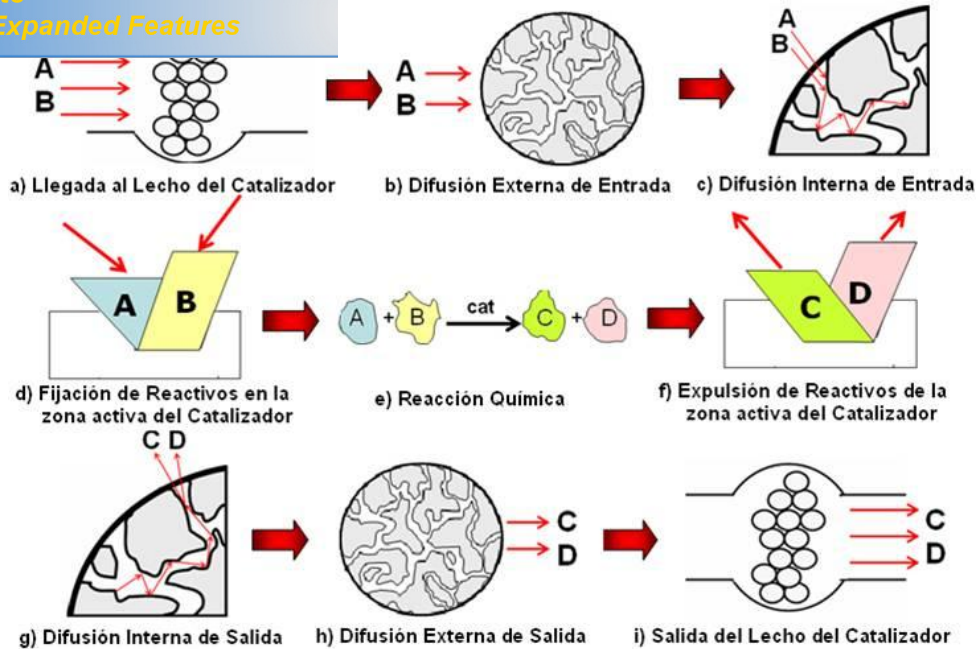


Figura Nº 3: Mecanismo de operación de un catalizador heterogéneo.

a) Llegada al Lecho del Catalizador: El fluido que contiene a los reactivos llega al reactor donde se encuentra el catalizador, bien sea en un lecho fijo o en uno fluidizado.

b) Difusión Externa de Entrada: Una vez estando los reactivos dentro del lecho catalítico comienza a trasladarse hacia la superficie externa de los sólidos.

c) Difusión Interna de Entrada: Es cuando los reactivos comienzan a fluir por los poros y canales que existen dentro de la estructura catalítica con el fin de trasladarse hacia un sitio activo.

d) Acoplamiento de los Reactivos: Una vez localizado el sitio activo, los reactivos se fijan en este para dar inicio a la (s) reacción (es) del proceso.

e) Reacción Química: Consiste en llevar a cabo la reacción o reacciones involucradas en el proceso.

os: Una vez formado los diversos productos, estos son expulsados de los sitios activos, quedando estos libres para nuevas moléculas de reactivos.

g) Difusión Interna de Salida: Los productos deberán moverse por los canales y poros del catalizador para salir de este.

h) Difusión Externa de Salida: Estando una vez en la superficie del sólido catalítico, los productos, se moverán dentro del lecho para salir de este.

i) Salida del Lecho del Catalizador: Último paso del proceso y consiste en la salida de los productos del equipo de reacción.

3.1.5. Desactivación y Regeneración.

El catalizador a medida que transcurre su trabajo catalítico en una reacción dada, va perdiendo eficiencia o actividad. Algunas veces esta disminución es muy rápida (segundos) y otras es tan lenta que la regeneración o sustitución del mismo se efectúa después de varios años.

La desactivación puede ser uniforme si se realiza en todos los sitios activos, o selectiva cuando se ven afectados solo los sitios más activos, pero de forma generalizada, el proceso de desactivación de un catalizador se clasifica en cuatro tipos:

Desactivación en Paralelo: Cuando un producto de la reacción se deposita en los sitios activos localizados en la superficie, desactivándolos.

Desactivación en Serie: Cuando uno de los productos puede descomponerse dando lugar a sustancias que se depositen sobre sitios activos superficiales.

o una impureza presente en la alimentación se deposita en los sitios activos y los desactiva.

Desactivación Independiente: Cuando ocurre una modificación estructural o sinterización de la superficie catalítica, debido a exposición a condiciones extremas (generalmente temperatura).

A su vez, el proceso de desactivación dependerá de ciertos factores, como las etapas de difusión y transferencia de masa, los cuales serán explicados a continuación:

Difusión a través de los poros: Se estudia en función de los tres primeros tipos de desactivación, los cuales dependen de la reacción (serie, paralelo y lateral); en el caso de desactivación en serie y paralelo, si la resistencia a la difusión de los productos es alta, la desactivación se realizará desde el interior del catalizador, hacia su superficie.

En el caso de la desactivación lateral, no dependerá de los reactivos, sino de la velocidad de difusión del veneno por los poros del catalizador, si esta difunde de forma rápida, el veneno afectará a todo el catalizador, mientras que si la resistencia a difundir por los poros es alta, el veneno irá atacando desde la superficie hacia el interior.

Bloqueo de de la entrada de los poros: Esto ocurre cuando la difusión de los reactivos es baja, lo que se traduce en una desactivación de los sitios activos localizados en la superficie del sólido, formándose una capa del sólido depositado sobre la superficie del catalizador, impidiendo la difusión hacia el interior de los mismos. (Levenspiel, 1986).

De forma general se puede decir que la velocidad de desactivación dependerá de la temperatura y concentración de la corriente principal, así como del estado para ese instante del catalizador, así como su geometría y área específica.

Los catalizadores son partículas de carbono, denominadas coque, producto del craqueo de los diversos hidrocarburos en la refinación del petróleo. Pero en algunos casos, es posible restaurar completa o parcialmente, la actividad, mediante tratamiento químico, generalmente, haciendo fluir gases a altas temperaturas, tales como: vapor de agua o hidrógeno.

A continuación se presenta en la Tabla N° 1 los catalizadores más empleados en diversas industrias, así como el veneno que aplica para cada una:

Tabla N° 1: Catalizadores comerciales y sus respectivos venenos.

PROCESO	CATALIZADORES TÍPICOS	VENENOS
Alcoholilación de hidrocarburos	H ₂ SO ₄ (l), HF(l), AlCl ₃ +HCl, H ₂ PO ₄ /kieselguhr	Sustancias que reduzcan la Acidéz
Cracking de hidrocarburos	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ con estructura cristalina sintética (Zeolitas)	Compuestos de nitrógeno, metales (Ni, Cu, V), deposición de coque
Cloración de hidrocarburos	CuCl ₂ /Al ₂ O ₃	
Deshidratación	γ-Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , WO ₃ ,	Deposición de coque
Deshidrogenación	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , Fe, Ni, Co, ZnO, Fe ₂ O ₃	H ₂ O
Desulfurización de fracciones de petróleo	Co-Mo/Al ₂ O ₃ sulfurado	
Procesos Fischer-Tropsch	Ni/kieselguhr, Fe+ Fe ₂ C+Fe ₂ O ₃	
Hidrógeno a partir de nafta, hulla	Ni/refractario	Azufre, arsénico, coque
Hidrocraking de hulla, petróleo pesado	NiS, Co ₂ O ₃ -MoO ₃ /Al ₂ O ₃ , W ₂ O ₃ , ZnCl ₂	
Izomerización	AlCl ₃ + HCl, Pt/Al ₂ O ₃	
Hidrogenación	Ni/kieselguhr, NiO, Ni-Al (niquel Raney), Pt/Al ₂ O ₃ , Pd/Al ₂ O ₃ , Ru/Al ₂ O ₃	Azufre y compuestos clorados
Oxidación inorgánica	Pt, V ₂ O ₅ , Rh, CuCl ₂ (HCl o Cl)	Arsénico y compuestos clorados
Oxidación Orgánica (fase líquida)	CuCl ₂ (ac) + PdCl ₂ , Pd/Al ₂ O ₃ , acetatos de Co + Cu	
Oxidación Orgánica (fase gaseosa)	V ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , Ag-AgO CuO, molibdato de bismuto	
Polimerización	Al(C ₂ H ₅) ₃ , P ₂ O ₅ /kieselguhr, MoO ₃ -CoO/Al ₂ O ₃ , CrO ₃ /(SiO ₂ -Al ₂ O ₃), TiCl ₃ -Al(C ₂ H ₃) ₃	H ₂ O, Os, compuestos azufrados, Co, CO

Condensado y Reeditado de "Catalytic Processes and Proven Catalysts", por Charles L. Thomas, Academia Press, NewYork, 1970

A continuación se presentaran varios aspectos que son de interés para comprender la importancia de los catalizadores en la industria del petróleo y su refinación:

3.2.1. Generalidades.

El Petróleo es una mezcla de compuestos orgánicos denominados hidrocarburos, que adicionalmente presenta en forma de emulsión y solución cierta cantidad de agua y sales respectivamente. Es producto de miles de años de descomposición y transformaciones químicas, que se localizan en yacimientos localizados en el subsuelo.

El petróleo forma parte de la materia prima que da lugar a infinidad de compuestos y productos de uso cotidiano, entre los cuales tenemos los polímeros, las ceras, los aceites, combustibles, entre otros, siendo estos últimos los de mayor interés actualmente, ya que pasa a sustituir al carbón, como fuente principal de energía a nivel mundial.

El mismo es considerado un Recurso Natural No Renovable (RNNR) y durante muchos años se ha dicho que se ha estado llegando a las cercanías de su Pico de Hubbert, en el cual producirlo y procesarlo se hace cada vez menos eficiente y más costoso. Esto se suma al hecho de que parte de los hidrocarburos que lo conforman son considerados contaminantes como los compuestos nitrados, azufrados, entre otros, incluso la presencia de ciertos metales que también son catalogados como no deseados.

El petróleo es sometido a una serie de acciones fisico-químicas, denominada refinación, a fin de transformarlo en productos de uso común.

seleccionar los hidrocarburos presentes según rangos de volatilidades de los compuestos que lo conforman. Una refinería está conformada (principalmente) por las siguientes unidades: destilación atmosférica, destilación al vacío, reductores de viscosidad, hidrotratamiento (HDS, HDN), craqueo catalítico fluidizado (FCC), reformador catalítico continuo (RCC), etc; siendo las últimas tres, las de mayor importancia, para este estudio, debido a que se requiere de los catalizadores en dichas secciones.

3.2.2. Uso de los catalizadores.

Como se dijo en el segmento anterior, los catalizadores forman un papel de suma importancia en tres unidades dentro de la refinación del petróleo:

Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC): Este proceso convierte fracciones pesadas de crudo como lo son los gasóleos en fracciones ligeras y valiosas; ocurre a altas temperaturas y presiones moderadas en presencia de un catalizador, generalmente son compuestos de vanadio, molibdeno y/o níquel. El proceso permite la reactivación del catalizador, ya que en el proceso de craqueo, se deposita coque en los sitios activos del catalizador, desactivándolo.

Reformador Catalítico Continuo (CCR): tiene como finalidad transformar corrientes de naftas, convirtiéndolas en moléculas aromáticas de alto número de octanaje. La temperatura del proceso oscila alrededor de 500°C y presiones cercanas a los 3,5 kg/cm². El catalizador empleado presenta características similares al utilizado en FCC.

Hidrotratamiento: Tiene como finalidad, la purificación del diesel producido en la planta, a fin de eliminarle lo más que se pueda, los compuestos azufrados que posea. Se realiza a 320°C y 40 kg/cm². Para tal fin se emplea hidrógeno, el cual pasa a sustituir al azufre, formándose además el H₂S que es separado como agua agria a tratar.

Como se mencionó anteriormente, el hidrotreamiento consiste en la remoción de heteroátomos entre los cuales tenemos las moléculas de azufre presentes en los refinados del petróleo, y en especial del diesel, ya que el azufre ligado a este, al ser quemado en los vehículos y hornos, se combina con el oxígeno formando óxidos de azufre, los cuales son considerados altamente contaminantes del ambiente, impactándolo de forma negativa; genera gases que aportan al efecto invernadero, además de proporcionar el efecto de lluvia ácida, conjuntamente con los óxidos de nitrógeno.

La preocupación por el ambiente y el impacto que genera el hombre en él, a través del petróleo y sus derivados, surge a partir de las diversas guerras a nivel mundial, las cuales han aumentado significativamente la demanda del crudo, en especial, de los combustibles fósiles.

Desde hace más de medio siglo, que se controlan a nivel mundial, el contenido de azufre en los combustibles fósiles, ubicándose hace tres décadas en 500 mg de Azufre por cada 1 Kg de combustible, o lo que es igual a 500 partes por millón (ppm). Dichos valores han ido cada vez disminuyendo y controlados por organizaciones ambientales en diversos países como la Agencia de Protección del Ambiente (EPA) a nivel internacional, NIOHS en Estados Unidos, entre otros.

El contenido de azufre en combustibles como por ejemplo, Colombia, es de 2,5% peso para los combustibles pesados y 0,8% en diesel; mientras que en la comunidad europea se ha estado trabajando con los valores reportados en la Tabla N°2 presentada a continuación:

s de azufre permitido en los combustibles de la Comunidad Europea.

TIPO DE COMBUSTIBLE	AÑO		
	1972	1996	2000
Gasolina	0,1	0,05	0,005
Diesel	0,3	0,05	0,01
Combustibles domésticos	0,3	0,2	-
Combustibles Pesados	4	1	0,25

Sin embargo, la comunidad Europea se ha planteado la meta de producir combustibles con un contenido máximo de azufre de 10 ppm para el año 2009.

Por otra parte, Venezuela, a través del plan Siembra Petrolera, fijado para los años 2006 – 2012, se plantea colocar en el mercado, combustibles con un promedio de 15 ppm; produciendo diesel menores a 10 ppm y Jet Fuel y naftas pesadas a valores menores a los 5 ppm (Ver Tabla N°3).

Tabla N° 3: Contenido de azufre en los combustibles Venezolanos, según el Plan Siembra Petrolera 2006- 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
Punto de Humo (mm)	21,0		
Punto de Congelación (°C)	< -60		

El conjunto de reacciones complejas que designa el Hidrotratamiento comprende procesos tales como: hidrodesulfuración (HDS), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), entre otras.

conformados por azufre, presente en el petróleo, se encuentran: los tioles, sulfuros y disulfuros, los tiofenos, benzitiofeno, entre otros, mientras que dentro de los compuestos nitrados, se tienen: Indole, Carbazol, Piridina, etc.

A continuación (en la Figura N°4) se presentan algunas de las reacciones químicas involucradas en el proceso de HDS del tiofeno (proceso a ser estudiado en la presente investigación):

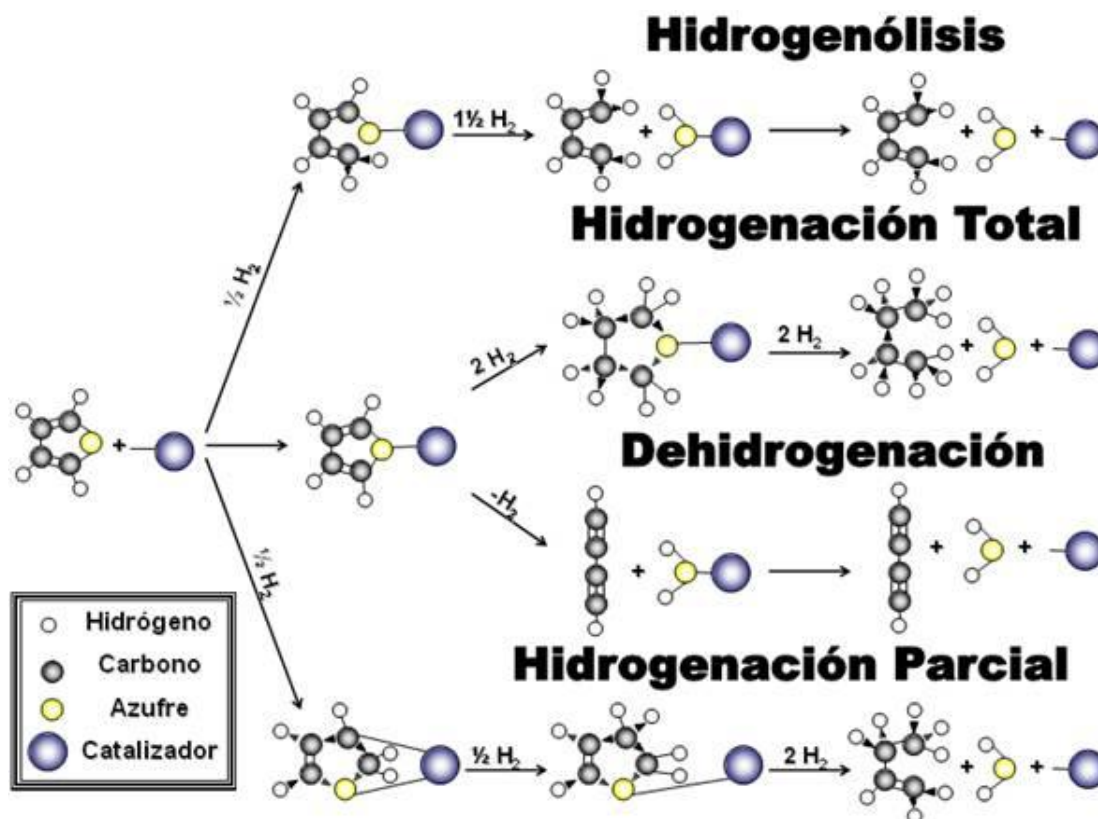


Figura N° 4: Reacciones involucradas en la hidrosulfuración (HDS) del tiofeno.

El tiofeno, reacciona con el hidrógeno, en presencia del catalizador, para dar lugar a cadenas de hidrocarburos lineales y H₂S. La naturaleza de los hidrocarburos formados, dependerá de la selectividad del catalizador, así como de la relación hidrógeno/tiofeno, con la que se alimente al reactor; mientras mayor sea dicha relación (mayor cantidad de hidrógeno), los hidrocarburos obtenidos tendrán mayor grado de saturación (hacia la

que se verá favorecida la formación de butano frente a los butenos y butinos, debido a que el excedente de hidrógeno, tenderá a romper las instauraciones presentes dentro de estos (los dobles y triples enlace).

Dichas reacciones son exotérmica, termodinámicamente completas y cinéticamente simples (reacción en un solo sentido), por lo que el factor predominante en el catalizador es la selectividad.

3.4. Catalizadores de Metales de Transición y su aplicación en el Hidrotratamiento.

La HDS de fracciones del petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria del petróleo para producir combustibles limpios. Los primeros catalizadores empleados para HDS fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno soportado.

Posteriormente, el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI dispersos sobre un soporte de alta superficie específica. Tradicionalmente se han empleado catalizadores convencionales $\text{Co(Ni)-Mo(W)/Al}_2\text{O}_3$ con el fin de acondicionar alimentaciones ligeras para su empleo como combustibles o para producir intermedios de reacción desprovistos de azufre. Además de poseer una gran selectividad y ser fáciles de regenerar y padecen poco de envenenamiento.

La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros. La asociación de los sulfuros en los catalizadores de HDT aumenta la actividad catalítica con respecto a la suma de las actividades de los sulfuros individuales. La cooperación entre dos fases sulfuradas diferentes ha sido demostrada con sulfuros Mo (W) y sulfuros de cobalto, níquel o hierro.

estudios a nivel mundial, acerca de la aplicación de nuevos metales, en la elaboración de catalizadores, metales que logren aumentar la eficiencia, es decir, que sean más selectivos, y que sean resistentes al envenenamiento, pero sobre todo, que sean de fácil obtención tanto en proceso como financieramente; por lo que se ha comenzado a estudiar metales como el renio (Re), rutenio (Ru), Osmio (Os), entre otros.

Adicionalmente, se tienen los catalizadores basados en carburos y nitruros de metales de transición, los cuales han sido empleados ampliamente en hidrotratamiento, y en especial en la hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN), debido a su alta resistencia al envenenamiento y su fácil obtención. Por otra parte, el hecho de ser carburos, le confiere la característica peculiar, de atraer a los diversos hidrocarburos, hacia si (de forma análoga a los sulfuros metálicos).

3.5. El Niobio y sus Aplicaciones.

El niobio, elemento químico cuyo símbolo es Nb, ubicado en la tabla periódica en el período quinto (5) del grupo V, familia B (Ver Figura N°5); es de color gris, brillante y maleable; de número atómico 41 y peso 92,9.

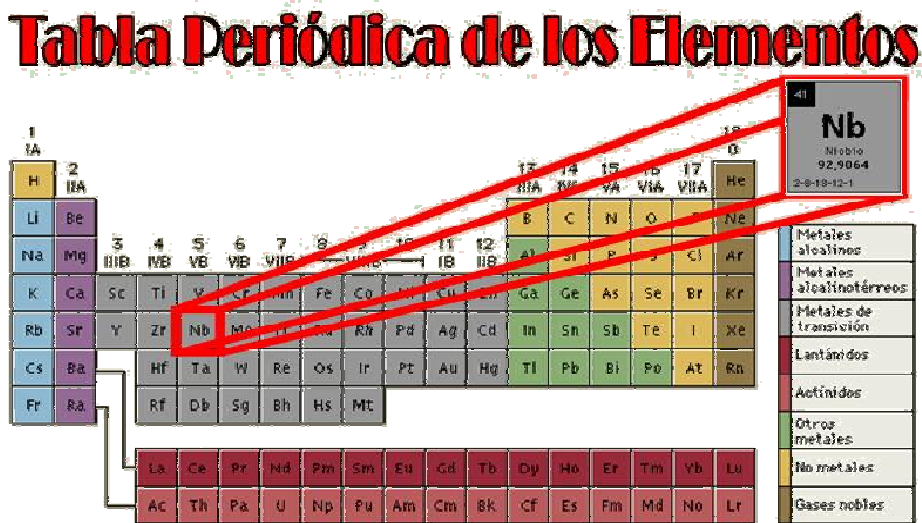


Figura N° 5: Tabla Periódica, indicando la ubicación del niobio.

el británico Charles Hatchett en 1801, presenta resistencia a casi todos los ácidos y en especial a altas temperaturas, por lo que suele emplearse como elemento de aleación en el acero inoxidable; además es el elemento número 32 en cuanto a abundancia. Existe en la naturaleza, principalmente asociado al tantalio en minerales como la columbita (tantalita). Los principales productores del metal son Nigeria y la República del Congo.

Por otra parte, el niobio (Nb) es considerado excelente superconductor eléctrico, por lo que se está comenzando a emplear en tarjetas electrónicas de los diversos artefactos de uso mundial.

Sus sales y óxidos suelen presentar características ácidas peculiares, las cuales son empleadas en procesos como:

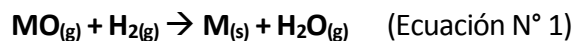
- Síntesis de amoníaco.
- Hidrogenación de Olefinas.
- Metanación.
- Hidrotratamiento, etc.

3.6. Método de Reducción a Temperatura Programada.

La reducción a temperatura programada (RTP), es una técnica relativamente nueva y que no depende de alguna propiedad específica del catalizador, sino sólo que la especie química que se quiere estudiar pueda ser reducida.

La técnica no esta restringida únicamente al estudio de la reducción de óxidos o de óxidos soportados, pero casi todos los datos que se obtienen se deben a este tipo de reacciones.

de un metal (M), con el hidrógeno, para formar el metal y agua se puede expresar mediante la Ecuación N° 1:



Para que dicha reacción se lleve a cabo, se debe cumplir que ΔG sea negativo.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \text{R.T.} \log \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right) \quad (\text{Ecuación N° 2})$$

Según la Ecuación N° 2, la forma de que la energía libre de Gibb sea negativa, es que el factor estándar sea negativo o que el término logarítmico de la mencionada ecuación sea lo suficientemente negativo como para anular una energía estándar de ser positiva; dicho fenómeno se alcanza con valores bajos en la presión de agua, por lo que se requiere ir retirando dicho producto del sistema de reacción o incrementando la adición de hidrógeno.

Para interpretar el mecanismo mediante el cual se produce la reducción, se han postulado dos modelos, uno es el modelo de nucleación, y el otro es el modelo de contracción de la esfera de óxido.

Modelo de nucleación: Según dicho modelo, el óxido al entrar en contacto con el hidrógeno, se produce el desplazamiento de los oxígenos de la red, produciéndose unas vacancias, las cuales originan la nucleación de los átomos del metal. Todo este proceso se lleva a cabo en un tiempo determinado, el cual se denomina tiempo de iniciación.

za, porque al hacer una representación gráfica del grado de reducción y el tiempo, se obtiene una curva característica en forma de “S” y si se grafica su derivada se obtiene un máximo.

Modelo de contracción: El proceso de nucleación es llevado de forma muy rápida, lo que origina el total recubrimiento de toda la superficie del óxido, de una capa metálica, a partir de este momento decrece la velocidad de reducción. En este caso al realizar la gráfica reducción vs tiempo se observará una curva ascendente (no una “S” como se observa en el otro modelo) donde la pendiente va disminuyendo.

CAPÍTULO IV

MARCO METODOLÓGICO

4.1. Nivel y Diseño de Investigación.

El nivel y diseño del presente Proyecto de Investigación, es del tipo “Explicativo-Experimental”, ya que se realizaron una serie de experimentos asociados con la síntesis, caracterización y evaluación de sólidos catalíticos, con el fin de hallar solución a un problema planteado, como lo es el encontrar catalizadores capaces de alcanzar las metas ambientales propuestas a nivel mundial, de remover la mayor cantidad de azufre de las corrientes de refinería.

4.2. Procedimiento Experimental.

Para la ejecución del presente trabajo se efectuaron las siguientes acciones, detalladas a continuación:

4.2.1. Síntesis de los Catalizadores.

Se sintetizaron carburos y nitruros de niobio, donde la fuente de Niobio, vino dada por el complejo Amoniacal de Niobio Oxalato (ANO), cuya formula es: $((\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O})$.

Para tal fin se emplearon los siguientes reactivos y compuestos:

- Complejo amoniacal de niobio $((\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, marca CBMM.
- Hidrógeno (H_2) al 99,99% de pureza, marca AGA.

de pureza, marca AGA.

- Metano (CH₄) al 99,99% de pureza, marca BOC-AGA.
- Amonio (NH₃) al 99,95% de pureza, marca BOC.
- Mezcla de Oxígeno (O₂) en Argón (Ar) (1%mol), marca BOC.
- Disulfuro de Carbono (CS₂) al 98%, marca Riedel de Haën.
- Tiofeno al 99,9% de pureza, marca Aldrich.

4.2.1.1. Procedimiento General de Síntesis:

El procedimiento realizado en la síntesis de los nitruros y carburos se presenta en la Figura N°6, presentada a continuación:

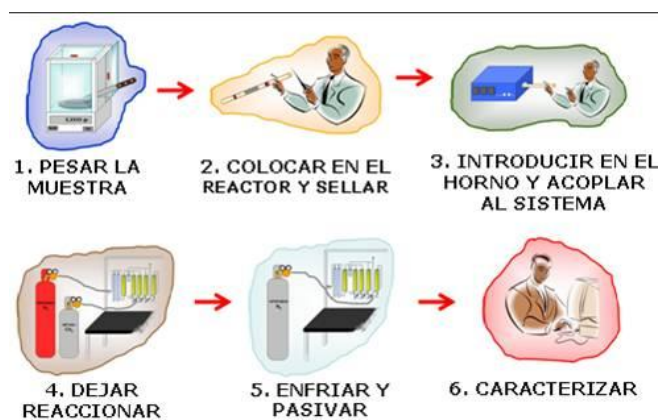


Figura N° 6: Procedimiento de síntesis de nitruros de niobio.

1. Se pesó aproximadamente (2,0000±0,0001) gramos de la sal de niobio previamente particulada en gránulos finos.
2. La sal pesada se colocó en un reactor de cuarzo (descrito en el segmento anterior), sellando el extremo inferior con lana de cuarzo.
3. Se introdujo el reactor en el horno y se conectó el reactor y el horno a la red de tuberías por donde fluyen todos los gases de síntesis.

4. Se dejó pasar una corriente de la mezcla gaseosa a emplear por un espacio de tiempo breve (mientras se fija el caudal y se programa el controlador, aprox. 2-5min.), con el fin de eliminar el aire presente en el sistema. Se inició el calentamiento bajo las condiciones específicas para cada sólido, mediante la técnica de Reacción a Temperatura Programada (RTP), en la cual se fijaron: el caudal del gas de síntesis a un valor Q (mL/min), una tasa de incremento de $\Delta T=X$ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) determinada, una temperatura de tope T ($^{\circ}\text{C}$) y un espacio de tiempo t (h).
5. Una vez cumplido el tiempo de reacción, se cortó el suministro del gas de síntesis, se enfrió a temperatura ambiente y se inició la pasivación.
6. Se desmontó el equipo y recolectó la muestra para su posterior caracterización.

NOTA: Este procedimiento se efectuó para todos los gases a emplear y bajo las diversas condiciones a tomar en cuenta (presentadas en el paso 4).

4.2.1.2. Síntesis de Nitruros de Niobio:

Los nitruros del metal, se sintetizaron a partir del contacto directo entre la sal de niobio (ANO) y amoníaco gaseoso.

En el paso 4 de la metodología de síntesis, se les realizaron ensayos variando parámetros, tales como la temperatura, la rampa de calentamiento, el tiempo de reacción, entre otros; variando un parámetro a la vez, manteniendo los demás fijos y en las condiciones menos agresivas y económicas (menor temperatura, flujo y tiempo). Dichos sólidos se presenta en la Tabla N° 4:

Tabla N° 4: Nitruros sintetizados.

CÓDIGO	SÍNTESIS				PASIVACIÓN	
	Temp (°C)	Rampa (°C/min)	Caudal (mL/min)	tiempo (min)	Caudal (mL/min)	tiempo (min)
DG-N-01	600	10°C/min	100	60	50	90
DG-N-02	700	10°C/min	100	60	50	90
DG-N-03	800	10°C/min	100	60	50	90
DG-N-04	800	20°C/min (22-500°C) y 10°C/min (500-800°C)	100	60	50	90
DG-N-05	800	20°C/min (22-500°C) y 10°C/min (500-800°C)	100	120	50	90
DG-N-06	800	20°C/min (22-500°C) y 10°C/min (500-800°C)	100	30	50	90
DG-N-07	800	20°C/min (22-500°C) y 10°C/min (500-800°C)	100	0	50	90
DG-N-08	800	20°C/min	100	30	50	90

Equipo para sintetizar NbN_x : El equipo empleado en la elaboración de los diversos nitruros de niobio se presenta bajo el bosquejo de la Figura N° 7.

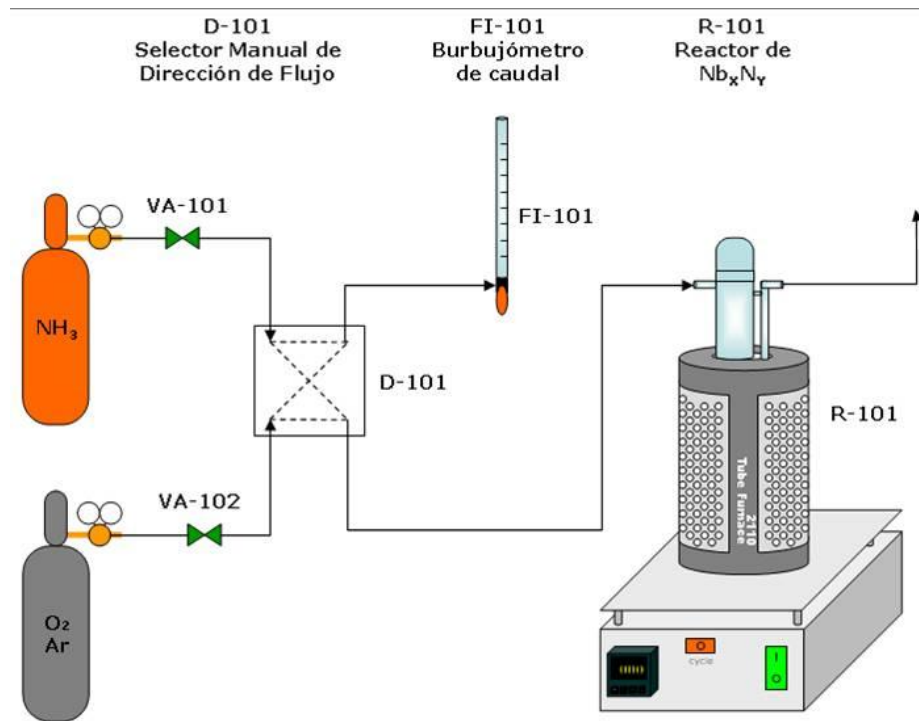


Figura N° 7: Diagrama del equipo de NbN_x .

El flujo de amoníaco es controlado mediante la válvula de aguja VA-101 y dirigido al selector manual D-101 donde se hace fluir el gas hacia el burbujómetro FI-101 para fijar su

se hace fluir hacia el horno-reactor R-101 donde se lleva a cabo la reacción principal de síntesis del nitruro. Los gases de salida de reacción son liberados al ambiente mediante el sistema de extracción de una campana de laboratorio. Adicionalmente se hace fluir una mezcla 1% molar de oxígeno en argón, al cual se le mide su caudal con el burbujómetro mencionado anteriormente (FI-101), controlando su caudal con la válvula de aguja VA-102.

Reactor empleado para sintetizar NbN_x: El reactor a emplear en la síntesis de los nitruros consta de un tubo en forma de “U” realizado en cuarzo con dos secciones de diámetro diferentes (uno de 0,5 cm de diámetro interno y otro de 2 cm de diámetro) y aproximadamente 15 cm de alto, dispuesto en un horno eléctrico modelo “2110 Tube Furnace”; conformado por un sistema de calentamiento a temperatura controlada como se presenta en la Figura N° 8, logrando controlar la temperatura, y su incremento, durante la reacción. El sistema de calentamiento está conformado por resistencias eléctricas que giran alrededor del reactor (tubo).

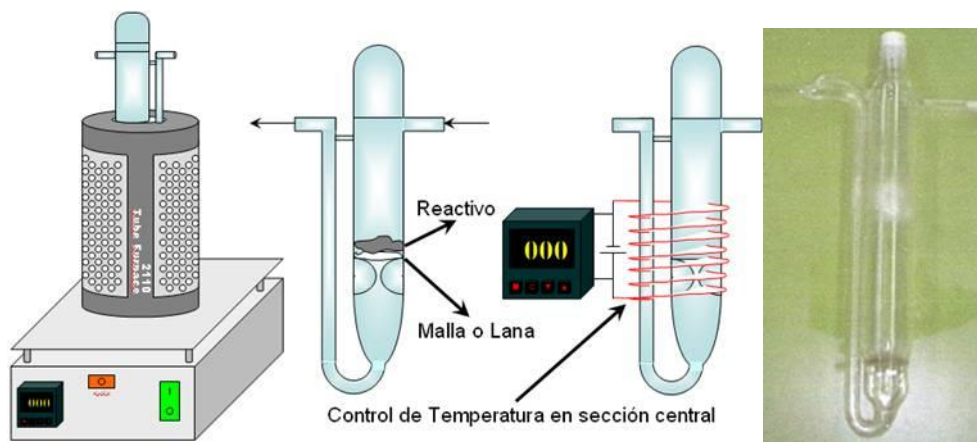


Figura N° 8: Reactor de NbN_x.

A continuación se presenta el equipo en físico empleado en la síntesis de los diversos carburos de niobio a partir de metano (Figura N° 9):



Figura N° 9: Equipo empleado en la síntesis de NbN_x.

4.2.1.3. Síntesis de Carburos de Niobio:

Los carburos del metal, se sintetizaron a partir de dos compuestos diferentes. En primer lugar se intentó formar el carburo de niobio por contacto directo entre la sal de niobio y una mezcla 20% vol. de metano (CH₄) en hidrógeno (H₂); mientras que un segundo método fue sintetizar el carburo a partir de un nitruro de niobio producido en la etapa anterior y la misma mezcla de gases metano-hidrógeno.

Se les realizaron ensayos variando parámetros, tales como la temperatura, el flujo de los gases, el tiempo de reacción y la rampa de calentamiento entre otros; variando un parámetro a la vez, manteniendo los demás fijos y en las condiciones menos agresivas y económicas (menor temperatura, flujo y tiempo). Dichos sólidos sintetizados se presentan en la Tabla N° 5.

Tabla N° 5: Carburos sintetizados.

CÓDIGO	SÍNTESIS				PASIVACIÓN	
	Temp (°C)	Rampa (°C/min)	Caudal (mL/min)	tiempo (min)	Caudal (mL/min)	tiempo (min)
DG-C-01	500	10°C/min	100	60	50	90
DG-C-02	700	10°C/min	100	60	50	90
DG-C-03	900	10°C/min	100	60	50	90
DG-C-04	800	10°C/min (22-500°C) y 5°C/min (500-800°C)	100	60	50	90
DG-C-05	800	20°C/min (22-500°C) y 10°C/min (500-800°C)	100	60	50	90
DG-C-06	800	20°C/min (22-500°C) y 10°C/min (500-800°C)	100	60	50	90
DG-C-07	950	20°C/min	100	60	50	90
DG-C-08	950	10°C/min (22-500°C) y 5°C/min (500-950°C)	100	60	0	0
DG-C-09	950	20°C/min	100	60	0	0
DG-C-10	950	10°C/min (22-500°C) y 5°C/min (500-950°C)	100	120	0	0
DG-C-11	950	10°C/min (desde 800°C)	100	120	50	90
DG-C-12	950	20°C/min (80-800°C) y 10°C/min (800-950°C)	100	120	50	90

Nota: Los valores en color naranja son carburos sintetizados a partir de nitruros de niobio.

Equipo para sintetizar NbC_x: El equipo empleado en la elaboración de dichos carburos de niobio se presenta bajo el bosquejo de la Figura N° 10.

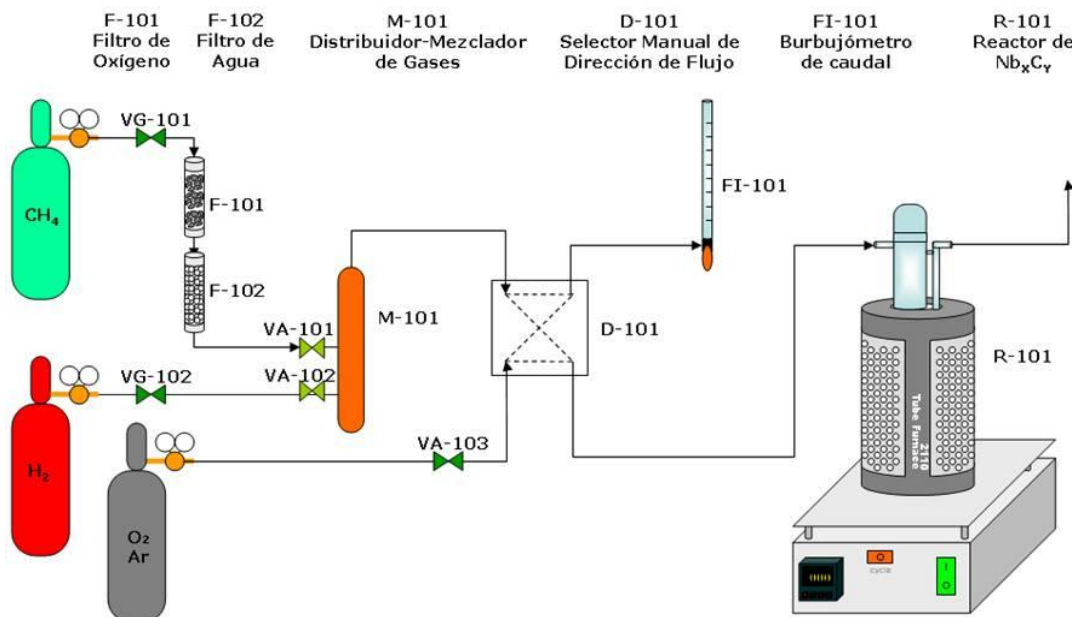


Figura N° 10: Diagrama del equipo de NbC_x.

serie de etapas de purificación, donde se hace pasar por los filtros F-101 (carbón activado) y F-102 (Zeolítico) con el fin de retirarle la mayor cantidad de oxígeno y humedad, pasando a ser mezclado con hidrógeno en el distribuidor M-101. De allí, los gases pasan por el selector manual D-101 donde se hace fluir el gas hacia el burbujómetro FI-101 para fijar su caudal. Una vez fijado el caudal, se hace fluir los gases hacia el horno-reactor R-101 donde se lleva a cabo la reacción principal de síntesis del carburo. Los gases de salida de reacción son liberados al ambiente mediante el sistema de extracción de una campana de laboratorio. Adicionalmente se hace fluir una mezcla 1% molar de oxígeno en argón, al cual se le mide su caudal con el burbujómetro mencionado anteriormente (FI-101). En el equipo se disponen de varias válvulas de globo, entre las cuales tenemos la VG-101 y VG-102 cuyo fin es la manipulación del metano e hidrógeno (respectivamente); las válvulas VA-101 y VA-102 controlan la admisión al distribuidor-mezclador de ambos gases; mientras que la válvula de aguja VA-103 controla el flujo de la mezcla de pasivación.

Reactor empleado para sintetizar NbC_x: El sistema horno - reactor empleado en la síntesis de los carburos es el mismo que el empleado en la síntesis de los nitruros de niobio y se puede detallar su estructura y funcionamiento a través de las figuras 8 y 9.

4.2.2. Caracterización de los Catalizadores.

Para el análisis y caracterización de los sólidos catalíticos sintetizados, se emplearon diversas técnicas analíticas, las cuales nos permitieron conocer acerca de la composición y geometría de dichos sólidos, entre las cuales tenemos:

Análisis Químico Elemental: Empleado para determinar la composición química (máscica) de elementos como el hidrógeno, el nitrógeno, el carbono y el azufre; y permitir así conocer la estequiometría de los compuestos, además como la cantidad de niobio y oxígeno (por balance). Se realizaron en el equipo mostrado en la Figura N° 11.



Figura N° 11: Equipo de Análisis Químico marca Dupont 945.

Difracción de Rayos X (DRX): Para evaluar la estructura de la red cristalina de los diversos sólidos. Los rayos X están ubicados entre los rayos ultravioleta y los rayos gamma (en el espectro), y consiste en una radiación electromagnética producida por la desaceleración de electrones. Es empleada debido a características peculiares, ya que la longitud de onda en la que operan se asemejan a la distancia que separa a los átomos dentro de una red cristalina, por lo que permite determinar la distancia entre planos de una red cristalina, determinando los ángulos de difracción, siendo características para cada compuesto. Se realizó mediante un equipo Siemens D5005 (Ver Figura N° 12).



Figura N° 12: Equipo de Difracción de Rayos X, marca SIEMENS D5005.

Método de Brunauer Emmet Teller (BET): Cuyo fin fue determinar el área específica de los sólidos (Área/Masa), ya que en un catalizador se busca que dicho valor sea alto, lo que implica mayores áreas para los sitios activos en la menor masa posible. Dicho procedimiento también permite en otras industrias determinar el factor de disolución de un polvo, la resistencia que ofrecen los materiales a la fatiga y al tiempo, entre otros. La técnica consiste en determinar la cantidad de un gas inerte (generalmente nitrógeno), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a temp. criogénicas.

Permite determinar la capacidad de adsorción de una sola capa de moléculas en un sólido no poroso. La isoterma de adsorción provee el número de moléculas adsorbidas que formaran parte de la monocapa, sabiendo así el área que ocupa dicha molécula y por ende se determina el área superficial del sólido en estudio. En la figura N° 13 se aprecian los equipos empleados para tal fin.



Figura N° 13: Equipos de determinación de Área Superficial, marca Quantasorb.

Cromatografía Gaseosa Integrada: Empleada para analizar las diversas corrientes durante el proceso de hidrodesulfuración de tiofeno. Se ejecutará mediante el equipo presentado en la figura N°14 y corresponde al modelo VARIAN 3700.



Figura Nº 14: Equipo de Cromatografía con Integrador acoplado.

4.2.3. Evaluación en Hidrodesulfuración (HDS).

Una vez obtenido los diversos sólidos catalíticos, se evaluaron en la reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno, mediante la siguiente secuencia:

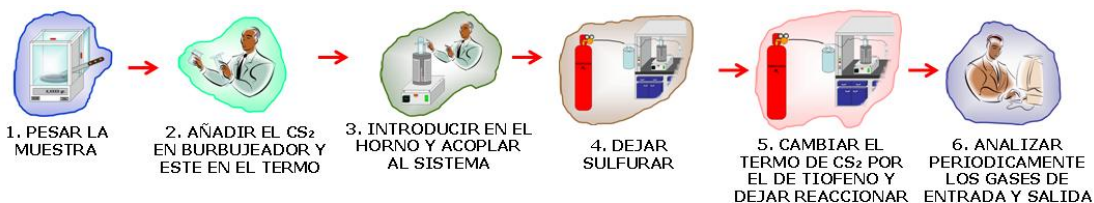


Figura Nº 15: Procedimiento aplicado en la hidrodesulfuración de tiofeno.

1. Se pesaron ($0,3000 \pm 0,0001$) gramos del sólido a evaluar y se dispuso en un recipiente (reactor).
2. Además se agregan 20mL de disulfuro de carbono (CS₂) en un burbujeador y se introduce en un termo criogénico con un baño de hielo para mantener la Temp. a 0°C.
3. Se conectaron todos los equipos según la disposición: burbujeador de CS₂, reactor, trampa de neutralización.

de hidrógeno y encendió el horno del reactor hasta alcanzar cierta temperatura y se mantuvo constante por un espacio de tiempo bajo una etapa denominada Pretratamiento de Sulfuración.

5. Una vez cumplido el tiempo se comenzó el proceso de HDS como tal, para ello se introdujeron 20mL de tiofeno en otro burbujeador y de igual forma se introdujo en un termo criogénico a 0°C. y se hizo el reemplazo de los burbujeadores de forma rápida, fijando nuevos valores de temperatura, caudal y tiempo de reacción.

6. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se tomaron periódicamente muestras de los gases de alimentación y salida del equipo para ser analizados en un cromatógrafo, y así determinar el rendimiento y evolución de la reacción de hidrotratamiento.

Equipo para evaluar la hidrodesulfuración: El equipo empleado en Hidrodesulfuración se presenta en la Figura N° 16.

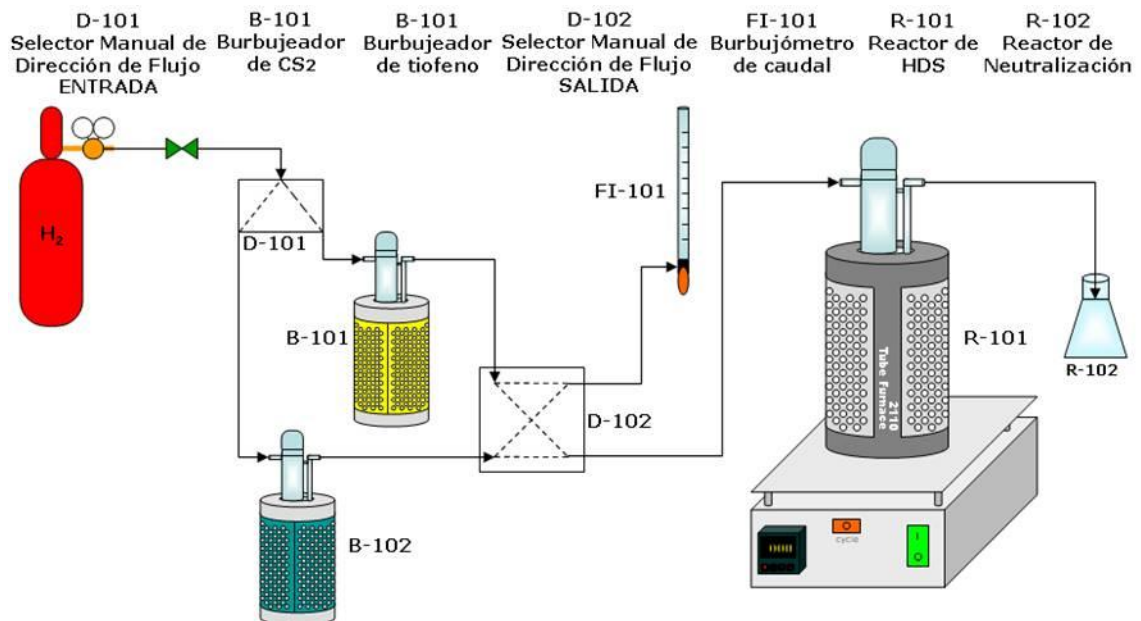


Figura N° 16: Diagrama del equipo empleado en la hidrodesulfuración de tiofeno.

pleados para la hidrodesulfuración: El reactor a emplear en el proceso de hidrodesulfuración de tiofeno (HDS), consiste en un tubo de vidrio en forma de “U” el cual contendrá al sólido a evaluar en su parte más inferior. El sistema se introdujo en un horno que dispone de un sistema de control de temperatura, similar al utilizado en el equipo de síntesis de sólidos. Además se disponen de dos burbujeadotes; uno para el disulfuro de carbono (empleado en la sulfuración) y otro para el tiofeno (empleado en la HDS). Todos estos equipos se aprecian en la figura N°17.

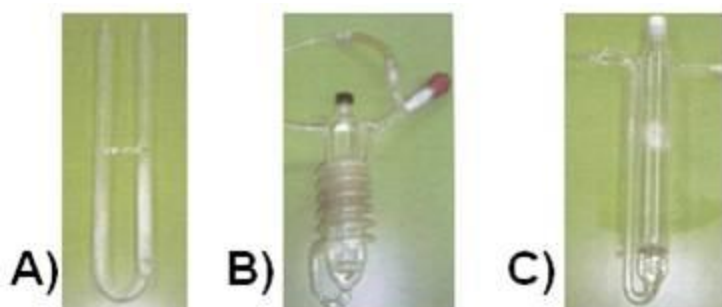


Figura N° 17: Equipos y contenedores empleados en el proceso de hidrodesulfuración.

A) Reactor. B) Burbujeador de CS₂. C) Burbujeador de C₄H₄S.

A continuación se presenta el equipo en empleado en el proceso de Hidrodesulfuración de tiofeno (Figura N° 18):



Figura N° 18: Imagen del equipo empleado en la hidrodesulfuración de tiofeno.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Síntesis de los Catalizadores.

Como se mencionó en el capítulo anterior, la fase experimental del presente trabajo de grado consistió en sintetizar carburos y nitruros de niobio para su evaluación en hidrodesulfuración de compuestos azufrados (tiofeno), donde los nitruros fueron sintetizados a partir de amoniaco, mientras que los carburos fueron sintetizados a partir de la sal y a partir de los nitruros del metal, empleando como fuente carburante una mezcla metano en hidrógeno al 20% volumétrico. A continuación se detallan los resultados obtenidos para cada uno de estos grupos.

5.1.1. Nitruros de niobio.

La técnica para sintetizar los nitruros de niobio se basó en el ciclo metodológico de “síntesis, caracterización y selección”, mediante ensayos de síntesis.

En un primer ensayo se trabajó para seleccionar la temperatura de síntesis más adecuada, trabajando con temperaturas de 600°C (DG-N-01), 700°C (DG-N-02) y 800°C (DG-N-03); todos ellos con una rampa de calentamiento de 10°C/min, un caudal de 100mL/min, y un tiempo de reacción (a temp. ctte.) de 60 minutos, y por último fueron pasivados a temperatura ambiente con una mezcla de oxígeno en argón (1% molar) fluyendo a 50mL/min por un espacio de tiempo de 90 minutos. Los sólidos sintetizados fueron caracterizados mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), presentándose los resultados en el Gráfico N° 1.

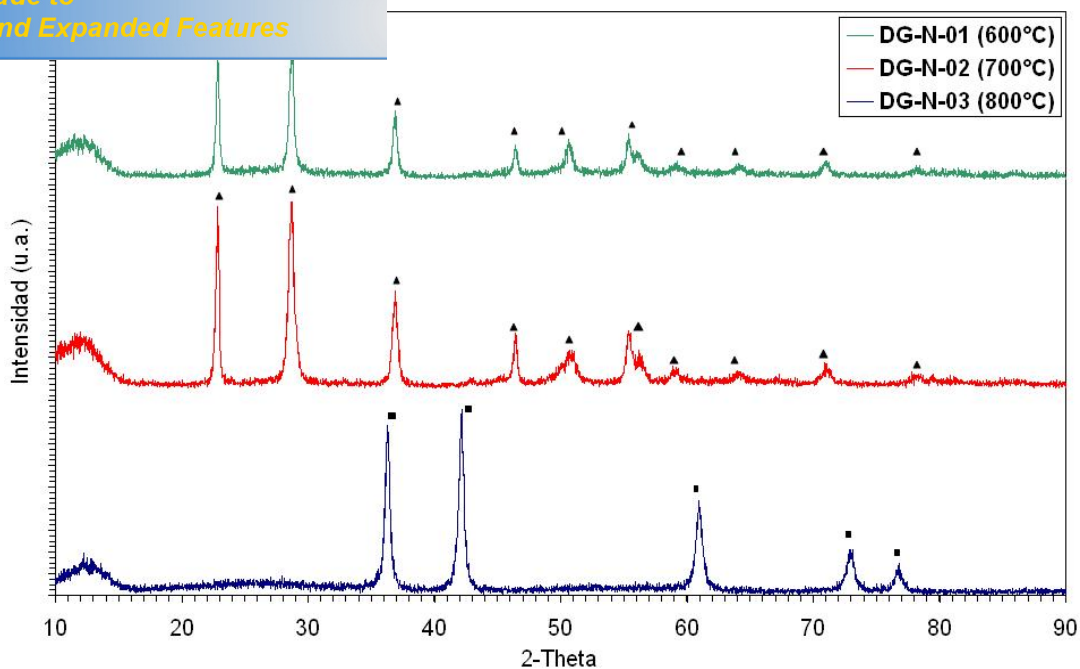


Gráfico N° 1: Difracción de Rayos X (DRX) de Nitruros. Temp. de Síntesis.

■ Nitruro de Niobio (NbN), ▲ Óxido de Niobio (V) (Nb_2O_5).

Del DRX presentado anteriormente se tiene que la temperatura más apropiada para obtener sólidos con mayor contenido de nitruros es 800°C, ya que a temperaturas menores a esta, se da la formación del óxido y no la del nitruro.

En relación a las fases obtenidas, se tiene que a 600°C y 700°C el óxido presente es óxido de niobio (V) (Nb_2O_5) en fase ortorrómbica según la base de datos PCPD_30-0873 (Ver Apéndices), mientras que el nitruro obtenido a 800°C es el NbN en fase cúbica (según PCPD_71-0300).

A pesar de tener identificada la temperatura de síntesis, se determinó el área superficial de estos sólidos, arrojando valores de 26, 19 y 48 m^2/g respectivamente según la temperatura; de estos valores podemos destacar que el nitruro presenta mayor área que los óxidos.

de estos sólidos, el DRX presenta que los sólidos DG-N-02 y DG-N-03 son igualmente cristalinos, mientras que el DG-N-01 es menos cristalino (picos más cortos), por lo que se podría decir que la cristalinidad es proporcional a la temperatura de síntesis y raramente inversa al área superficial; siempre y cuando se hable de la misma especie (en este caso los óxidos DG-N-01 y 02).

Una vez determinada la temperatura óptima de síntesis, se prosiguió con la determinación de la mejor rampa de calentamiento, estudiando dos valores: 10°C/min (correspondiente al sólido DG-N-03) y una rampa compuesta por una sección inicial de 20°C/min que abarcó el rango de temperatura de 22°C (Temp. ambiente) a 500°C y una segunda sección de 10°C/min desde 500°C hasta 800°C (DG-N-04); cuyos resultados se observan en el Gráfico N° 2:

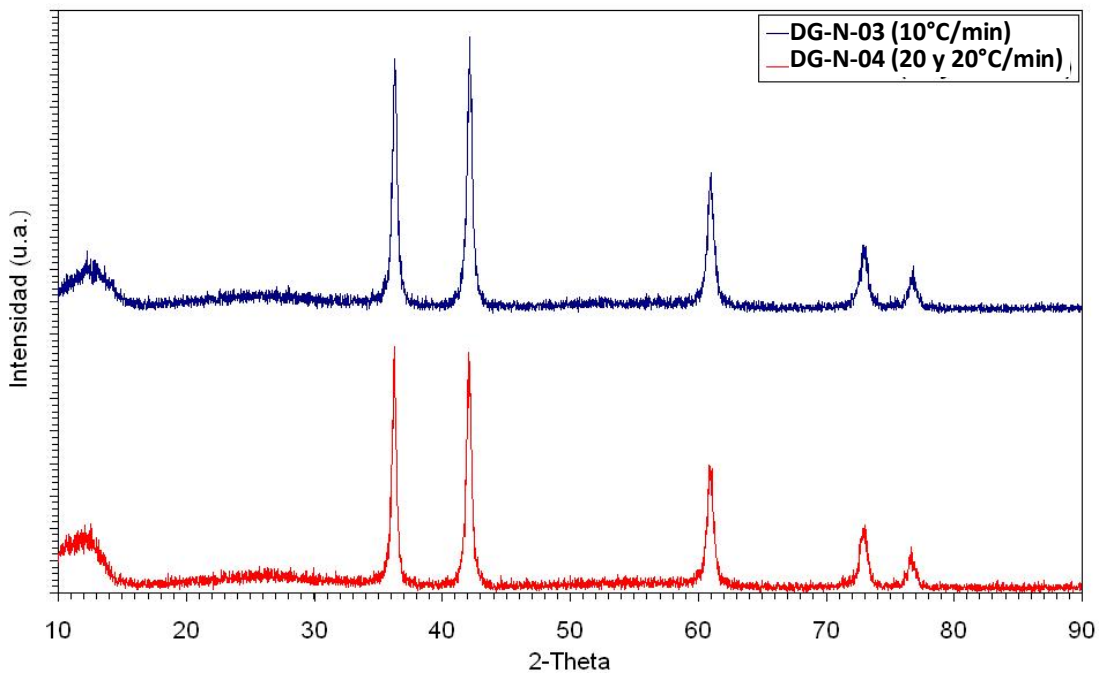


Gráfico N° 2: Difracción de Rayos X (DRX) de Nitruros. Rampa de Calentamiento de Síntesis.

... puede apreciar significativamente la diferencia de los sólidos variando la rampa, es por ello que esta vez se determinó, por los valores de áreas superficiales determinados, siendo estos de: $48 \text{ m}^2/\text{g}$ para el DG-N-03 y $60 \text{ m}^2/\text{g}$ para el DG-N-04, por lo que la rampa seleccionada es la rampa mixta $20\text{-}10^\circ\text{C}/\text{min}$ (DG-N-04), ya que presenta mayor área lo que se traduciría en mas sitios activos (o superficie de contacto) para la reacción de hidrot ratamiento. Además esta rampa representaría mayor ahorro tanto energético como económico, ya que el tiempo de duración de síntesis se acorta (menos energía y menos gas empleado).

En un tercer y último ensayo se estudió la influencia del tiempo de síntesis a temperatura constante; para ello se trabajó con 4 valores: 0 minutos (DG-N-07), 30 min. (DG-N-06), 60 min. (DG-N-04) y 120 min. (DG-N-05), manteniendo constante los demás parámetros. A dichos sólidos se les determino la Difracción de Rayos X, presentándose en el Gráfico N° 3.

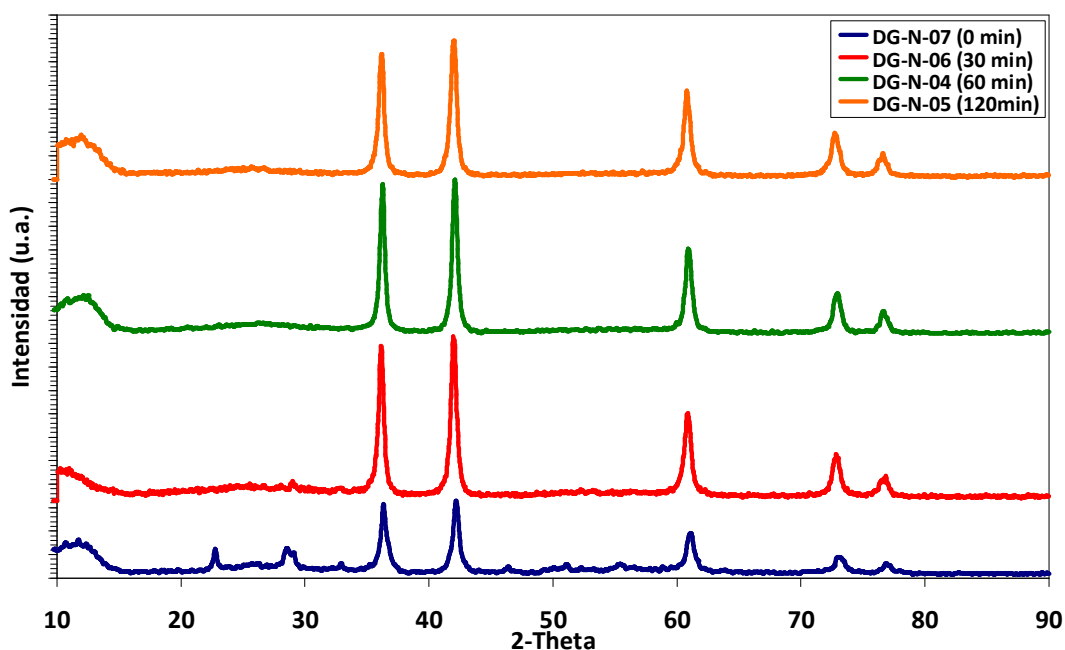


Gráfico N° 3: Difracción de Rayos X (DRX) de Nitruros. Tiempo de Reacción.

presentamos los resultados comparativos de difracción, donde al comparar el tiempo de reacción con la cristalinidad del sólido se aprecia una dependencia inversa, ya que el menos cristalino es el de mayor tiempo de reacción; caso similar a los primeros dos sólidos (DG-N-01 y 02) donde se sintetizaron óxidos.

Al determinar el área superficial de los sólidos se tienen los siguientes valores: 79 m²/g (120 min.), 60 m²/g (60 min.), 92 m²/g (30 min.) y 159 m²/g (0 min.); sin embargo a 0 minutos de reacción (a Temperatura constante) también puede apreciarse trazas de óxidos, por lo que el tiempo más adecuado debería de ser 30 minutos (DG-N-06) para dar tiempo a que el óxido se convierta en nitruro.

Por último se sintetizó un nitruro (DG-N-08) cuyo fin era el de servir como precursor para sintetizar los carburos de niobio, por lo que este debería de requerir la menor cantidad de tiempo y el menor consumo de reactivos, por lo que se trabajó a rampa de 20°C/min hasta 750°C (temp. arbitraria por limitación del horno de trabajo) con 30 min de reacción y pasivación a Temp. Ambiente con caudal de 50mL/min por 90 minutos.

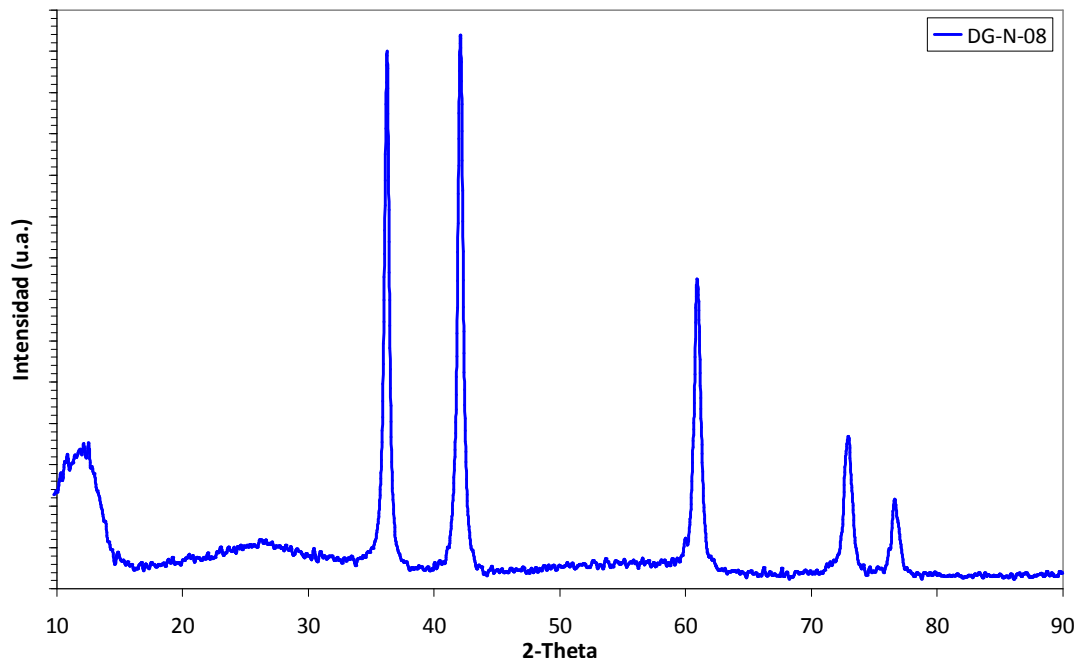


Gráfico N° 4: Difracción de Rayos X (DRX) de Nitruros. Precursor para los Carburos.

Análogo a los nitruros de niobio, se sintetizaron sólidos a partir de la misma sal, pero esta vez con una mezcla de metano en hidrógeno (20%vol), bajo la misma metodología. En un primer ensayo se evaluó la temperatura de reacción, operando a 500°C (DG-C-01), 700°C (DG-C-02) y 900°C (DG-C-03), seleccionando la temperatura óptima mediante difracción de rayos x (DRX). Además dichos sólidos fueron sintetizados con una rampa de calentamiento de 10°C/min, un caudal de 100 mL/min y un tiempo de reacción a temperatura constante de 60 min. Por último se pasivaron las muestras a temperatura ambiente con un caudal de 50 mL/min por 90 min con una mezcla de oxígeno en argón (1% molar).

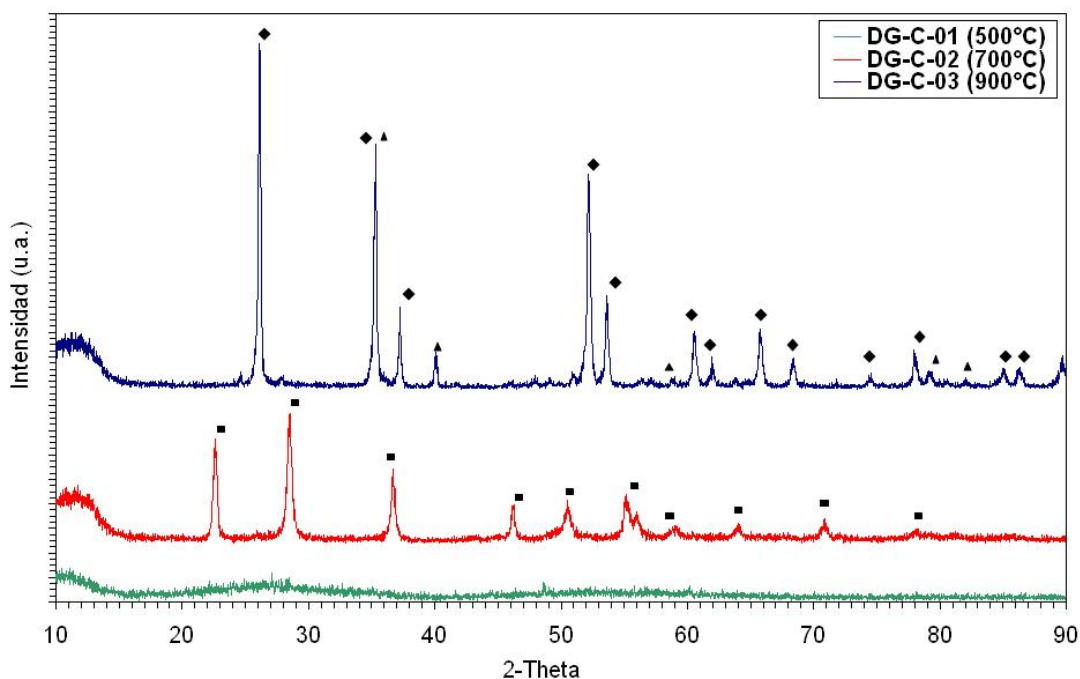


Gráfico N° 5: Difracción de Rayos X (DRX) de Carburos. Temp. de Síntesis.

▲ Carburo de Niobio (NbC), ■ Óxido de niobio (V) (Nb_2O_5), ◆ Óxido de niobio (IV) (NbO_2).

Del DRX presentado en el Gráfico N° 5, se tiene un sólido con alto contenido de deformación (amorfo) a 500°C, lo cual se le atribuye al hecho de que dicha temperatura está por debajo de la temperatura de ignición del metano (580°C). En cuanto a los otros dos sólidos se puede destacar que el obtenido a 700°C coincide con el óxido de niobio (V) en fase ortorrómbica (Nb_2O_5) según la base de datos PCPD 30-0873, mientras que el sólido hecho a 900°C presenta una mezcla de tres compuestos: óxido de niobio (V) en su fase ortorrómbica (PCPD 30-0873), óxido de niobio (IV) (NbO_2) en su fase tetragonal (PCPD 82-1142) y carburo de niobio (NbC) en su fase Monoclínico (PCPD 78-2288).

Si a 700°C el compuesto predominante es el Nb_2O_5 y a 900°C es el NbO_2 , presentando pequeñas trazas de carburos, lo más lógico sería suponer en primera instancia, que la temperatura de formación del carburo fuese una temperatura intermedia, por lo que se decide realizar el segundo ensayo partiendo de una temperatura de 800°C. Adicionalmente se decide determinar el área superficial de los tres sólidos sintetizados, siendo estas de 16, 43 y 57 m^2/g respectivamente.

Una vez seleccionada la temperatura de síntesis se comenzó a jugar con la rampa de calentamiento (segundo ensayo), trabajando con tres valores: DG-C-04 a 10°C/min. desde temperatura ambiente hasta 500°C y luego a 5°C/min. hasta llegar a los 800°C; DG-C-05 a 20°C/min. desde temperatura ambiente hasta 500°C y luego a 10°C/min. hasta llegar a los 800°C (mediante un cambio de rampa continuo); y por último DG-C-06 a 20°C/min. desde temperatura ambiente hasta 500°C dejando reposar a esta temperatura por un espacio de 15 min. y luego a 10°C/min. hasta llegar a los 800°C.

El Gráfico N° 6 muestra el patrón de difracción para dichos carburos de niobio:

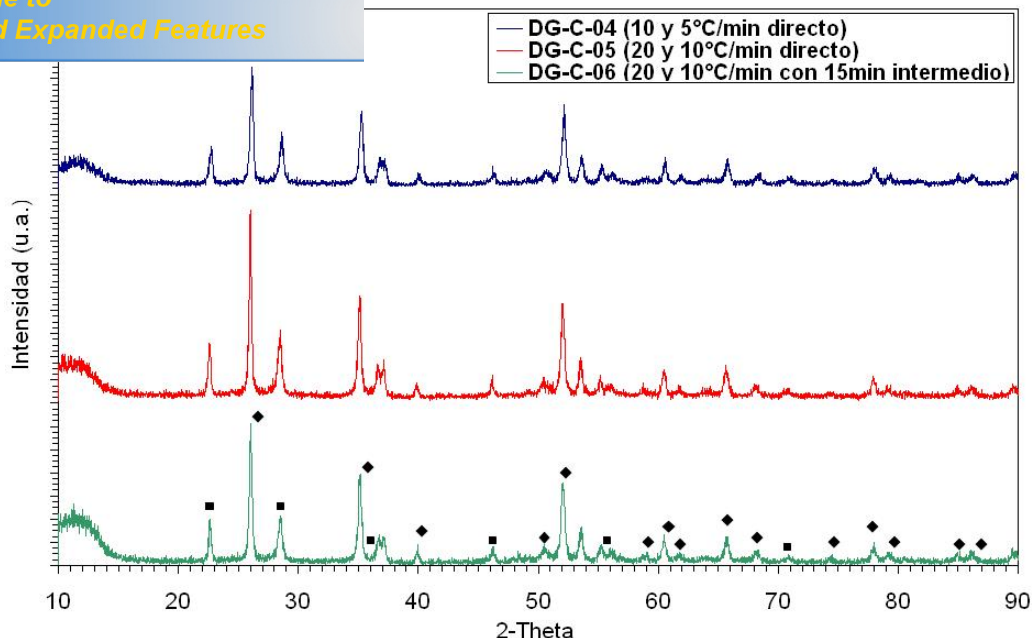


Gráfico N° 6 : Difracción de Rayos X (DRX) de Carburos. Rampa de Calentamiento de Síntesis.

■ Óxido de niobio (V) (Nb_2O_5), ◆ Óxido de niobio (IV) (NbO_2).

Al analizar los patrones obtenidos para este segundo grupo de sólidos, se tienen resultados no deseados, ya que en ninguno de ellos se observó presencia de carburos, sino de los dos óxidos evidenciados en los sólidos DG-C-03 y DG-C-02; observándose que existe menos presencia del Nb_2O_5 que NbO_2 .

Esto nos conllevó a una nueva hipótesis o suposición, en la cual el carburo de niobio se presentaría a temperaturas superiores a $900^\circ C$, por lo que se decide trabajar con $950^\circ C$ como nueva temperatura de síntesis (DG-C-07).

Adicionalmente se determinó el área superficial (BET) de estos sólidos para determinar la rampa óptima de síntesis, teniendo los siguientes valores: 70, 67 y $78 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. El valor más alto corresponde a una rampa mixta de 20 y $10^\circ C/\text{min}$, donde se mantiene por espacio de 15 minutos a la temperatura de $500^\circ C$.

trabajando a 950°C y con una rampa de 20°C/min, presentándose su difractograma en el Gráfico N°7 (DG-C-07).

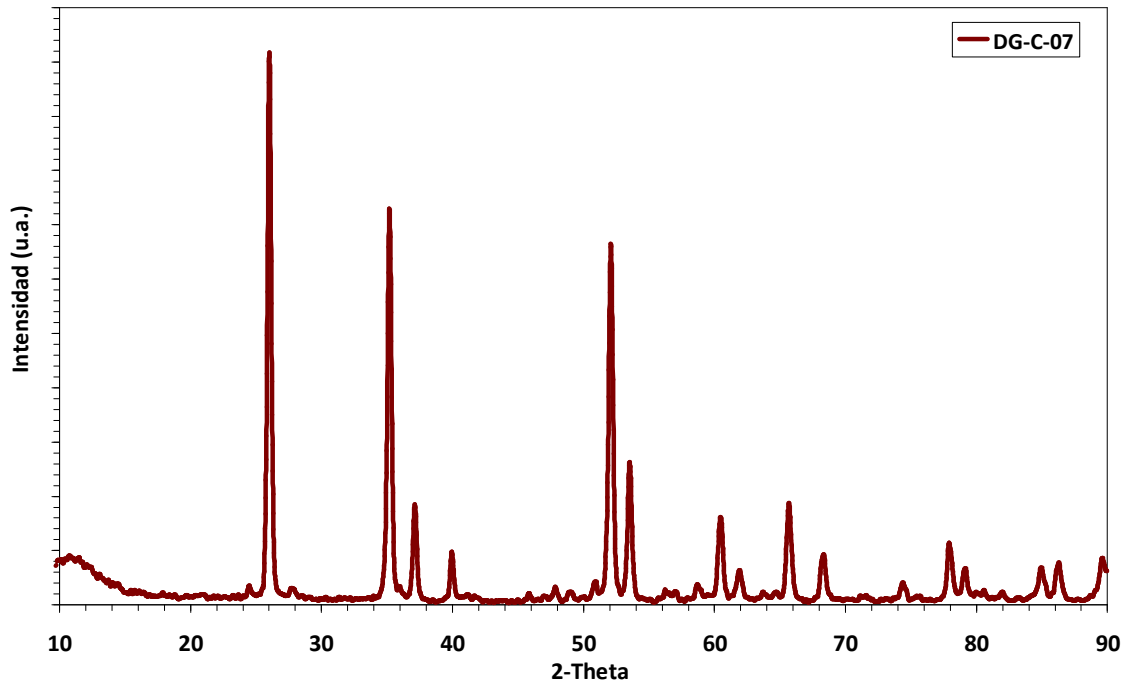


Gráfico N° 7: Difracción de Rayos X (DRX) de Carburos. Temp. de Síntesis (2).

Como puede apreciarse en la Gráfico N° 7, el sólido obtenido esta vez sigue siendo mayoritariamente un óxido, surgiendo nuevas interrogantes, como lo sería el hecho de que la pasivación pudiese estar afectando al sólido, así que se prosiguió a realizar dichas síntesis pero esta vez sin pasivación; simplemente se dejo enfriar al reactor a temperatura ambiente y se sacaron los sólidos del reactor. Para ello se realizaron dos ejemplares: el DG-C-08, realizado con una rampa mixta de 10-5°C/min y DG-C-09, realizado a rampa de 20°C/min; ambos sin pasivación, mostrándose su DRX en el Gráfico N° 8:

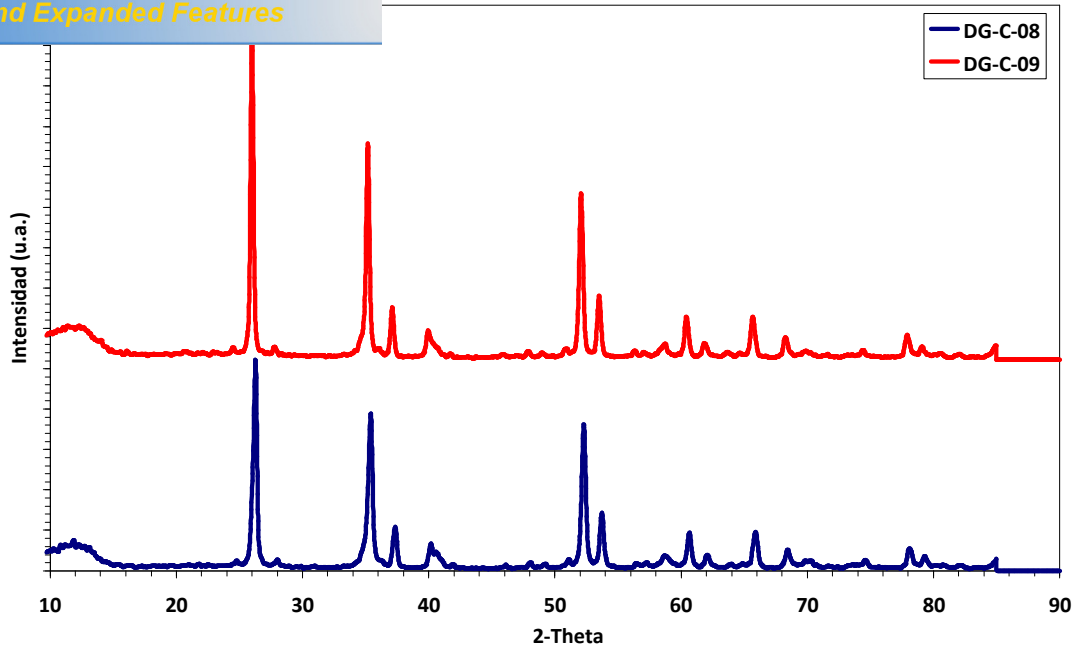


Gráfico N° 8: Difracción de Rayos X (DRX) de Carburos. Pasivación.

Nuevamente se obtienen óxidos de niobio, por lo que se realiza un último ensayo, prolongando el tiempo de síntesis a temperatura constante, siendo colocado a dos horas de reacción (DG-C-10), sin obtener el tan codiciado carburo (ver Gráfico N° 9).

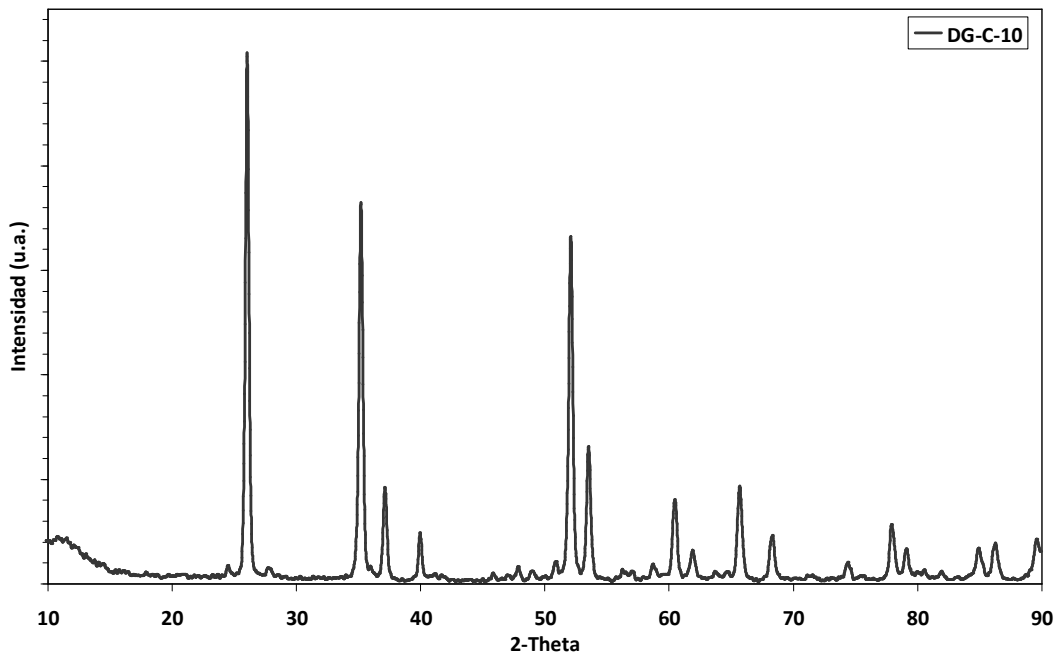


Gráfico N° 9: Difracción de Rayos X (DRX) de Carburos. Tiempo de Reacción.

En las formas de obtener el carburo de niobio a partir del complejo de amino niobio oxalato sin obtener resultados deseados, se prosiguió a cambiar el compuesto precursor, ya que realizando una nueva revisión bibliográfica se consiguió que García, E. y su grupo de trabajo (2008) lograron obtener el carburo partiendo del nitruro de niobio, por lo que se realizaron dos nuevos sólidos. En primer lugar se realizó el DG-C-11, donde la nitración se realizó a 800°C con rampa de 20°C/min (similar al DG-N-08) y 30 minutos a temperatura constante; una vez cumplido dicho tiempo se cambió la rampa de calentamiento a 10°C/min, la temperatura a 950°C y el flujo de amoníaco se reemplazó por la mezcla de metano/hidrógeno; el DG-C-12 fue realizado a partir del DG-N-08, con rampa y temperatura similar al DG-C-11, con la diferencia de que la carburización de este se hace desde temperatura ambiente y la del DG-C-11 a partir de 800°C (temperatura de nitración).

Debido a la falta de disponibilidad del equipo para realizar DRX, no se le pudo realizar dicho análisis a estos sólidos dos sólidos, sin embargo, al estudiarlos mediante análisis químico, se tienen resultados favorables, ya que el porcentaje de carbono es considerablemente alto en relación al obtenido para los sólidos anteriores.

En la síntesis tanto de los nitruros como de los carburos donde se emplearon rampas de calentamiento mixtas, se ha seleccionado la temperatura de 500°C como punto medio o punto de cambio de las rampas, debido al estudio de una serie de factores específicos descritos a continuación:

Ya que la mayoría de las temperaturas finales de reacción oscilan entre 800 y 950°C se selecciona una temperatura ligeramente superior a la mitad cuyo fin es que el tiempo requerido en el proceso sea mínimo, optimizando energía y materia prima; pero que se pueda llevar a cabo la reacción requerida.

En el análisis de descomposición térmica (TGA) presentado en el Gráfico N° 10, que la temperatura de 500°C esté lo suficientemente por encima de la temperatura más alta de pérdida de masa, lo que se traduciría en evitar la formación de compuestos no deseados debido a la presencia de grupos como la humedad y los iones oxalatos y aminos presente en la sal de partida (formándose oxinitruros y/o oxicarburos del metal), ya que de 76 a 140°C se pierde un 36,2% de masa referente a la hidratación de la sal, a 192°C se pierde 24,7% del amoníaco de la muestra, a 268°C se pierde 28,1% asociado a las moléculas de agua estructural y por último a 300°C se le atribuye a la pérdida del grupo oxalato.

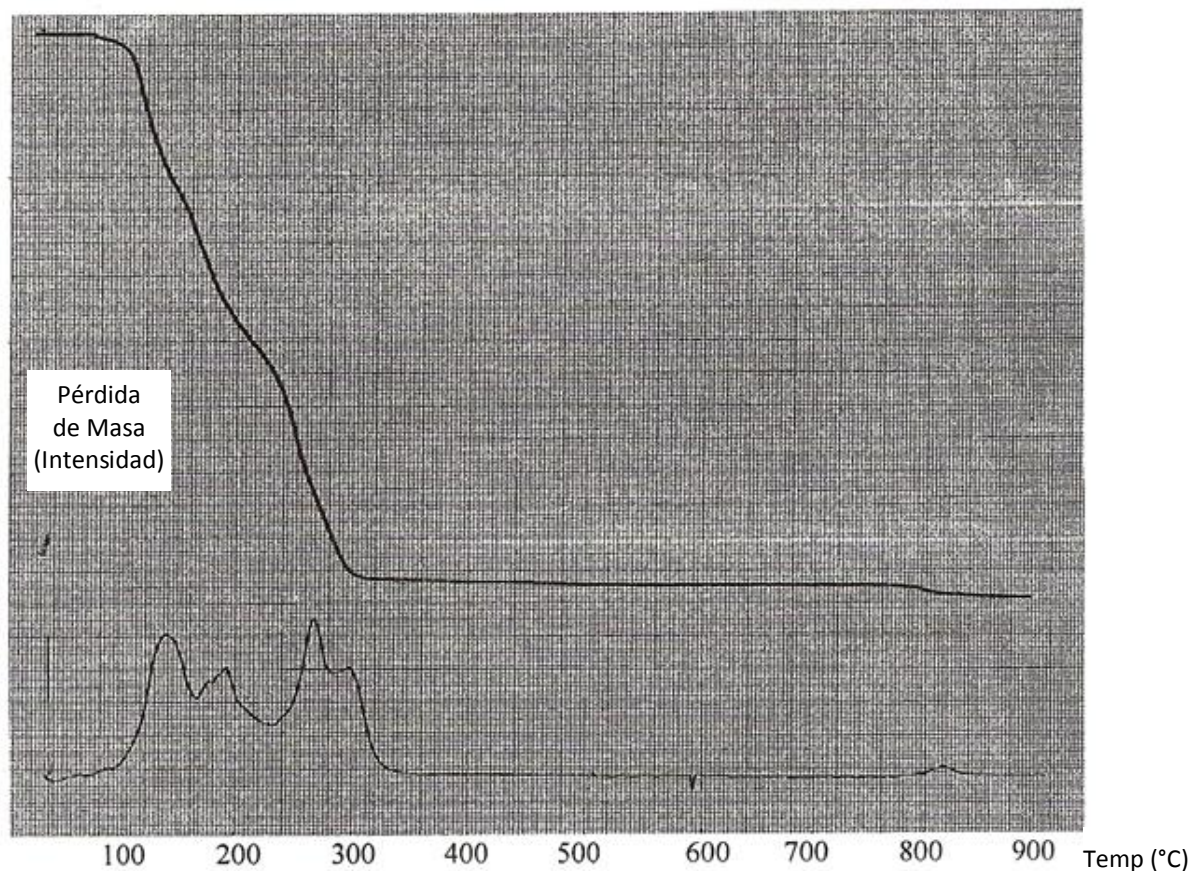


Gráfico N° 10: Análisis Térmico (TGA) del Complejo Amino de Niobio Oxalato.

En el estudio analítico de los sólidos sintetizados, se practicaron diversas técnicas, entre las cuales tenemos:

- Difracción de Rayos X (DRX)
- Área Superficial por el método BET.
- Análisis Químico.
- Microscopía Electrónica (Opcional).
- Infrarrojo (IR) (Ver Apéndices).

Cuyos resultados serán mostrados a continuación:

5.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).

El análisis de difracción de rayos x (DRX) fue realizado a medida de que se fueron sintetizando cada uno de los sólidos, ya que las diversas selecciones a realizar durante la síntesis, dependían de este, es por ello que los espectros de DRX se presentan en el segmento anterior.

Adicionalmente, se analizaron por difracción, aquellos sólidos enviados a la evaluación de HDS, una vez culminado dicho proceso, presentándose dichos difractogramas en la sección referente a la hidrosulfuración (HDS).

5.2.2. Área Superficial por el método BET.

De igual forma a los DRX, se determinó el área superficial (BET) de los sólidos sintetizados a medida que se realizaban estos, ya que de los mismos, conjuntamente con

para determinar las nuevas condiciones de síntesis. Sin embargo, se realiza una tabla que resume dicho estudio (Ver tabla N°6):

Tabla N° 6: Resumen del análisis de área superficial por el método BET.

SÓLIDO	ÁREA BET	SÓLIDO	ÁREA BET	SÓLIDO	ÁREA BET	SÓLIDO	ÁREA BET	SÓLIDO	ÁREA BET
DG-N-01	26	DG-N-05	79	DG-C-01	16	DG-C-05	67	DG-C-09	63
DG-N-02	19	DG-N-06	92	DG-C-02	43	DG-C-06	78	DG-C-10	68
DG-N-03	48	DG-N-07	159	DG-C-03	57	DG-C-07	118	DG-C-11	46
DG-N-04	60	DG-N-08	66	DG-C-04	70	DG-C-08	68	DG-C-12	66

En base a la tabla presentada, se seleccionaron los sólidos con las mejores condiciones y áreas superficiales para cada grupo para seguir en la caracterización y además en su evaluación en la reacción de hidrodesulfuración del tiofeno.

También puede apreciarse al comparar con los análisis de difracción de rayos X (DRX), que los sólidos de mayor área superficial, son aquellos cuyo difractograma presentan sólidos poco cristalinos, y por ende aquellos realizados a rampas de calentamiento altas.

5.2.3. Análisis Químico Elemental.

Todos los sólidos fueron analizados mediante Análisis Elemental (Tabla N° 7), técnica en la cual se determina la cantidad porcentual másica de elementos tales como nitrógeno, hidrógeno, carbono y azufre; mientras que la cantidad de niobio y oxígeno fueron determinadas mediante cálculos numéricos y suponiendo que las únicas fases son las presentes en los difractogramas (para mayor detalles, ver apéndice).

Composición Química de los sólidos sintetizados.

Sólido	Análisis por Átomo					Análisis por Compuesto			
	%C	%N	%O	%Nb	%S	%NbC	%NbN	%Nb _x O _y	%Nb _x S _y
DG-N-01	2,29	2,39	18,55	76,77	0	20,04	18,27	43,14	0
DG-N-02	1,47	1,14	26,63	73,80	0	12,86	8,72	78,42	0
DG-N-03	0,16	12,12	1,80	85,92	0	1,40	92,63	5,97	0
DG-N-04	0,39	12,06	1,33	86,22	0	3,41	92,17	4,42	0
DG-N-05	0,24	12,70	0,25	86,81	0	2,10	97,06	0,84	0
DG-N-06	0,46	11,65	2,08	85,81	0	4,03	89,04	6,93	0
DG-N-07	3,94	0,35	18,90	76,81	0	34,48	2,68	62,84	0
DG-N-08	1,15	8,80	-	-	0	10,06	67,26	22,68	0
DG-C-01	3,85	3,41	-	-	0	33,69	26,06	40,25	0
DG-C-02	4,12	0,55	17,91	77,36	0	36,05	4,20	59,75	0
DG-C-03	3,65	0,28	16,88	79,19	0	31,94	2,14	65,92	0
DG-C-04	3,85	0,31	-	-	0	33,69	2,37	63,94	0
DG-C-05	3,61	0,27	-	-	0	31,59	2,06	66,35	0
DG-C-06	3,63	0,38	-	-	0	31,76	2,90	65,33	0
DG-C-07	3,21	0,42	17,59	78,78	0	28,09	3,21	68,70	0
DG-C-08	4,18	0,23	-	-	0	36,58	1,76	61,67	0
DG-C-09	3,44	0,22	-	-	0	30,10	1,68	68,22	0
DG-C-10	5,88	0,29	-	-	0	51,70	2,22	46,33	0
DG-C-11	6,44	2,35	-	-	0	56,35	17,96	25,69	0
DG-C-12	3,93	3,20	-	-	0	34,39	24,46	41,16	0

Como se dijo anteriormente, la composición de oxígeno y de niobio fueron determinadas por cálculos complementarios, asumiendo que el único carburo q se forma es el más sencillo, el NbC y de igual forma para los nitruros con el NbN, esto apoyado al hecho de que son los únicos sólidos que se evidencian en los difractogramas. De forma análoga ocurre para los diversos óxidos; evidenciándose que en aquellos donde exista más de un óxido, no se pueden tener valores tan exactos, ya que se desconoce a simple vista las cantidades de cada sólido para poder desarrollar los cálculos.

5.2.4. Microscopía Electrónica.

Por último se realizó Microscopía Electrónica del nitruro que resultó ser el más favorable en sus condiciones de síntesis (DG-N-06), mostrándose las imágenes en las figuras N°19 y 20.



Figura Nº 19: Microscopía Electrónica de Transmisión del DG-N-06.

En la figura anterior (Nº19) se puede apreciar una serie de partículas aglomeradas con diámetros de partículas de aproximadamente 10 nanómetros; mientras que en la microscopía de barrido se puede apreciar un poco la estructura del nitruro, presentando una morfología homogénea conformada por diminutos poros, observándose además la presencia de cristales blancos que se asumen que podrían ser trazas de óxido del metal presente en la muestra.

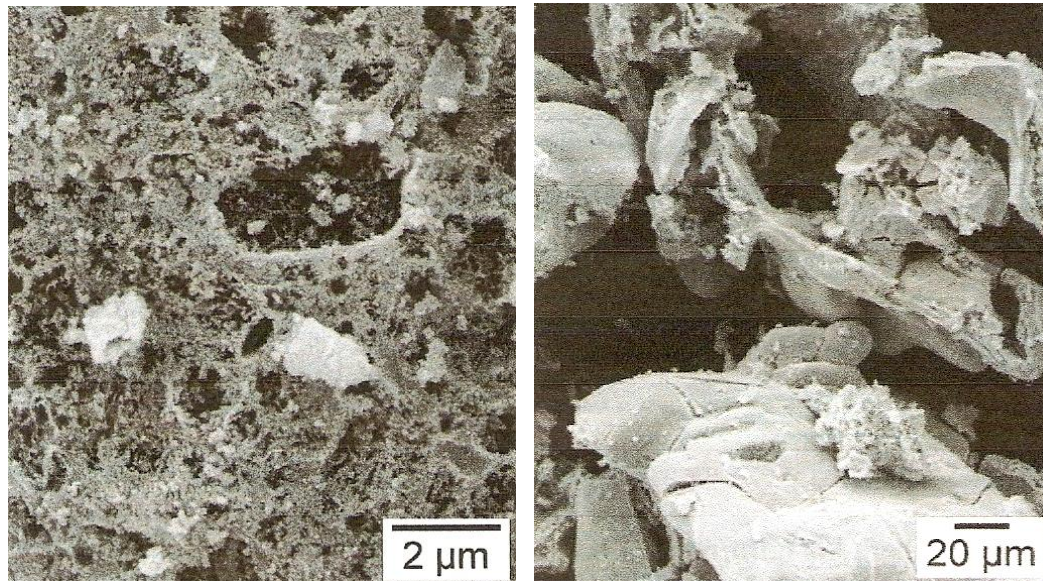


Figura Nº 20: Microscopía Electrónica de Barrido del DG-N-06.

ulfuración

Se seleccionaron los mejores dos sólidos de cada grupo de síntesis y se evaluaron en la hidrodesulfuración de tiofeno, observándose baja conversión de los carburos seleccionados, sin embargo hay que destacar que la conversión fue mayor en el caso de que el sólido se presulfuraba; ejemplo: para el sólido DG-C-11, se tuvo conversión de 2% estando sulfurado, mientras que el mismo sólido sin sulfurar, arroja conversión del 1% (similar ocurre para el sólido DG-C-12, pero para este sólido se trabajó la mitad de la carga del catalizador que para el DG-C-11).(Ver Gráfico N°11).

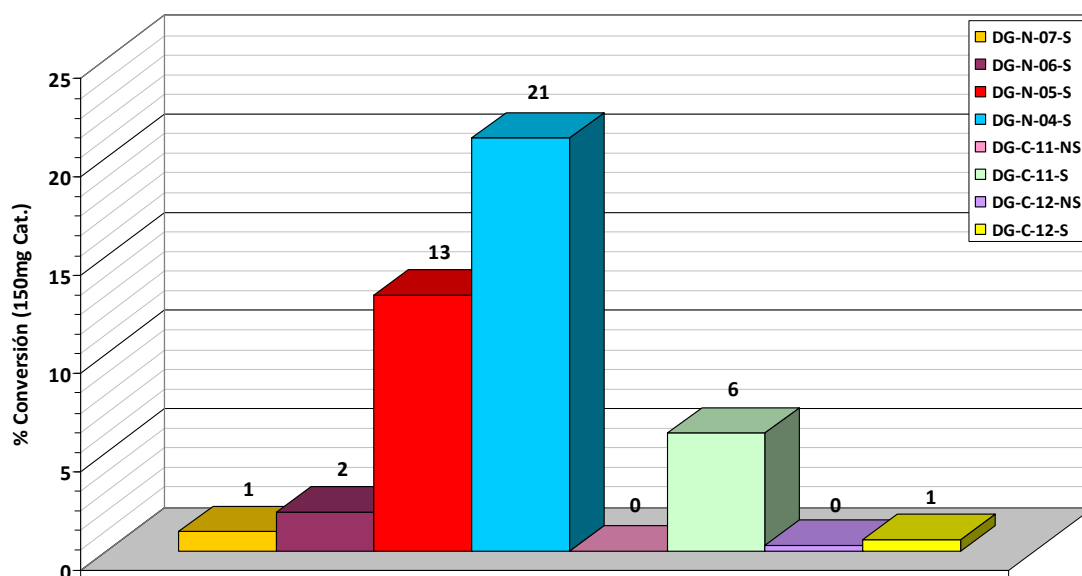


Gráfico N° 11: Conversión del tiofeno para la reacción de Hidrodesulfuración (P. atm.).

Adicionalmente se puede apreciar que el nitruro que arrojó mayor valor de conversión fue el DG-N-04, seguido por el DG-N-05.

En cuanto al tiempo en que permanecían activos los catalizadores, se pudo apreciar que los carburos presentaban mayor tiempo de actividad (a pesar de su baja conversión), ya que durante las dos horas de estudio se mantuvo el valor de conversión, caso opuesto

en estos se observaron valores de conversión alto, pero dicho valor duraba aproximadamente una hora y en todos los casos tenía una tendencia parabólica, es decir, que el valor iba aumentando hasta llegar a un máximo, momento en el cual comenzaba a descender dicho valor de conversión.

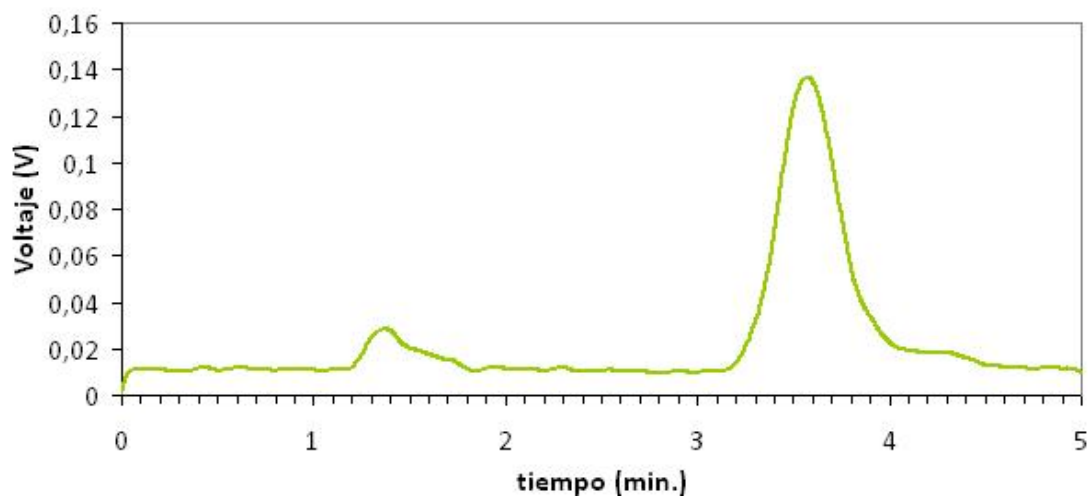


Gráfico N° 12: Cromatograma ejemplo observado en HDS.

En relación a los picos obtenidos en los difractogramas, se observa en el Gráfico N°12, la señal del tiofeno que salía a valores próximos a (2,5 – 3) minutos, siendo esta solapada con la señal de un posible producto cuyo tiempo de retención es ligeramente superior (posiblemente tetrahidrotiofeno), la señal del producto principal coincide con el tiempo de retención obtenido para el buteno (conocido mediante inyección de soluciones patrones), viéndose posiblemente solapada con la del butano a un tiempo de retención cercano a 1,5 minutos. En algunos casos se pudo observar un pico con tiempo de retención muy bajo (próximo a 0 min.), lo cual se supuso que el catalizador podría estar favoreciendo al craqueo de la molécula de C_4 a C_1 (metano).

En otro parámetro de discusión, se menciona el hecho de que la aplicación de sulfurar y aplicar HDS al catalizador no varía su naturaleza química, ya que finalizada la evaluación en HDS, se enviaron los sólidos a difracción, observándose la misma fase del mismo

presencia de sulfuros), sin embargo el cambio que se pudo apreciar, fue el hecho de que disminuyó la cristalinidad del sólido y a su vez disminuyó el área superficial de los sólidos estudiados (a excepción del DG-N-04); dichos resultados podrán apreciarse en la Tabla N°8 (BET) y el Gráfico N°13(DRX). Es de importancia destacar, que se envió a análisis elemental los sólidos evaluados, los cuales para la fecha no habían sido procesados; esto con el fin de observar la presencia o no de azufre proveniente de la sulfuración.

Tabla N° 8: Análisis de área BET para los sólidos evaluados antes y después de HDS.

SÓLIDO	ÁREA BET	SÓLIDO	ÁREA BET
DG-N-07	159	DG-N-07-S	151
DG-N-06	92	DG-N-06-S	89
DG-N-05	79	DG-N-05-S	-
DG-N-04	60	DG-N-04-S	120

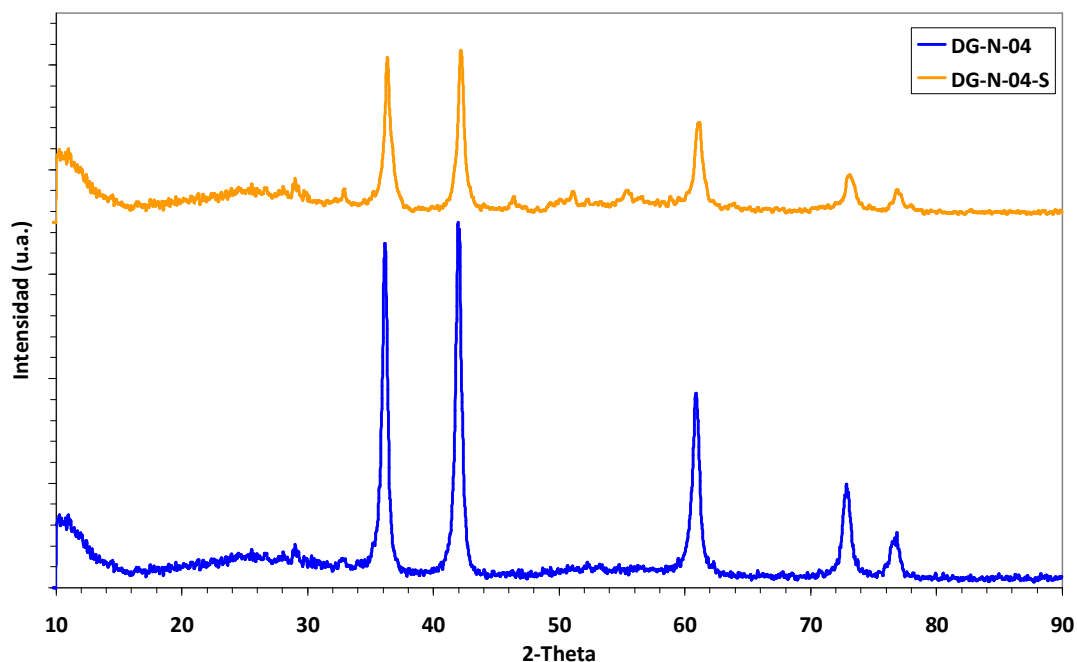


Gráfico N° 13: Difractogramas para el sólido DG-N-06 antes y después de evaluar en HDS.

en HDS a presión atmosférica, se dispuso a trabajar a alta presión (7 atmosfera) aquellos nitruros que obtuvieron bajo valor de conversión para estudiar su comportamiento, arrojando que la conversión aumenta significativamente hasta 18 veces más % (trabajando con misma cantidad de masa del catalizador evaluado a P. atm.).

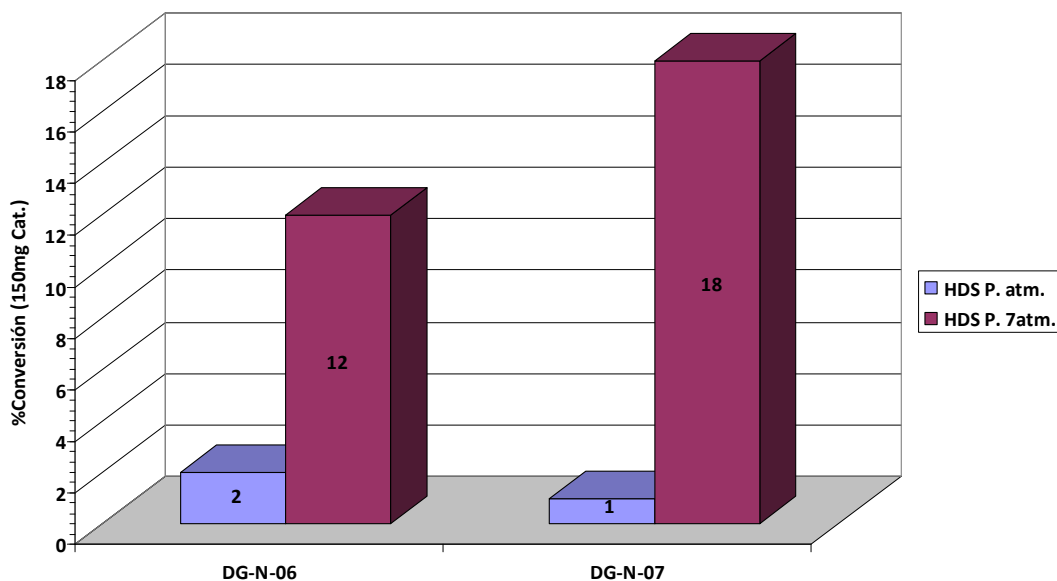


Gráfico N° 14: Conversión del tiofeno para la reacción de Hidrodesulfuración (7 atm.).

CAPÍTULO V

ASPECTOS ADMINISTRATIVOS

5.1. Recursos humanos, materiales y financieros.

Para la realización de este Trabajo Especial de Grado se contó con la infraestructura, materiales, reactivos y servicios de las siguientes instituciones:

Laboratorio de Investigación del Departamento de Química Aplicada: Ubicado en la Facultad de Ingeniería (Ciclo Básico) de la Universidad Central de Venezuela (U.C.V.). En dicho laboratorio se llevó a cabo la manipulación y tratamiento previo de los diversos reactivos y sólidos a ser empleados en las diversas síntesis y caracterizaciones realizadas en el presente trabajo.

Laboratorio de Síntesis de Nuevos Materiales y Laboratorio de Físicoquímica de Superficies: Ubicado en el Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.), donde se realizó la síntesis de los diversos nitruros de niobio, así como las diversas técnicas de caracterización y la aplicación en hidrosulfuración de tiofeno de todos los catalizadores sintetizados.



Figura Nº 21: Logos del Departamento de Química Aplicada (Ingeniería-U.C.V.) y del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.)

CONCLUSIONES

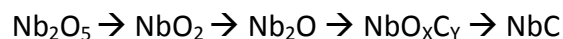
El presente trabajo investigativo llega a las siguientes conclusiones:

1. Los nitruros de niobio (NbN) se obtienen a 800°C a partir del complejo amoniacal de niobio oxalato, bajo las condiciones estudiadas.

2. Los carburos de niobio (NbC) se obtienen a temperaturas de 950°C a partir de nitruros de niobio, ya que partiendo de la sal no se formó el carburo a las condiciones de estudio, tal vez aumentando la temperatura superiores a 1000°C pudiese obtenerse dicho carburo.

3. Se observa que al tratar de sintetizar carburos a partir de la sal a 700°C se forma es óxido Nb₂O₅; mientras que al trabajar a 900°C se obtiene NbO₂.

4. De lo anterior y de lo expuesto en la bibliografía se tiene la siguiente secuencia de reacción para la formación de carburos:



Observándose que se da una pérdida progresiva de oxígeno en la molécula a medida que se incrementa la temperatura.

Los sólidos se puede observar que a rampa de calentamiento rápidas, se obtienen sólidos pocos cristalinos y con áreas superficiales mayores, sin embargo hay que tener en cuenta que el incrementar la rampa de calentamiento puede acarrear sólidos con poros obstruidos.

6. Al tratar los nitruros con disulfuro de carbono, se aprecia poca formación de sulfuros, sin embargo se observa que la cristalinidad de los sólidos disminuye, al igual q sus áreas superficiales.

7. En la evaluación catalítica se da a lugar a la formación de cuatro posibles productos, uno que pudiese ser metano (por su bajo tiempo de retención), otros buteno y butano (parcialmente solapados) y un tercero cuyo tiempo de retención fue ligeramente mayor al del tiofeno, logrando incluso solapar su cola (posiblemente tetrahidrotiofeno).

8. se consiguen conversiones hasta de 21% para los nitruros, siendo estos desactivados a 90 minutos de la evaluación, mientras que los carburos presentaron conversión de hasta 6% con tiempo de actividad que superaban las dos horas y media.

9. Los valores de conversión de los sólidos estudiados oscilan entre 0 y 21%, por lo que pueden considerarse bajos, en comparación a los existentes comercialmente en el mercado, sin embargo sería de interés estudiar su aplicación catalítica en otras reacciones, ya que son sólidos con áreas superficiales relativamente superior a los observados en las bibliografías. O incluso ver si el hacer los sólidos soportados (SO_2 , Al_2O_3 , carbón activado, zeolitas, etc) o a partir de mezclas bimetálicas, aporta mejores resultados en HDS.

RECOMENDACIONES

Con la finalidad de mejorar tanto la infraestructura como la manipulación de los diversos equipos de síntesis, así como la metodología de síntesis, se presentan las siguientes observaciones:

1.- Arreglar o sustituir los rotámetros por medidores de flujo másico u algún otro dispositivo que presente menor cantidad de fuga de los gases para así poder trabajar a alta presión y de igual forma poder medir más eficientemente el caudal, sin necesitar un burbujómetro.

2.- Realizar las síntesis de los sólidos a partir de una mayor cantidad de la sal de niobio, en vez de $2,0000 \pm 0,0001$ g, trabajar con 4,0000 g de la sal para así obtener una mayor cantidad del sólido final para facilitar su caracterización y evaluación. Otra forma de obtener mejores resultados es oxidar la sal previamente antes de carburar o nitrurar, ya que según diversas bibliografías, se obtienen conversiones mayores.

3.- Acoplar a la salida de los diversos reactores un cromatógrafo de gases, con el fin de estudiar más a fondo la cinética de las reacciones, o por lo menos la composición de los gases de salida a cualquier instante de tiempo.

...s en el equipo de HDS colocando una serie de válvulas 3 vías que direccionen el flujo de hidrógeno hacia el burbujeador de disulfuro de carbono o el de tiofeno, sin necesidad de estar desconectando y reconectando mangueras en el momento de la corrida al pasar de la sulfuración a la reacción de HDS como tal.

5.- Mandar a hacer un reactor de cuarzo más pequeño, tanto de diámetro, como de longitud; esto con el fin de mejorar la manipulación de la sal dentro del mismo, además de poder hacer más eficiente la manipulación del reactor al momento de ser lavado. Incluso, el hecho de ser de menor diámetro favorecería el contacto entre la sal y los gases, ya que con una misma cantidad de sal, se tendría un lecho más alto.

6.- Al momento de sintetizar carburos a base de niobio, es recomendable hacerlo a rampas de calentamiento bajas, esto aumenta el tiempo de la reacción y por ende la formación del carburo a partir de los óxidos intermediarios; o sintetizarlos a partir del nitruro del metal.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Fuentes Documentales Impresas

Libros

Aguilar, G. (2001). *Fundamentos de Catálisis*. (4ª ed.). Barcelona: Alfaomega.

Arias, F. (2006). *El Proyecto de Investigación. Introducción a la metodología científica*. (5ª ed.). Caracas: Episteme.

Armenise, S. (2006). *Síntesis, Caracterización y Ensayo Catalítico de nitruros de niobio-molibdeno en reacciones de Hidrotratamiento*. Universidad de Carabobo. Valencia.

Balandin, A. (1958). *Advances in Catálisis*. New York: Academia Press, Inc.

García, E (2008). *Informe de Pasantía: Síntesis de Catalizadores a base de Nb y Mo para la Hidrodesulfuración de tiofeno*. Instituto Universitario de Tecnología. Altos de Pipe.

Giannetto, G. (1989). *Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica.

Kirk-Othhmer. (1978). *Encyclopedia of chemical technologie*. (2ª ed.). Estados Unidos: John Wiley.

Repla.

Missen, R. y otros (1999). *Chemical Reaction Engineering and Kinetics*. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc.

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

Smith, J. (1991). *Ingeniería de la Cinética Química*. (6ª ed.). Tlalpam: Mc Graw-Hill.

Stanley, W. (1990). *Chemical Process Equipment. Selección and Desing*. (5ªed.) USA: Butterworth- Hienemann Series in Chemical Engineering.

Fuentes Documentales Digitalizadas

Páginas Web

PDVSA (2008). *Aspectos tecnológicos Plan Siembra Petrolera Refinación 2006-2012*.

Consultado el 5 de Julio en:

http://www.pdvs.com/siembra_refinacion_internet/pdf/copia_de_aspectos_tecnologicos.pdf

Petroindustrial, Filial de Petroecuador (2008). *Complejos Industriales. Refinería Estatal Esmeralda*. Consultado el 15 de Julio de 2008 en:

<http://www.petroindustrial.com.ec/frontEnd/main.php?idseccion=53>

- Bañares, A. y otros (2006). Tuning the Nb addition to Sb-V-O catalysts for an efficient promotion of the ammoxidation of propane to acrylonitrile. *Catalysis Today*, 118, 366-372.
- Botella, P. y otros (2003). Mo-V-Nb mixed oxides as catalysts in the selective oxidation of ethane. *Catalysis Today*, 78, 507-512.
- Cavani, F. y otros (2006). Role of Nb in rutile-type Cr/V/Sb/Nb mixed oxides, catalysts for propane ammoxidation to acrylonitrile. *Journal of Catálisis*, 241, 255-267.
- Chadwick, D y otros (2003). Methane conversión over Nb-doped ceria. *Catalysis Today*, 78, 433-438.
- Geantet, C. y otros (2003). Hydrotreating properties of mixed $Nb_xMo_{1-x}S_2$ alumina supported catalysts. *Catalysis Today*, 78, 499-505.
- Su, B.L. y otros (2003). Mono (V, Nb) or bimetallic (V-Ti, Nb-Ti) ions modified MCM-41 catalysts: synthesis, characterization and catalysis in oxidation of hydrocarbons (aromatics and alcohols). *Catalysis Today*, 78, 477-485.
- Trigueiro, F.E. y otros (2006). Effect of niobium addition to Co/g-Al₂O₃ catalyst on methane combustion. *Catalysis Today*, 118, 425-432.
- Zhang, T. (2006) y otros (2003). Catalytic decomposition of hydrazine on iron nitride catalysts. *Catalysis Communications*, 7, 187-191.

properties of niobium and gallium oxide systems supported on MCM-41 type materials. *Applied Catalysis: General*, 325, 328–335.

Ziolek, M. y otros (2003). Niobium-containing catalysts- the state of the art. *Catalysis Today*, 78, 47-64.

Otros artículos

Aleksanyan, A.G. (2001). *I.J.Hydrogen Energy* 26, p.42.

Brayner, R. y otros (2000). *Catálisis Today* 57, p.219.

OYAMA S. (1996) *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*; Blackie and professional, London.

Kim, H.S.(1999). *J.Solid State Chem.*142, p.100.

Li, P.G. (2007). *J.Alloys and Compounds* 430, p.237.

Rodríguez, P. (2004). *Catalysis Communications* 5, p.79.

Yang, D.G. (2000). *J.Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 106, p.153.

Ziolek, M. (1999). *Chem.Rev.*99, p.3603.

APÉNDICES

APÉNDICE A. Heteroátomos y Aromáticos presentes en el petróleo y Reacciones de Hidrodesulfuración de tiofeno.

- A.1. Compuestos Heteroatómicos y Aromáticos del petróleo.
- A.2. Mecanismo de reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno.

APÉNDICE B. Información del Complejo Amoniacal de Niobio Oxalato.

- B.1. Planilla de información del proveedor de la sal.
- B.2. Análisis de Infrarrojo realizado a la sal.

APÉNDICE C. Planillas de la Base de datos de DRX, PCPD.

- C.1. Gráficos de la base de datos de Difracción de Rayos X, PCPD

APÉNDICE D. Cálculos tipos en la determinación del Balance de Masa.

- D.1. Balance de Masa y cálculos tipos pertinentes.


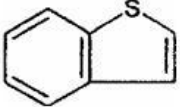
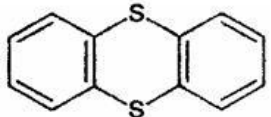
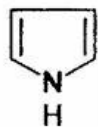
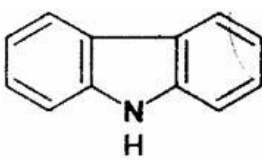
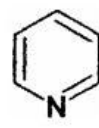
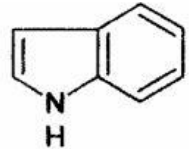
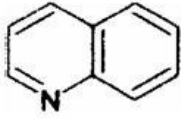

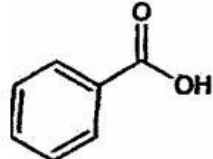
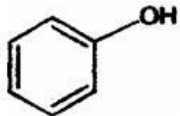

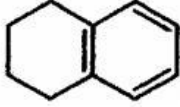
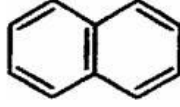
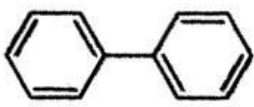
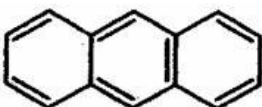
APÉNDICE E. Documentos referentes a la aprobación del T.E.G.

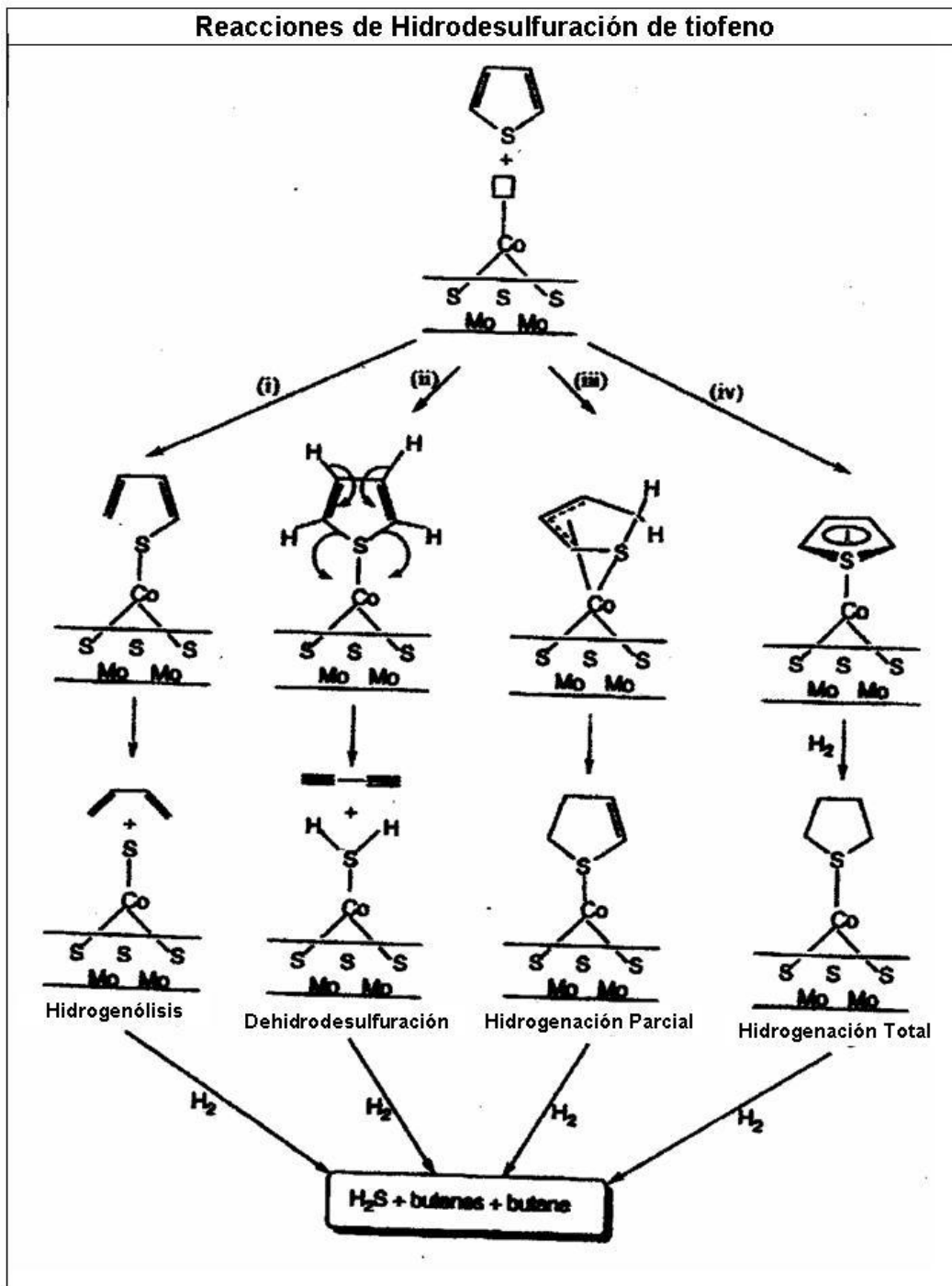
- E.1. Anteproyecto.
- E.2. Carta de Aprobación del anteproyecto.

APÉNDICE F. Presentación empleada en los seminarios.

- F.1. Presentación Empleada en el primer seminario (T.E.G. I).
- F.2. Presentación Empleada en el segundo seminario (T.E.G. II).

Heteroatómicos y Aromáticos del petróleo

Compuestos Sulfurados		
Tioles, sulfuro y disulfuro	R-SH; R-S-R'; R-S-S-R'	
Tiofeno	Benziltiofeno	Dibenziltiofeno
		
Compuestos Nitrogenados		
Pirrol	Carbazol	Piridina
		
Indole	Quinolina	
		
Compuestos Oxigenados		
Furano	Ácido Carboxílico	Fenol
		
Compuestos Aromáticos		
Benceno	Tetralina	Naftaleno
		
Bifenilo	Antraceno	
		



ANO AMMONIUM NIOBIUM OXALATE



INTRODUCTION

Ammonium Niobium Oxalate (ANO) is a crystalline, white and water-soluble compound. It is stable in air, of easily handling and that does not require special storing conditions to prevent hydrolysis.

SOLUBILITY

The water solubility of ammonium niobium oxalate increases with temperature (Figure 02), rising significantly to more than 160 g Nb/l water at around 70°C. The solubility of this complex can be slightly increased with the addition of oxalic acid to the solution. However, the solubility decreases dramatically with the oxalic acid concentration above 0.2 M (Figure 03).

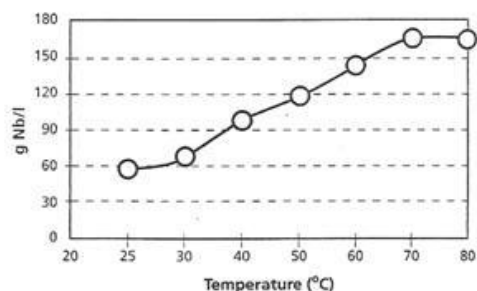


Figure 02: Solubility of ammonium niobium oxalate in water as a function of temperature.

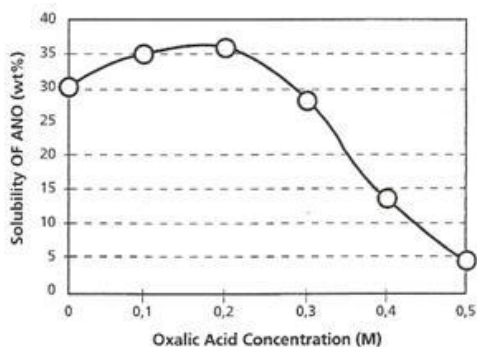


Figure 03: Solubility of ammonium niobium oxalate as a function of the concentration of oxalic acid.

SOLUTION CHEMISTRY

Raman spectroscopy provides evidence that when ammonium niobium oxalate is dissolved in water, stable ionic species of niobium oxide, containing one, two or three oxalate groups are formed^{1,3}. The chemical equilibrium among these ionic species depends essentially on the pH of the solution. Raman spectra of ammonium niobium oxalate aqueous solution as a function of the pH are shown in Figure 04. Raman bands at ~940–913 cm⁻¹ are characteristics of the terminal Nb=O stretching modes with 3 or 2 oxalate groups coordinated to the Nb atom, respectively². The Raman Bands at ~580–560 cm⁻¹ are characteristics of the stretching mode of Nb-O-C bridging bonds⁴. The stretching modes of Nb-OH₂ appear in the 320–280 cm⁻¹ region⁴. The Raman band at ~480 cm⁻¹ is due to the reflection of the capillary glass tube. Hydrated Nb₂O₅, possessing a Raman band at ~662 cm⁻¹, is present at pH of 5.0, which it is associated to the polymerization of niobium oxalate species⁴.

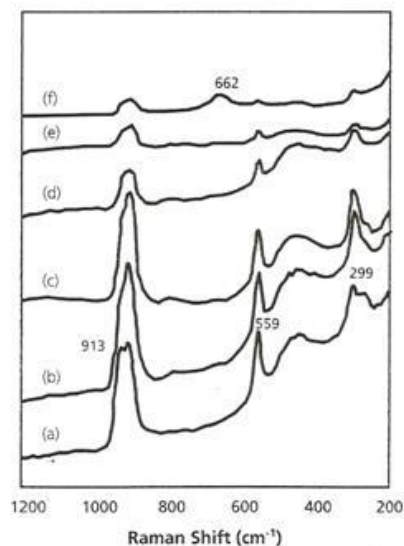


Figure 04: Raman spectra of ammonium niobium oxalate in aqueous solutions (300 g/l) as a function of the pH of solution. (a) pH 0.2; (b) pH 1.0; (c) pH 2.0; (d) pH 3.0; (e) pH 4.0 and (f) pH 5.0.

STRUCTURE

The crystal structure of ammonium niobium oxalate was determined from X-ray diffraction data. The molecular structure is basically $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ where the Nb atom is coordinated to two bidentate oxalate groups. Two water molecules and one oxygen atom, forming a pentagonal bipyramid with a Nb=O terminal double bond. The ammonium group is surrounded by seven oxygen atoms in an irregular arrangement. Six of them belong to the oxalate group, and one to the niobyl group⁶. (Figure 05).

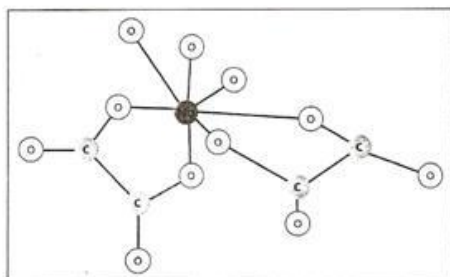


Figure 05: Perspective view of ammonium niobium oxalate with NH_4^+ wherein niobium is sevenfold coordinated by oxygen.

APPLICATION

Ammonium Niobium Oxalate can be used as a precursor in the preparation of niobium-containing catalysts.

Some examples of its application:

Reactant	Product	Catalyst	Yield	Ref.
Propane + $\text{NH}_3 + \text{O}_2$	Acrylonitrile	$\text{MoV}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{Te}_{0.2}\text{Ox}$	62 (C), 63 (S)	7
Alkanolamine	Triethylenetetramine	$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	65 (C), 91 (S)	8
$\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$	$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{FeOx}$	100 (C)	9

(C): Conversion (mol%)

(S): Selectivity (mol%)

HANDLING

The handling of Ammonium Niobium Oxalate is described in the specific MSDS for the product. The material does not require any special care, nevertheless, it should be kept in the appropriate container (glass or plastic), tightly closed. Keep in a dry and cool place.

FURTHER INFORMATION

CBMM – Companhia Brasileira
de Metalurgia e Mineração
Córrego da Mata s/n
CEP 38183-970, Araxá – MG Brazil

Antônio Telhado Pereira

Tel: 55 11 3371 9260 / telhado@cbmm.com.br

REFERENCES

- 1- I. E. Wachs et al., J. Raman Spect. 22 (1991) 83.
- 2- M. Miller and J. Dhand, Bull. Soc. Chim. Fr., (1971) 2843.
- 3- C. Djordjevic et al., J. Less-Common Met., 2 (1966) 342.
- 4- I. E. Wachs et al., Chem. Mater., 3 (1991) 100.
- 5- X-ray diffraction data from JCPDS – International Centre for Diffraction Data, file 83-1993 (2000).
- 6- G. Svensson et al., Acta Chemica Scandinavica, 47 (1993) 1038.
- 7- T. Ushikubo, Cat. Today, 57 (2000) 331.
- 8- K. Tanabe et al., Applied Catalysis, 133 (1995) 191.
- 9- S. Okazaki et al., Chem. Lett., (1985) 45.



HEADQUARTERS

Araxá, MG – Brazil
Phone: 55 (34) 3669-3000 / Fax: 55 (34) 3669-3100
www.cbmm.com.br

BRANCH OFFICES

CBMM São Paulo
Phone: 55 (11) 3371-9222 / Fax: 55 (11) 3845-2090

CBMM Belo Horizonte

Phone: 55 (31) 3226-2120 / Fax: 55 (31) 3273-5853

EUROPE

Niobium Products Company GmbH
Düsseldorf – Germany
Phone: 49 (211) 138010 / Fax: 49 (211) 329176
www.niobium.de

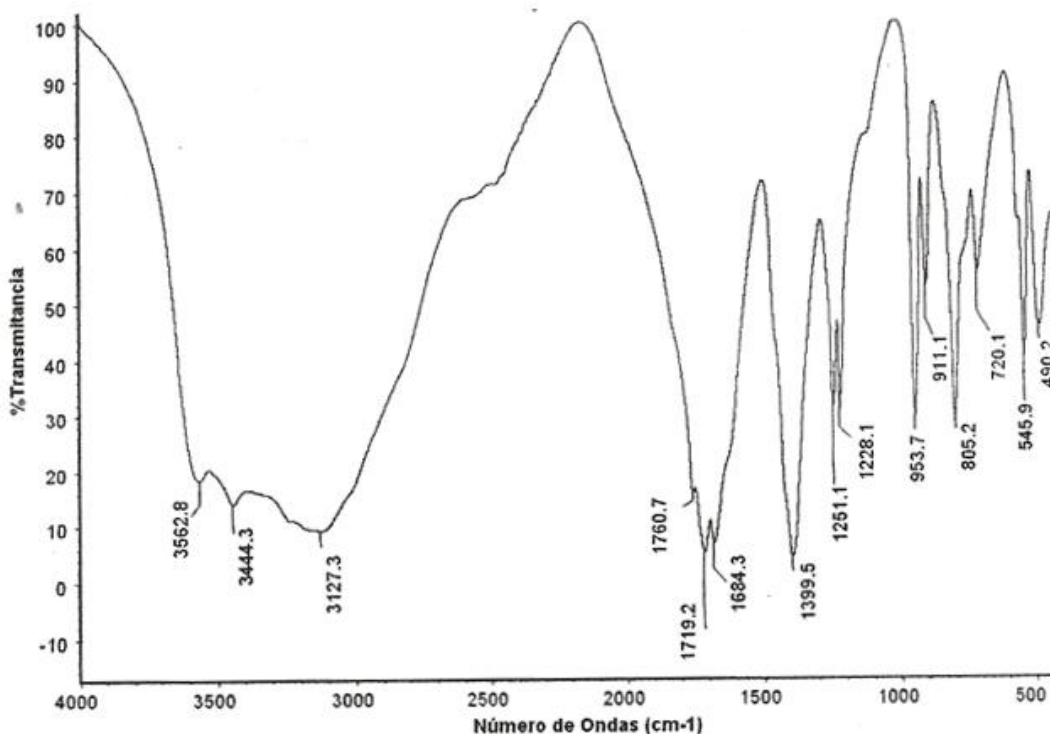
NORTH AMERICA

Reference Metals Company Inc.
Pittsburg, PA – USA
Phone: 1 (412) 221-7008 / Fax: 1 (412) 221-7355
www.referencemetals.com

ASIA

CBMM Asia Co., Ltd.
Tokyo – Japan
Phone: 81 (3) 3560-3441 / Fax: 81 (3) 3560-3414

lizado a la sal de niobio.



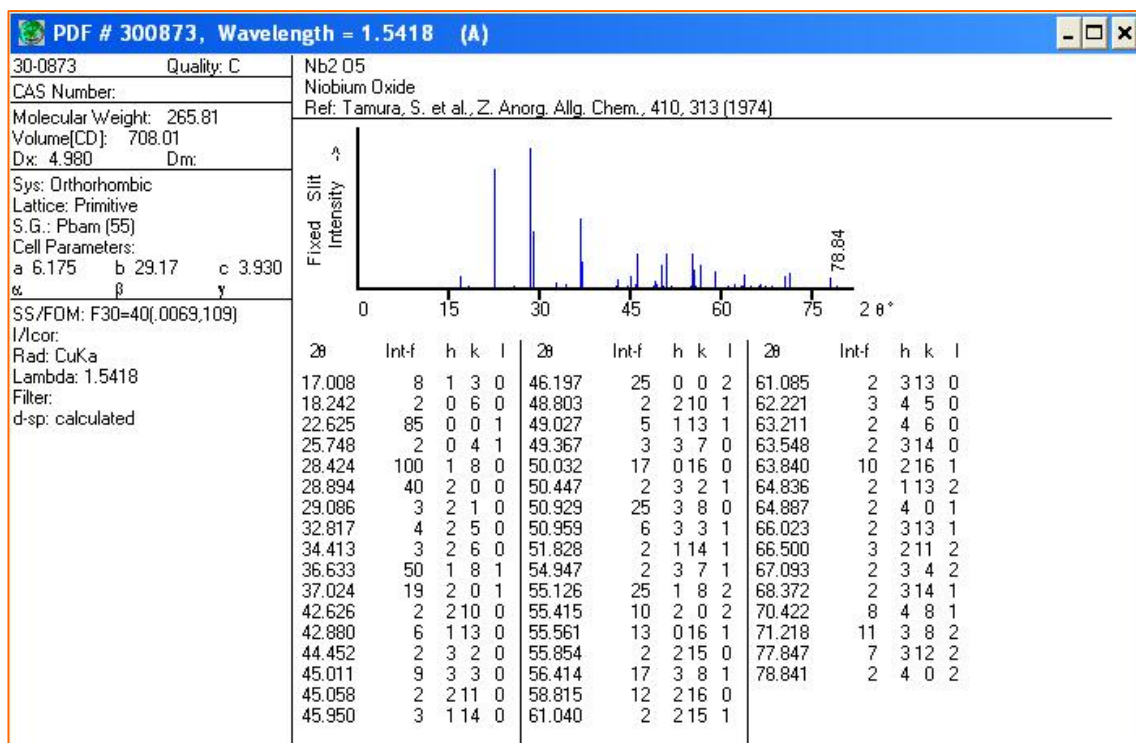
En el espectro IR se puede apreciar un gran pico ubicado a longitud de onda entre 3563 y 3127 cm^{-1} , debido al grupo OH^- presente en las diversas moléculas de agua de la fase hidratada del compuesto, ubicándose adicionalmente la señal correspondiente al grupo amino (al igual que en la banda 1399 cm^{-1}); mientras que a longitudes cercanas a 1760 y 1712 cm^{-1} se ubica el agua estructural de la molécula.

A 1684 cm^{-1} se observa la banda correspondiente a la hibridación del grupo oxalato ($\text{C}=\text{O}$). mientras que el restante de picos se le atribuye al hecho de la presencia de los óxidos del metal correspondiente a enlaces O-Nb.

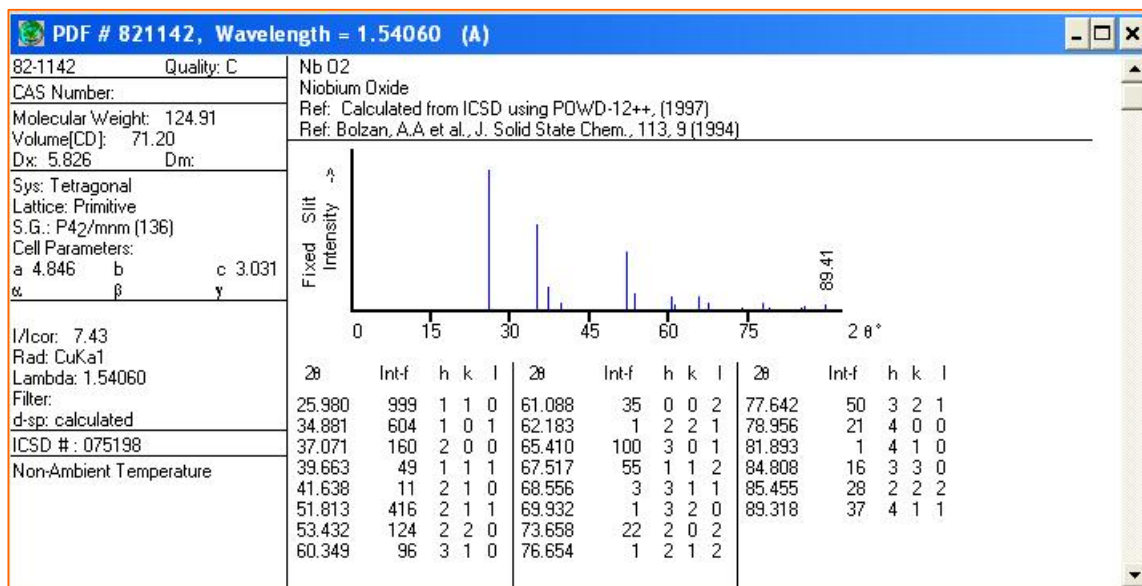
NOTA: Gráfico sacado de: García E, et .al. (2008), pág. 72.

base de datos de Difracción de Rayos X, PCPD

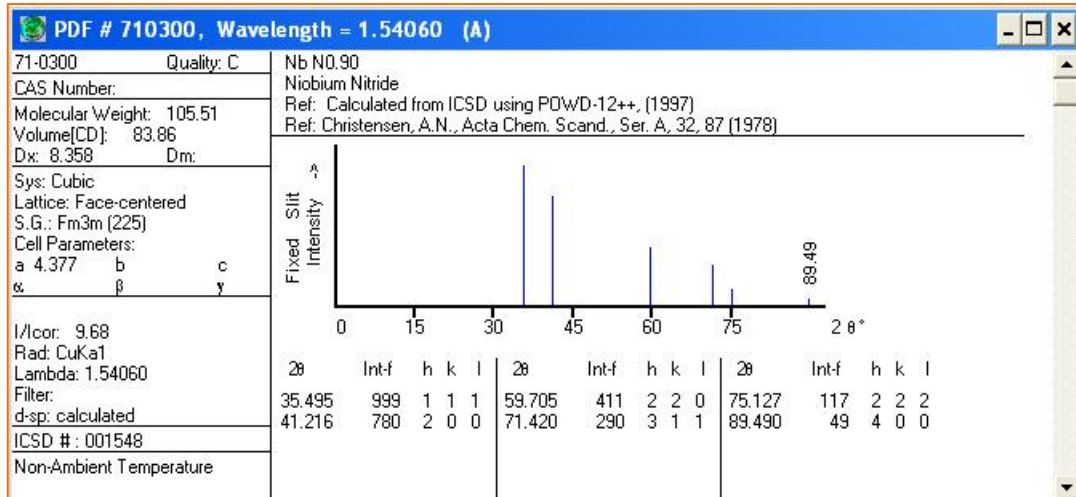
PCPD 30-0873: Óxido de Niobio (V), Nb₂O₅ en su fase Ortorrónica (1974)



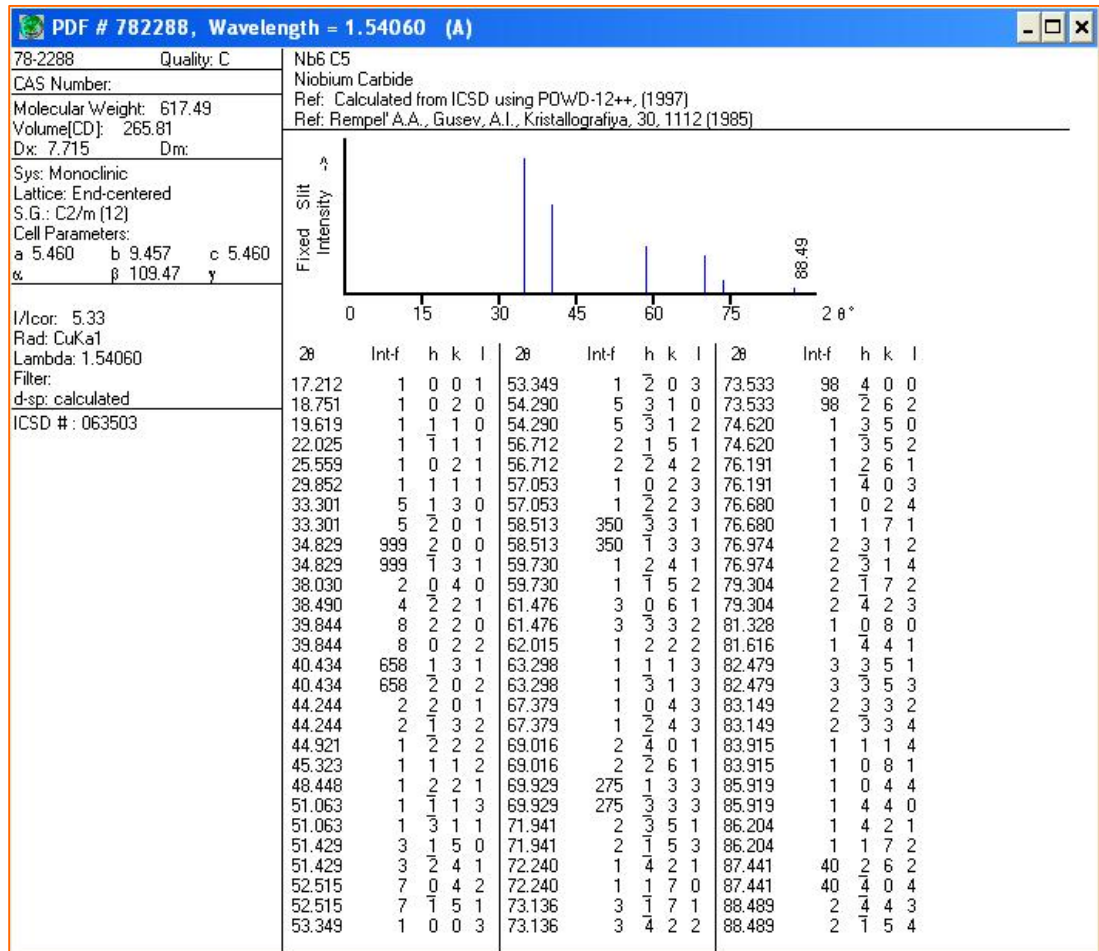
PCPD 82-1142: Óxido de Niobio (IV), NbO₂ en su fase Tetragonal (1994)



PCPD 71-0300: Nitruro de Niobio, NbN en su fase Cúbica (1978)



PCPD 78-2288: Carburo de Niobio, Nb₆C₅ en su fase Monocíclica (1985)



Mediante la caracterización realizada por Análisis Químico Elemental, se obtienen la composición másica porcentual de carbono y nitrógeno, para cada muestra. A dichos valores se les realizó una serie de cálculos (en base a ciertas suposiciones) para determinar la composición perteneciente al niobio y al oxígeno; así como la determinación porcentual de cada compuesto presente en dicha muestra.

Ejemplo: El Análisis Elemental de cierta muestra arrojó que tenía 11,00% de nitrógeno y 1,00% de carbono.

En primer lugar se asume que todo el nitrógeno en la muestra está asociado al compuesto NbN (nitruro más simple), por lo que el niobio asociado a dicho compuesto viene dado por:

$$\%Nb_{NbN} = \%N_{NbN} \times PM_{Nb} / PM_{NbN} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 3)$$

Donde:

$\%X_Y$: Porcentaje del compuesto X presente en la molécula Y (porcentual).

PM_X : Peso atómico del compuesto X (g/mol).

Evaluando: $\%Nb_{NbN} = 11 \times (93/14) = 73,07\%$ de Nb asociado al NbN, es decir 84,07% de NbN (Suma de los porcentaje de niobio y nitrógeno referente a dicho compuesto).

De forma análoga ocurre para el porcentaje de carbono asociándolo a la formación de NbC (carburo más sencillo), teniendo:

$$\%Nb_{NbC} = 1 \times (93/12) = 7,75\% \text{ de Nb y } 8,75\% \text{ de NbC.}$$

De haber porcentaje de azufre conocido se realiza el mismo procedimiento.

esto solo hay carburo, nitruro, sulfuro y óxidos; y siendo calculadas anteriormente las cantidades de los primeros 3, se determina la cantidad de óxido, siendo esta el complemento para llegar al 100%, por lo que se tiene:

$$\%Nb_xO_y = 100\% - \%NbN - \%NbC - \%NbS \quad (\text{Ecuación N}^\circ 4)$$

Al evaluar se tendría: $\% Nb_xO_y = 100 - 8,75 - 84,07 - 0,00 = 7,18\%$

Si se conoce la naturaleza del óxido (mediante DRX) se puede determinar la fracción porcentual tanto del oxígeno como del niobio, teniendo como resultado final del porcentaje de niobio, a la suma de todas las fracciones de niobio presentes en los diversos compuestos de la muestra (niobio asociado al carburo, al nitruro y al sulfuro).



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Nro.

Reservado para la Comisión

PROYECTO DE TRABAJO

ESPECIAL DE GRADO

I.- A ser llenado por el(los) interesado(s)

Título: "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO PARA SER EMPLEADOS EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL TIOFENO"	
Área: CATÁLISIS HETEROGÉNEA	Palabras Clave: CATÁLISIS HETEROGÉNEA, CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO, HIDROTRATAMIENTO (HDS, HDN)
Nivel (de grado, Especialidad, Maestría, Doctorado) INGENIERÍA QUÍMICA	
Lugar de ejecución y teléfono LAB. DE INVESTIGACIONES DEL DPTO. DE QUÍMICA APLICADA, FACULTAD DE INGENIERÍA (UCV) LAB. DE SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES DEL CENTRO DE QUÍMICA (IVIC)	
Tutor: MSc. CAROLINA PFAFF	Estudiante: Br. DOUGLAS GONZÁLEZ
Teléfono Tutor: (0412)2130989	Teléfono Estudiante: (0416)4016520

II.- Jurado propuesto.

PRINCIPALES	SUPLENTE
CAROLINA PFAFF	El(los) Tutor(es) no tienen suplente(s)
ALIDA CHIRINOS	LUIS GARCÍA
LEONARDO OROPEZA	HUMBERTO KUM

III.- Compromiso de responsabilidad.

La entrega de este proyecto significa que el(los) Tutor(es) conocen el alcance de la responsabilidad que adquieren ante el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, y que están concientes que de ello depende la graduación de los estudiantes involucrados.

_____ Lugar y fecha _____ Firma del(de los) Tutor(es)

IV.- Reservado para la Comisión de Investigación

Fecha recepción C.I. __/__/__	Fecha aprobación C. I.: __/__/__	Fecha aprobación C. E.: __/__/__
----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------

1.- Identificación del Proyecto

Título: "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO PARA SER EMPLEADOS EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL TIOFENO"

Área: CATÁLISIS HETEROGENEA

2.- Planteamiento del Problema

En la actualidad existen procesos químicos industriales de gran interés, pero muchos de ellos involucran reacciones químicas donde alcanzar el equilibrio o las condiciones finales de interés requieren de cierto tiempo el cual no se dispone, es por ello que surge la aplicación de los catalizadores, compuestos cuyo fin es el de disminuir ese tiempo requerido y/o mejorar las condiciones de Presión, Volumen y Temperatura (PVT) de la misma, aumentando la velocidad en que se lleva a cabo la reacción sin afectar la termodinámica de la misma. Dichos catalizadores pueden ser de diversas formas y estructuras, siendo algunos de ellos los carburos y nitruros de metales de transición como el niobio (Nb), aplicados en diversos procesos tales como Síntesis de amoníaco, Hidrogenación de Olefinas, Metanación y procesos de Hidrotratamiento, este último con el fin de reducir el contenido de ciertos elementos que envenenan las corrientes de refinerías como lo son el flúor, el bromo y principalmente el azufre (S) y el nitrógeno (N), es por ello que se desea: Sintetizar y Caracterizar carburos y nitruros de niobio utilizando como precursor un complejo amoniacal de niobio $((\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ por el método de Reducción a Temperatura Programada (TPR) para ser aplicados en la reacción de Hidrodesulfuración del tiofeno.

3.- Objetivo(s)

3.1.- Objetivo General

➤ Sintetizar carburos y nitruros de niobio (Nb_xC_y , Nb_xN_y) a partir de una sal específica de niobio $((\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ y diversos gases de reacción por el método de Reducción a Temperatura Programada (TPR) para ser aplicados en la Hidrodesulfuración del tiofeno.

3.2.- Objetivos Específicos

- Sintetizar carburos y nitruros de niobio a partir de hidrógeno con metano o propano y gas natural para los carburos, y amoníaco para los nitruros, mediante la técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR).
- Caracterizar los sólidos obtenidos mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Químico, Área Superficial, Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Microscopía Electrónica.
- Estudiar el comportamiento catalítico de los carburos y nitruros de niobio en la reacción de Hidrodesulfuración del tiofeno a presión atmosférica.

4.- Viabilidad Técnica y Económica del Proyecto

Para la realización de este Trabajo Especial de Grado se cuenta con la infraestructura, materiales, reactivos y servicios de los Laboratorios de Investigaciones del Dpto. de Química Aplicada del Ciclo Básico de la Facultad de Ingeniería y del Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela (UCV), y del Laboratorio de Síntesis de Nuevos Materiales del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

La realización de esta investigación se regirá bajo el siguiente procedimiento:

- Se sintetizarán carburos y nitruros de niobio a partir de una sal amoniacal de niobio, donde los carburos se sintetizarán a partir de hidrógeno con metano o butano y gas natural, mientras que los nitruros se realizarán a partir de amoníaco líquido; para ambos casos empleándose la técnica de Reducción a Temperatura Programada.
- Se estudiarán diversos factores como lo son la temperatura de reacción, el tiempo en que se lleva a cabo la reacción por el método de Reducción a Temperatura Programada (TPR) y la velocidad espacial.
- Se caracterizarán los sólidos obtenidos mediante técnicas analíticas como la Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Químico, Área Superficial, Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Microscopía Electrónica; para determinar las características fisicoquímicas de los catalizadores estudiados.
- Se estudiará el comportamiento catalítico de sólidos preparados mediante la reacción de Hidrodesulfuración del tiofeno a presión atmosférica.

6.- Delimitación del Marco Teórico

La catálisis estudia la aplicación de compuestos químicos, denominados catalizadores, en los diversos procesos que involucran una reacción química con el fin de disminuir el tiempo en que se realiza dicha reacción, aumentando la velocidad, sin variar la termodinámica de la misma; ya que estos disminuyen la energía necesaria para que se de a cabo una reacción química (energía de activación), aumentando además su conversión y selectividad, sin consumirse durante el proceso.

Actualmente existen diversos tipos de catalizadores; unos pueden ser más cristalinos que otros, con mayor o menor área específica o amorfos, pero de forma general están constituidos principalmente por una fase activa, donde se lleva a cabo la reacción química y un soporte cuyo fin primordial es el de conferirle volumen al catalizador. En algunos casos los catalizadores cuentan solamente con la fase activa, siendo estos denominados catalizadores másicos.

En las últimas décadas ha incrementado el interés en estudiar los efectos que originan el uso de metales de transición como catalizadores, y en especial aquellos correspondientes a los grupos IV y V de la Tabla periódica y en especial los sólidos obtenidos por la adición de átomos como el carbono (C), el oxígeno (O), el azufre (S) y el nitrógeno (N) a las estructuras cristalinas de los metales dando lugar a compuestos con propiedades fisicoquímicas únicas y de gran valor en la catálisis heterogénea [1,2]. Al añadir estos átomos al niobio se puede obtener compuestos como carburos de niobio (Nb_xC_y), nitruros de niobio (Nb_xN_y), oxinitruros de niobio ($Nb_xO_zN_y$), sulfuros de niobio (Nb_xS_y), entre otros.

La adición del nitrógeno al niobio da como resultado los nitruros de niobio, obtenidos de forma general por la nitración de los óxidos de niobio, entre los cuales tenemos: Nb_2N -fase Hexagonal, Nb_4N_3 -fase Tetragonal, NbN -fase Cúbica [1,3], Nb_5N_2 , Nb_3N_2 donde estos últimos son productos de la interacción directa del gas nitrógeno y el niobio vaporizado a una temperatura de 300K [1,4]. Otros compuestos a base de niobio y nitrógeno son los oxinitruros de niobio, soportados sobre alúmina, sintetizados y estudiados por Brayner [2], para su uso en la Deshidrogenación de ciclohexano preparados por el método de deposición química [1,5].

clase de compuestos catalíticos sintetizados por diversas vías, incluyendo la interacción directa del niobio atomizado y el carbono a altas temperaturas o a través de sus diferentes óxidos con una mezcla Metano/Hidrógeno [1,6] u algún otro Gas que contenga carbono (C_2, C_3, C_4 , Gas Natural, etc). Algunos carburos de niobio obtenidos experimentalmente son Nb_2C, NbC, Nb_4C_3 , [1,7] entre otros donde la relación Nb/C varía entre 0,7 y 0,99.

De forma general entre las técnicas de preparación utilizadas para producir carburos y nitruros de un metal de transición se mencionan, el contacto directo del metal atomizado con carbono para los carburos o nitrógeno para formar los nitruros; y a partir de los óxidos de los metales de transición. No obstante no son los únicos métodos, ya que también pueden ser preparados a partir de sales específicas que contengan el metal como lo es el caso de Betancourt [9] y su equipo de trabajo que lograron formar carburos y nitruros de vanadio a partir de una sal (Metavanadato de amonio); o bien sea variando el gas de síntesis como el caso de P.G.Li [10] que partió del C_3N_4 , obtenido por la reacción dada entre el $C_3N_3Cl_3$ y el Li_3N .

Estos carburos y nitruros presentan una gran variedad de aplicaciones en diversas áreas en donde la de mayor importancia es en los procesos de Hidrotratamiento, debido a que surge la necesidad de eliminar los heteroátomos (N, S) y Metales de compuestos asociados al petróleo, ya que en ciertas reacciones, se originan compuestos como los óxidos de nitrógeno y azufre que son altamente volátiles y tóxicos. En el caso del azufre se habla de la Hidrodesulfuración (HDS), donde los carburos y nitruros juegan un papel importante como es el caso de los oxinitruros de niobio en la conversión del tiofeno[1,7]; mientras que en el caso del nitrógeno se habla de la Hidrodesnitrificación (HDN).

7.- Bibliografía

- [1] M.Ziolek, *Catalysis Today* 78 (2003) 47.
- [2] R.Brayner, J.A.J.Rodrigues, G.M.Cruz, *Catalysis Today* 57 (2000) 219.
- [3] A.G.Aleksanyan, S.K.Dolukhanyan, I.J.Hydrogen Energy 26 (2001) 42.
- [4] D.S.Yang, P.A.Hackett, *J.Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 106 (2000) 153.
- [5] R.Brayner, G.Djéga-Mariadassou, G.M.Cruz, J.Rodrigues, *Catalysis Today* 57 (2000) 225.
- [6] H.S.Kim, G.Bugli, G.Djéga-Mariadassou, *J.Solid State Chem.*142 (1999) 100.
- [7] I.Nowak, M.Ziolek, *Chem.Rev.*99 (1999) 3603.
- [8] S.Witkowski, M.Ruszek, C.Sayag, J.Pielaszek, G.Djéga-Mariadassou, *Applied Catalysis A: General* 307 (2006) 205.
- [9] P.Rodríguez, J.L.Brito, A.Albornoz, M.Labadí, C.Pfaff, S.Marrero, D.Moronta, P.Betancourt, *Catalysis Communications* 5 (2004) 79.
- [10] P.G.Li, M.Lei, Z.B.Sun, L.Z.Cao, Y.F.Guo, X.Guo, *J.Alloys and Compounds* 430 (2007) 237.

bación del T.E.G.



Facultad de Ingeniería
Universidad Central de Venezuela

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química
Comisión de Investigación



Escuela de Ingeniería Química
Departamento de Diseño y
Control de Procesos

Proyecto Nro.:

37-III-2007

Constancia de aprobación de Proyecto.

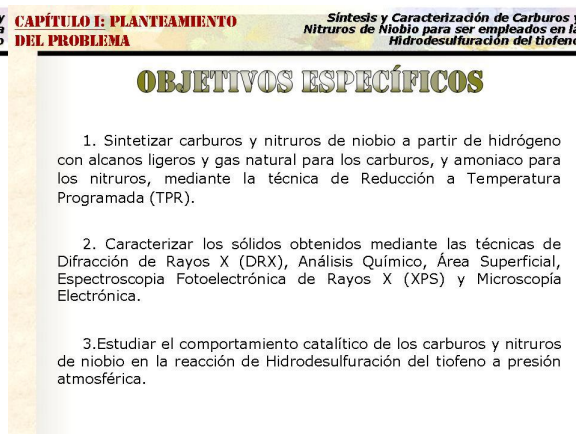
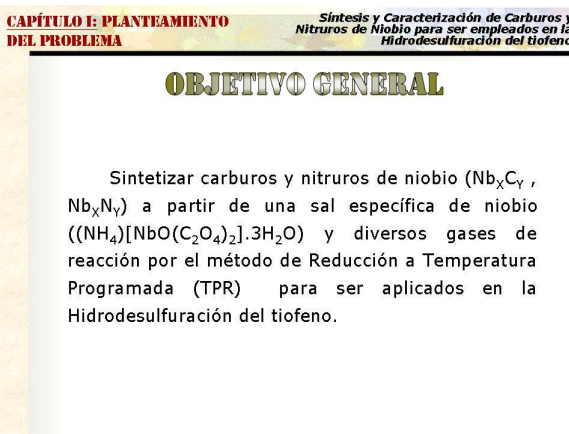
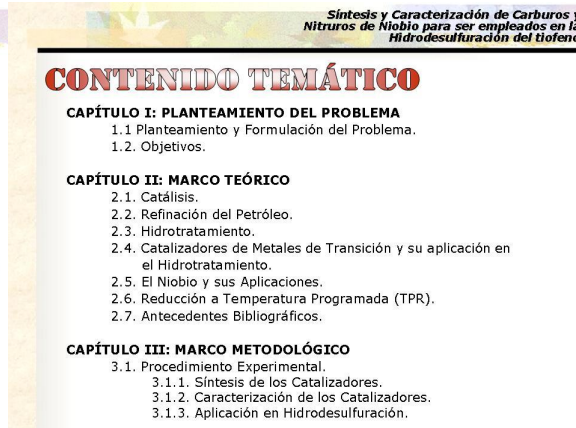
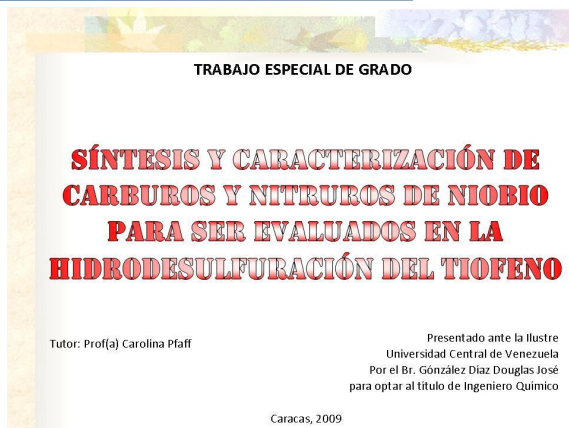
Por la presente se le(s) comunica que el Consejo de Escuela en su Sesión de fecha 04-06-08, aprobó el Proyecto de Investigación que se detalla a continuación:

Título: "Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del Tiofeno."		
Area: Catálisis Heterogénea.		
Nivel (de grado, Especialidad, Maestría, Doctorado) Ingeniería Química		
Lugar de ejecución y teléfono Lab. De Investigaciones del Dpto. de Química Aplicada, Facultad de Ingeniería (UCV) Lab. De Síntesis de nuevos materiales del Centro de Química (IVIC).		
Tutor(es) Profa. Carolina Pfaff	Estudiante(s): Br. Douglas González	
JURADOS		
#	Principales	Suplentes
1	Profa. Carolina Pfaff	El (los) Tutor (es) no tienen suplente (s)
2	Profa. Alida Chirinos	Prof. Luis García
3	Prof. Leonardo Oropeza	Prof. Humberto Kum

Dada en la Ciudad de Caracas a los 12 días de junio del año dos mil ocho, para los fines administrativos pertinentes.


 José Papa
 Coordinador de la Comisión de Investigación

Con Copia a: Tesista(s), Tutor(es), Jurados y Jefes del Dpto. de Diseño y Control de Procesos



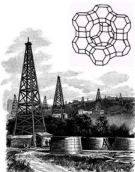
Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO



CATÁLISIS

Los catalizadores son compuestos químicos que alteran la cinética de las reacciones químicas (bien sea para acelerarlas o retardarlas), sin afectar la termodinámica de las mismas.

Otro factor de importancia es la selectividad de dichos compuestos a favorecer reacciones que produzcan compuestos de interés.



CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CATÁLISIS

CLASIFICACIÓN

- Catálisis Enzimática:** El ente catalítico son **enzimas** u **organismos bioquímicos** (proteínas, aminoácidos, etc.). Operan en soluciones coloidales e involucran reacciones bioquímicas.
- Catálisis Homogénea:** La **fase del catalizador es la misma que la de los reactivos**. Generalmente son fluidos (líquidos y/o gases). Intervienen en el 20% de las reacciones catalíticas comerciales.

CATÁLISIS

CLASIFICACIÓN

- Catálisis Heterogénea:** Es la de mayor interés, ya que abarca al restante 80% de las reacciones catalíticas comerciales y corresponde a aquellos sistemas donde la **fase del catalizador** (sólido), **difiere a la de los reactivos y productos** (líquido y/o gas):

Facilita su **separación**.

- Disposición en **banco de lecho** fijo o fluidizado.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

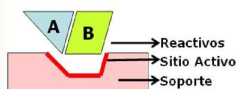
Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CATÁLISIS

ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES



Sitio Activo: Es la que le confiere **Actividad** al catalizador.

Soporte: Es la que le confiere **Volumen** al catalizador. Estos pueden ser:

-Carbón: Fácil de obtener. Uso como adsorbentes (oxidan fácilmente).

-Sílica: SiO_2 . No cristalinos

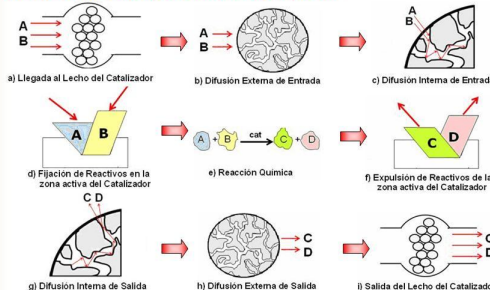
-Alúminas: Al_2O_3 . Cristalinos.

-Zeolitas: Combinación de los dos anteriores. Minerales o Sintéticos. Usados en Intercambio iónico (ácidos).



CATÁLISIS

FUNCIONAMIENTO DE UN CATALIZADOR



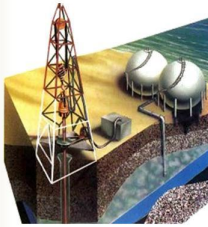
Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

terización de Carburos y para ser empleados en la desulfuración del tiemo

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiemo

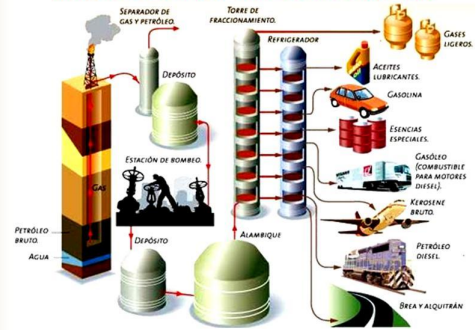
REFINACIÓN DEL PETRÓLEO



El Petróleo es una mezcla de compuestos orgánicos denominados **HIDROCARBUROS**. Presentando Sales y Agua, en forma de Emulsión.

Es producto de miles de año de **descomposición y transformación** a altas presiones, localizada en yacimientos a cientos de metros de profundidad.

REFINACIÓN DEL PETRÓLEO



CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiemo

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiemo

REFINACIÓN DEL PETRÓLEO

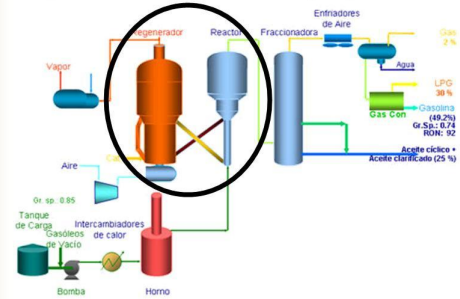
USO DE LOS CATALIZADORES

Dentro de una planta de procesamiento del petróleo existen diversas unidades que requieren de un catalizador para poder llevar a cabo algunas reacciones de interés; dentro de esas unidades tenemos:

1. Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC).
2. Reformador Catalítico continuo (RCC).
3. Hidrodesulfuración (HDS).

REFINACIÓN DEL PETRÓLEO

CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC)



CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

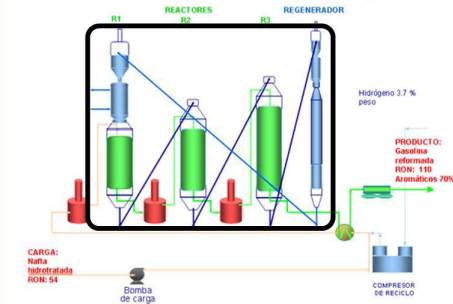
Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiemo

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiemo

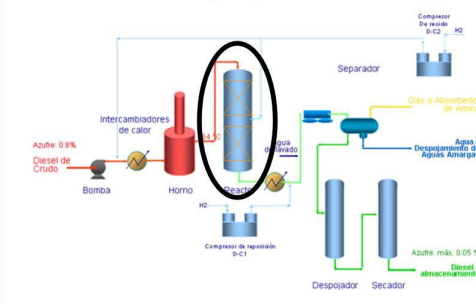
REFINACIÓN DEL PETRÓLEO

REFORMADOR CATALÍTICO CONTINUO (RCC):



REFINACIÓN DEL PETRÓLEO

HIDRODESULFURACIÓN (HDS):



Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

HIDROTRATAMIENTO

Remoción de Heteroátomos, tales como: azufre, nitrógeno, oxígeno, cloro, metales, entre otros; presentes en los derivados del petróleo (Diesel), por requerimientos ambientales.

El azufre y el nitrógeno al oxidarse (combustión) en un vehículo produce óxidos altamente contaminantes, ya que:

- Contribuyen con el efecto invernadero.
- Producen la lluvia ácida.
- Son tóxicos para los seres vivos (NO_x).



HIDROTRATAMIENTO

Por lo que muchas organizaciones nacionales e internacionales como la EPA, NIOSH (en Estados Unidos), ONU, etc., han tratado de regular las emanaciones de dichos contaminantes.

Tabla 2. Límites máximos de azufre (%p) para los países de la Comunidad Europea de acuerdo al EC-CEM.

TIPO DE COMBUSTIBLE	AÑO		
	1972	1996	2000
Gasolina	0,1	0,05	0,005
Diesel	0,3	0,05	0,01
Combustibles domésticos	0,3	0,2	-
Combustibles Pesados	4	1	0,25

Países como la Comunidad Europea, se ha fijado producir combustibles con niveles por debajo de los 10 ppm de azufre para el 2009.

En el caso de Colombia, se produce para el 2006, combustibles pesados con 2,5% de azufre y diesel con 0,8%.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

HIDROTRATAMIENTO

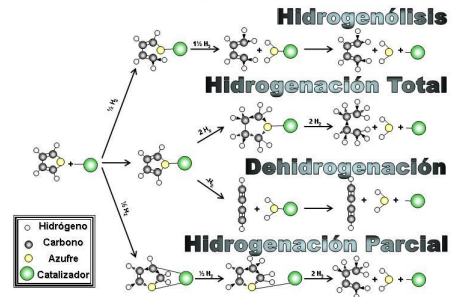
En VENEZUELA se fija en 15ppm para el período 2006-2012



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
Punto de Humo (mm)	21,0		
Punto de Congelación (°C)	< -60		

HIDROTRATAMIENTO

Reacciones de HDS del tiofeno:



CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CATALIZADORES DE METALES DE TRANSICIÓN EN HIDROTRATAMIENTO

1. Zeolitas
2. Catalizadores monometálicos (Mo, Ni, Co, Fe)
3. Sulfuros metálicos y bimetalicos.
4. La adición de nuevos metales, tales como Re, W, Ru, Os, etc
5. La aplicación de carburos metálicos.

EL NIOBIO Y SUS APLICACIONES

Símbolo: Nb Z: 41
Período: 5 PA: 92,9
Grupo: V Familia: B

Descubierto por Charles Hatchett en 1801 y presenta las siguientes características:

1. De color gris, brillante y maleable.
2. Resistente a casi todos los ácidos.
3. Compuestos Superconductores.
4. Compuestos ácidos usados en:
 - Síntesis de amoníaco,
 - Hidrogenación de Olefinas,
 - Metanación,
 - Hidrotratamiento, etc.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

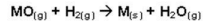
Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrosulfuración del tofeno

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrosulfuración del tofeno

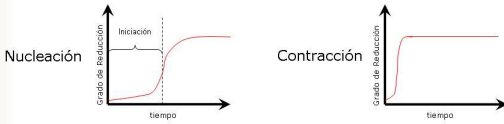
REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

Solo requiere que la especie a estudiar pueda ser reducida.



Para ello se tiene que cumplir que: $\Delta G = \Delta G^\circ + R.T.\log\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) < 0$

MODELOS



ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Sebatier (1920): Primer libro oficial sobre catálisis. Factor Químico.	Balandin y Taylor (1933): Factor Geométrico. "La actividad depende de la distancia entre partículas".	Dowden y Beek (1948): Propiedades electronegativas y clasifican los catalizadores según estas.
Kim (1999): Síntesis de NbC _x a partir de Nb atomizado y Carbono a altas temperaturas.	Nowak (1999): Síntesis de carburos de Niobio (C/Nb entre 0,7-1) y oxinitruros para HDS de tofeno.	Brayner (2000): Sintetiza oxinitruros para aplicarlos para Deshidrogenar ciclohexano por deposición química.
		Yang (2000): Síntesis de NbN _x a partir de nitrógeno y vapores de Nb.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrosulfuración del tofeno

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrosulfuración del tofeno

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Chadwick (2003): Efecto del Niobio en catalizadores de Cerio para la conversión de Metano.	Sui (2003): Modificación de MCM-41 con: Nb, V, Ti-V y Ti-Nb para oxidar aromáticos y alcoholes.	Geantet (2003): Síntesis de catalizadores Nb ₂ Mo ₂ S ₂ soportados en Al ₂ O ₃ para HDS.	Botella (2003): Uso de mezclas de óxidos de Mo, V y Nb para la oxidación selectiva de etano.
Cedeño (2003): Efecto del Nb en Mo/TiO ₂ para HDS de tofeno. Nb/MCM-41 variando tiempo de síntesis. 0-6%	Ueda (2003): Efectos del Nb y Ta en catalizadores de Pt y PtRu para la oxidación de CO en H ₂ SO ₄ . BET prop.NbO	Pallone (2003): Síntesis de NbC/Al ₂ O ₃ a partir de Nb ₂ O ₅ , Aluminio y Carbono.	Rodríguez (2004): Síntesis de VC a partir de metavanadato de amonio.

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

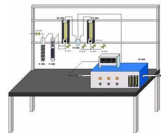
Zhang (2006): Efecto catalítico de M ₂ N ₃ en la descomposición de hidrazina.	Rob van Veer (2006): Publica un artículo sobre tecnologías innovadoras para sustituir la HDS (Shell).	Bañares (2006): Efecto del Nb en Sb-V/Al ₂ O ₃ para producir acrilonitrilo. 4%	Trigueiro (2006): Efecto del Nb en Co/Al ₂ O ₃ para la combustión de metano. -por ácido
Cavani (2006): Efecto del Nb en Cr/V/Sb/Nb para transformar propano en acrilonitrilo. +12%	Akiyama (2007): Catalizadores de Niobio para Hidrodefluoración (HDF). +20%	Ziolek (2007): Catalizadores Nb-Ga/MCM-41 a partir de un Complejo Amoniacal trioxalato de niobio (V).	Li (2007): Síntesis de TaC, WC NbC a partir de sus óxidos y C ₂ N ₂ obtenido de la reacción C ₂ N ₂ Cl ₂ y Li ₃ N

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrosulfuración del tofeno

CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrosulfuración del tofeno

CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO



SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

REACTIVOS

1. Complejo amoniacal de niobio ((NH₄)[NbO(C₂O₄)₂].3H₂O).
2. Carburos: alcano ligero (C_xH_{2x+2}), hidrógeno (H₂).
3. Nitruros: amoniaco (NH₃).
4. Pasivación: nitrógeno (N₂).

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

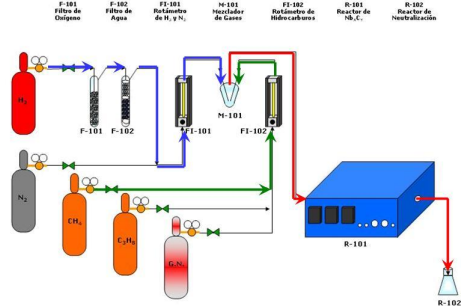
Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

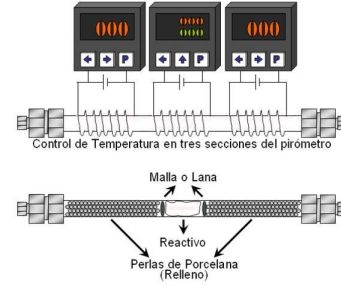
SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

EQUIPO



SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

EQUIPO



CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

PROCEDIMIENTO



CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Dentro de las técnicas analíticas a emplear, se tienen:

1. Análisis Químico.
2. Difracción de Rayos X (DRX).
3. Área Superficial (BET).
4. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser empleados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

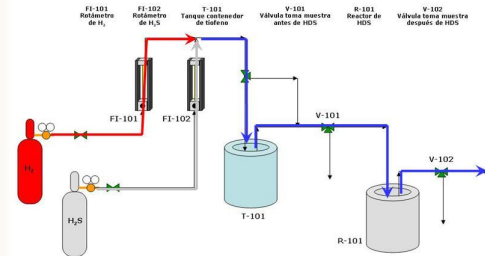
APLICACIÓN EN HIDRODESULFURACIÓN

REACTIVOS

1. Tiofeno.
2. Gases: hidrógeno (H_2), argón (Ar), sulfuro de hidrógeno (H_2S).

APLICACIÓN EN HIDRODESULFURACIÓN

EQUIPO



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS Y NITRUROS DE NIOBIO PARA SER EVALUADOS EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL TIOFENO

Tutor: Prof(a) Carolina Pfaff

Presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela Por el Br. González Díaz Douglas José para optar al título de Ingeniero Químico

Caracas, 2009

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CONTENIDO TEMÁTICO

CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

- 1.1 Planteamiento y Formulación del Problema.
- 1.2. Objetivos.

CAPÍTULO II y III: MARCO TEÓRICO y REFERENCIAL

- 3.1. Catálisis.
- 3.2. Refinación del Petróleo.
- 3.3. Hidrotratamiento.
- 3.4. Catalizadores de Metales de Transición y su aplicación en el Hidrotratamiento.
- 3.5. El Niobio y sus Aplicaciones.
- 3.6. Reducción a Temperatura Programada (RTP).

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CONTENIDO TEMÁTICO

CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO

- 4.1.1. Síntesis de los Catalizadores.
- 4.1.2. Caracterización de los Catalizadores.
- 4.1.3. Aplicación en Hidrodesulfuración.

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIONES

- 5.1.1. Síntesis de los Catalizadores.
- 5.1.2. Caracterización de los Catalizadores.
- 5.1.3. Aplicación en Hidrodesulfuración.

CONCLUSIONES

RECOMENDACIONES

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA



Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA



```

graph TD
    A[Petróleo y sus derivados] -- Involucran --> B[Altos niveles de contaminación]
    C[Procesos Químicos Industriales] -- donde --> D[Alcanzar el equilibrio requiere tiempo]
    B -- Surgen --> E[Los Catalizadores]
    D -- Surgen --> E
    E -- para --> F[Mejorar muchos de estos procesos]
    F -- En especial --> G[El Hidrotratamiento]
    G -- Con el fin de cubrir --> H[Las demandas ambientales]
    
```

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar carburos y nitruros de niobio (Nb_xC_y , Nb_xN_y) a partir de una sal específica de niobio $((NH_4)[NbO(C_2O_4)_2H_2O].3H_2O)$ y diversos gases de reacción por el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP) para ser evaluados en la Hidrodesulfuración del tiofeno.

terización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la lesulfuración del tiofeno

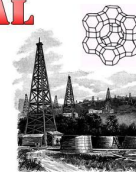
Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar carburos y nitruros de niobio a partir de hidrógeno con metano para los carburos, y amoníaco para los nitruros, mediante la técnica de Reacción a Temperatura Programada (RTP).
2. Caracterizar los sólidos obtenidos mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Químico, Área Superficial y Microscopía Electrónica.
3. Evaluar el comportamiento catalítico de los carburos y nitruros de niobio en la reacción de Hidrosulfuración del tiofeno.

CAPÍTULO II Y III:

MARCO TEÓRICO Y REFERENCIAL

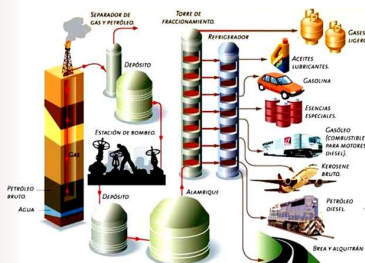


CAPÍTULO III: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

REFINACIÓN DEL PETRÓLEO

El Petróleo es una mezcla de **compuestos orgánicos**, sales y agua, en Emulsión, localizada en yacimientos a cientos de metros de profundidad.



Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)
Reformador Catalítico Continuo (RCC)
Hidrotratamiento (HYD)

CAPÍTULO III: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

HIDROTRATAMIENTO

Remoción de Heteroátomos, tales como: azufre, nitrógeno, oxígeno, cloro, metales, entre otros; presentes en los derivados del petróleo (Diesel), por **requerimientos ambientales**, ya que muchos de ellos:

- Contribuyen con el **efecto invernadero**.
- Producen la **lluvia ácida**.
- Son **tóxicos** para los seres vivos (NO_x).



Por lo que muchas organizaciones nacionales e internacionales como la EPA, NIOSH (en Estados Unidos), ONU, etc., han tratado de **regular las emanaciones** de dichos contaminantes.

En VENEZUELA se fija en **10 ppm** para el período 2006-2012

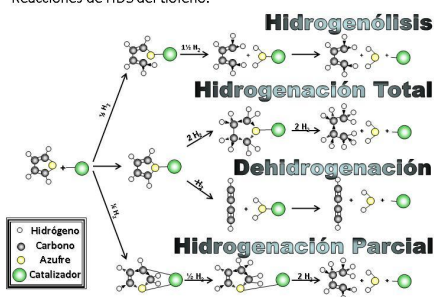


CAPÍTULO III: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

HIDROTRATAMIENTO

Reacciones de HDS del tiofeno:



CAPÍTULO III: MARCO TEÓRICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

CATALIZADORES DE METALES DE TRANSICIÓN EN HIDROTRATAMIENTO

1. Zeolitas.
2. Catalizadores monometálicos (Mo, Ni, Co, Fe).
3. Sulfuros monometálicos y bimetálicos.
4. La adición de nuevos metales, tales como Re, W, Ru, Os, etc.
5. La aplicación de carburos metálicos como los de **Niobio**.

EL NIOBIO Y SUS APLICACIONES

Símbolo: Nb Z: 41
Período: 5 PA: 92,9
Grupo: V Familia: B

Descubierto por **Charles Hatchett** en 1801 y presenta las siguientes características:

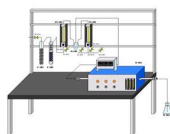
1. De color gris, brillante y maleable.
2. Resistente a casi todos los ácidos.
3. Compuestos Superconductores.
4. Compuestos ácidos usados en:

- Síntesis de amoníaco,
- Hidrogenación de Olefinas,
- Metanación,
- Hidrotratamiento, etc.

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tofeno

CAPÍTULO IV:

MARCO METODOLÓGICO



CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO

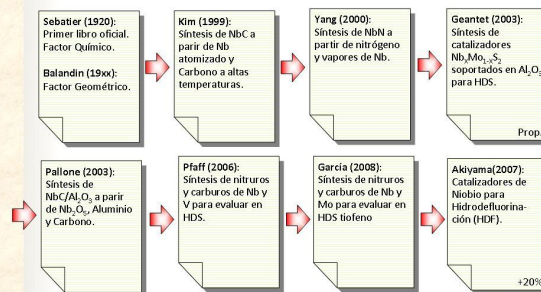
Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tofeno

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

PROCEDIMIENTO



ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS



CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tofeno

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

REACTIVOS

1. Complejo Amoniacal de Niobio Oxalato (ANO)
 $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2. Carburos: metano (CH_4) e hidrógeno (H_2).
3. Nitruros: amoníaco (NH_3).
4. Pasivación: oxígeno (O_2) en argón (Ar) al 1% molar.

CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tofeno

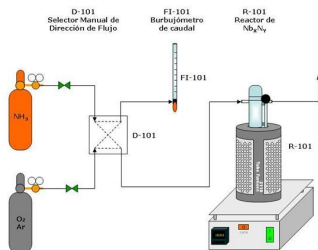
SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

ETAPAS

- 1.- Nitruros de Niobio a partir de la Sal.
- 2.- Carburos de Niobio a partir de la Sal.
- 3.- Carburos de Niobio a partir del Nitruro.

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

ESQUEMA DEL EQUIPO → Nb_xN_y a partir de Amonio

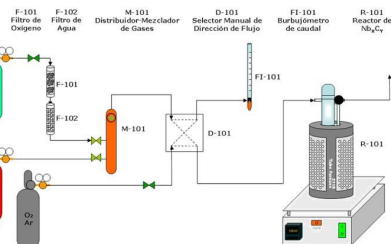


CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

ESQUEMA DEL EQUIPO → Nb_xC_y a partir de Metano



CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

EQUIPO



CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

ETAPAS

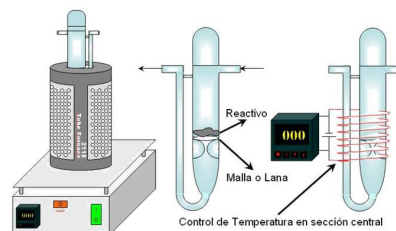
- 1.- Nitruros de Niobio a partir de la Sal.
- 2.- Carburos de Niobio a partir de la Sal.
- 3.- Carburos de Niobio a partir del Nitruro.

CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

HORNO-REACTOR



CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Dentro de las técnicas analíticas empleadas, se tienen:

1. Análisis Químico.
2. Difracción de Rayos X (DRX).
3. Área Superficial (BET).
4. Microscopía Electrónica.
5. Cromatografía Gaseosa.

CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Dentro de las técnicas analíticas empleadas, se tienen:

1. Análisis Químico.



MARCA: Dupont 945

CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Dentro de las técnicas analíticas empleadas, se tienen:

3. Área Superficial (BET).



MARCA: Quantasorb

CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

EVALUACIÓN EN HIDRODESULFURACIÓN

REACTIVOS

1. Tiofeno.
2. Disulfuro de carbono (CS₂).
2. Gases: hidrógeno (H₂),
aire sintético,
nitrógeno (N₂).

CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Dentro de las técnicas analíticas empleadas, se tienen:

2. Difracción de Rayos X (DRX).



MARCA: Siemens D5005

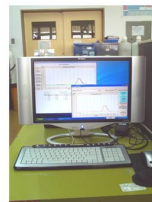
CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Dentro de las técnicas analíticas empleadas, se tienen:

5. Cromatografía Gaseosa.



MARCA: Varian 3700

CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrodesulfuración del tiofeno

EVALUACIÓN EN HIDRODESULFURACIÓN

PROCEDIMIENTO



Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

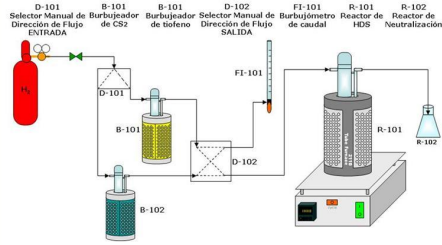
terización de Carburos y para ser evaluados en la lesulfuración del tiofeno

CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

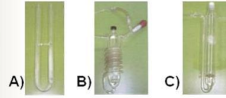
EVALUACIÓN EN HIDRODESULFURACIÓN

EQUIPO



EVALUACIÓN EN HIDRODESULFURACIÓN

EQUIPO-HORNO-REACTOR



- A) Reactor.
- B) Burbujeador de disulfuro de carbono.
- C) Burbujeador de tiofeno.

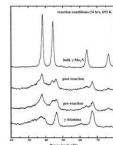


Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del Tiofeno

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

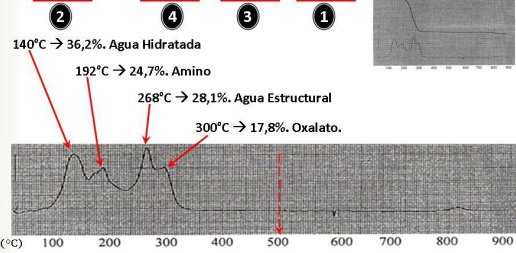
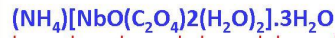
Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del Tiofeno

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN



SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) DE LA SAL



- 140°C → 36,2%. Agua Hidratada
- 192°C → 24,7%. Amino
- 268°C → 28,1%. Agua Estructural
- 300°C → 17,8%. Oxalato.

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del Tiofeno

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del Tiofeno

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

ETAPAS

- 1.- Nitruros de Niobio a partir de la Sal.
- 2.- Carburos de Niobio a partir de la Sal.
- 3.- Carburos de Niobio a partir del Nitruro.

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

ESQUEMA DE TRABAJO → Nb_xN_y a partir de Amonio

CÓDIGO	Temp (°C)	SÍNTESIS			PASIVACIÓN	
		Rampa (°C/min)	Caudal (mL/min)	tiempo (min)	Caudal (mL/min)	tiempo (min)
DG-N-01	600	10°C/min	100	60	50	90
DG-N-02	700	10°C/min	100	60	50	90
DG-N-03	800	10°C/min	100	60	50	90
DG-N-04	800	20°C/min (22-500°C) y 10°C/min (500-800°C)	100	60	50	90
DG-N-05	800	20°C/min (22-500°C) y 10°C/min (500-800°C)	100	120	50	90
DG-N-06	800	20°C/min (22-500°C) y 10°C/min (500-800°C)	100	30	50	90
DG-N-07	800	20°C/min (22-500°C) y 10°C/min (500-800°C)	100	0	50	90
DG-N-08	800	20°C/min	100	30	50	90

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

terización de Carburos y para ser evaluados en la lesulfuración del tofino

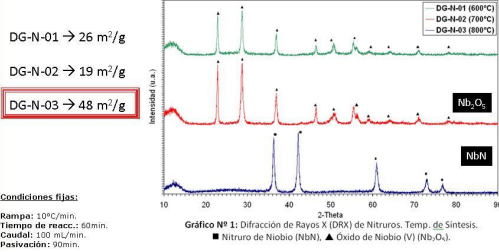
CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tofino

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

NITRUROS DE NIOBIO A PARTIR DE AMONIO

Ensayo N°1: Selección de la Temperatura (°C) de síntesis.



Condiciones fijas:

Rampa: 10°C/min.
Tiempo de reacc.: 60 min.
Caudal: 100 mL/min.
Positivación: 30 min.

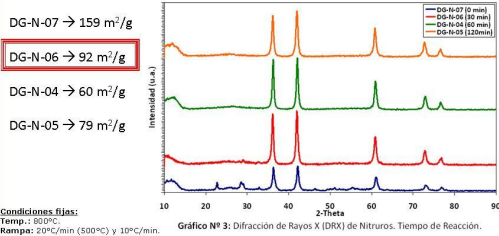
CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tofino

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

NITRUROS DE NIOBIO A PARTIR DE AMONIO

Ensayo N°3: Selección del tiempo (min) de reacción.



Condiciones fijas:

Temp.: 800°C.
Rampa: 20°C/min (500°C) y 10°C/min.
Caudal: 100 mL/min.
Tiempo de positivación: 90 min.

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tofino

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

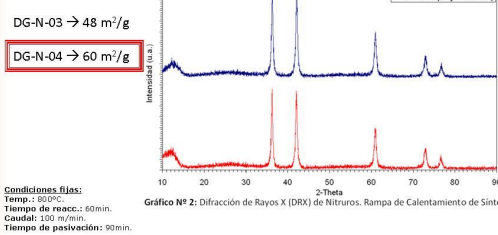
ETAPAS

- 1.- Nitruros de Niobio a partir de la Sal.
- 2.- Carburos de Niobio a partir de la Sal.
- 3.- Carburos de Niobio a partir del Nitruro.

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

NITRUROS DE NIOBIO A PARTIR DE AMONIO

Ensayo N°2: Selección de la Rampa de Calentamiento (°C/min) de síntesis.



Condiciones fijas:

Temp.: 800°C.
Tiempo de reacc.: 60 min.
Caudal: 100 mL/min.
Tiempo de positivación: 90 min.

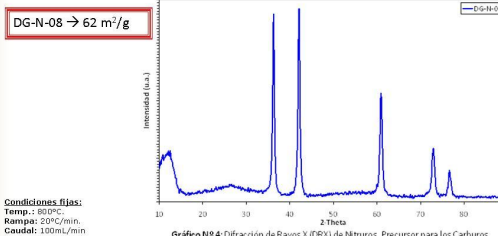
CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tofino

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

NITRUROS DE NIOBIO A PARTIR DE AMONIO

Ensayo N°4: Selección del nitruro para síntesis de carburos.



Condiciones fijas:

Temp.: 800°C.
Rampa: 20°C/min.
Caudal: 100 mL/min.
Tiempo de reacc.: 30 min.
Tiempo de positivación: 30 min.

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tofino

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

ESQUEMA DE TRABAJO → Nb_xC_y a partir de la Sal

CÓDIGO	SÍNTESIS				PASIVACIÓN	
	Temp (°C)	Rampa (°C/min)	Caudal (mL/min)	tiempo (min)	Caudal (mL/min)	tiempo (min)
DG-C-01	500	10°C/min	100	60	50	90
DG-C-02	700	10°C/min	100	60	50	90
DG-C-03	900	10°C/min	100	60	50	90
DG-C-04	800	10°C/min (22-500°C) y 5°C/min (500-800°C)	100	60	50	90
DG-C-05	800	20°C/min (22-500°C) y 10°C/min (500-800°C)	100	60	50	90
DG-C-06	800	20°C/min (22-500°C) y 10°C/min (500-800°C)	100	60	50	90
DG-C-07	950	20°C/min	100	60	50	90
DG-C-08	950	10°C/min (22-500°C) y 5°C/min (500-950°C)	100	60	0	0
DG-C-09	950	20°C/min	100	60	0	0
DG-C-10	950	10°C/min (22-500°C) y 5°C/min (500-950°C)	100	120	0	0

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

terización de Carburos y para ser evaluados en la lesulfuración del tiofeno

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

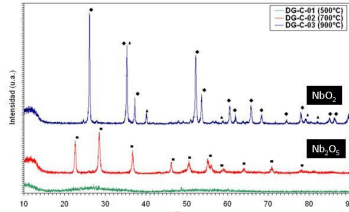
CARBURUS DE NIOBIO A PARTIR DE METANO Y LA SAL

Ensayo N°1: Selección de la Temperatura (°C) de síntesis.

DG-C-01 → 16 m²/g

DG-C-02 → 43 m²/g

DG-C-03 → 57 m²/g



Condiciones fijas: Rampa: 10°C/min. Tiempo de reacc.: 60 min. Caudal: 100 ml/min. Tiempo de pasivación: 90 min. Gráfico N° 5: Difracción de Rayos X (DRX) de Carburos. Temp. de Síntesis. ◆ Carburo de Niobio (NbC), ■ Óxido de niobio (V) (Nb₂O₅), ◆ Óxido de niobio (IV) (NbO₃).

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

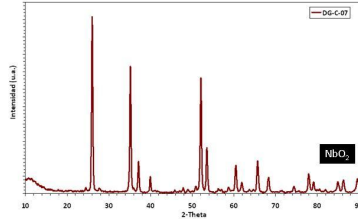
Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

CARBURUS DE NIOBIO A PARTIR DE METANO Y LA SAL

Ensayo N°3: Selección de la Temperatura (°C) de síntesis (2).

DG-C-07 → 118 m²/g



Condiciones fijas: Temp.: 950°C. Rampa: 20°C/min. Tiempo de reacc.: 60 min. Caudal: 100 ml/min. Tiempo de pasivación: 90 min. Gráfico N° 7: Difracción de Rayos X (DRX) de Carburos. Temp. de Síntesis (2).

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

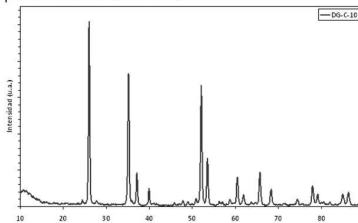
Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

CARBURUS DE NIOBIO A PARTIR DE METANO Y LA SAL

Ensayo N°5: Tiempo de Reacción. 120 min.

DG-C-10 → 68 m²/g



Condiciones fijas: Temp.: 950°C. Caudal: 100 ml/min. Rampa: 10°C/min hasta 500°C y 5°C/min. Tiempo de reacc.: 60 min. Gráfico N° 9: Difracción de Rayos X (DRX) de Carburos. Tiempo de Reacción.

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

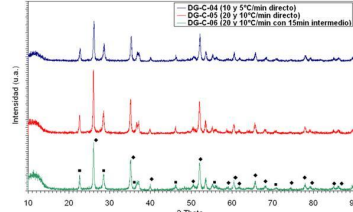
CARBURUS DE NIOBIO A PARTIR DE METANO Y LA SAL

Ensayo N°2: Selección de la Rampa de Calentamiento (°C/min) de síntesis.

DG-C-04 → 70 m²/g

DG-C-05 → 67 m²/g

DG-C-06 → 78 m²/g



Condiciones fijas: Temp.: 950°C/min. Tiempo de reacc.: 60 min. Caudal: 100 ml/min. Tiempo de pasivación: 90 min. Gráfico N° 6: Difracción de Rayos X (DRX) de Carburos. Rampa de Calentamiento de Síntesis. ■ Óxido de niobio (V) (Nb₂O₅), ◆ Óxido de niobio (IV) (NbO₃).

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

CARBURUS DE NIOBIO A PARTIR DE METANO Y LA SAL

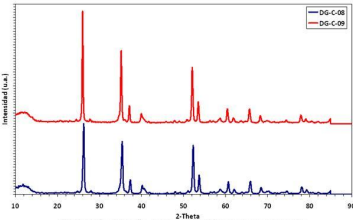
Ensayo N°4: Influencia de la pasivación, Sin Pasivar.

DG-C-08 → 68 m²/g

Rampa 10-5°C/min

DG-C-09 → 63 m²/g

Rampa 20°C/min



Condiciones fijas: Temp.: 950°C. Caudal: 100 ml/min. Rampa: 10°C/min. Tiempo de reacc.: 60 min. Gráfico N° 8: Difracción de Rayos X (DRX) de Carburos. Pasivación.

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tiofeno

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

ETAPAS

- 1.- Nitruros de Niobio a partir de la Sal.
- 2.- Carburos de Niobio a partir de la Sal.
- 3.- Carburos de Niobio a partir del Nitruro.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

terización de Carburos y para ser evaluados en la lesulfuración del tofino

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tofino

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

ESQUEMA DE TRABAJO → Nb_xC_y a partir de un Nitruro

CÓDIGO	SÍNTESIS				PASIVACIÓN	
	Temp (°C)	Rampa (°C/min)	Caudal (mL/min)	tiempo (min)	Caudal (mL/min)	tiempo (min)
DG-C-11	950	10°C/min proceso continuo (NbN→NbC)	100	120	50	90
DG-C-12	950	10°C/min proceso escalonado (NbN→NbC)	100	120	50	90

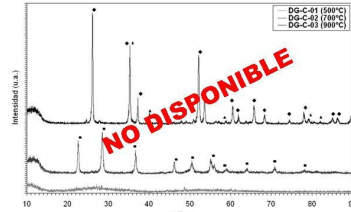
SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

CARBUROS DE NIOBIO A PARTIR DE METANO Y NbN

Ensayo N°1: Selección de la Temperatura (°C) de síntesis.

DG-C-11 → 46 m²/g

DG-C-12 → 66 m²/g



Condiciones fijas: Rampa: 10°C/min. Tiempo de reacción: 120 min. Caudal: 100 mL/min. Tiempo de pasivación: 90 min. Gráfico N° 5: Difracción de Rayos X (DRX) de Carburos. Temp. de Síntesis. ● Carburo de Niobio (NbC), ■ Óxido de niobio (V) (Nb₂O₅), ◆ Óxido de niobio (IV) (NbO₂).

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tofino

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tofino

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

ÁREA SUPERFICIAL (BET)

SÓLIDO	ÁREA BET	SÓLIDO	ÁREA BET	SÓLIDO	ÁREA BET	SÓLIDO	ÁREA BET	SÓLIDO	ÁREA BET
DG-N-01	26	DG-N-05	79	DG-C-01	16	DG-C-05	67	DG-C-09	63
DG-N-02	19	DG-N-06	92	DG-C-02	43	DG-C-06	78	DG-C-10	68
DG-N-03	48	DG-N-07	159	DG-C-03	57	DG-C-07	118	DG-C-11	46
DG-N-04	60	DG-N-08	66	DG-C-04	70	DG-C-08	68	DG-C-12	66

CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

ANÁLISIS QUÍMICO

Sólido	Análisis por Átomo				Análisis por Compuesto			
	%C	%N	%O	%Nb	%NbC	%Nb ₂ O ₅	%Nb ₂ O ₃	
DG-N-01	2.29	2.39	18.55	76.77	0	20.04	18.27	43.14
DG-N-02	0.42	11.90	1.62	86.06	0	3.68	90.95	5.37
DG-N-03	0.16	12.12	1.80	85.92	0	1.40	92.63	5.97
DG-N-04	0.39	12.06	1.33	86.22	0	3.41	92.17	4.42
DG-N-05	0.24	12.70	0.25	96.81	0	2.10	97.06	0.84
DG-N-06	0.46	11.65	2.08	85.81	0	4.03	89.04	6.93
DG-N-07	3.84	0.35	18.90	76.81	0	34.48	2.68	62.84
DG-N-08	1.15	8.80	-	-	0	10.06	67.26	22.68
DG-C-01	3.85	3.41	-	-	0	33.69	26.06	40.25
DG-C-02	4.12	0.55	17.91	77.36	0	36.05	4.20	59.75
DG-C-03	3.65	0.23	16.88	79.19	0	31.94	2.14	65.92
DG-C-04	3.95	0.31	-	-	0	33.69	2.37	63.94
DG-C-05	3.61	0.27	-	-	0	31.59	2.06	66.35
DG-C-06	3.63	0.38	-	-	0	31.76	2.90	65.33
DG-C-07	3.21	0.42	17.59	78.78	0	29.09	3.21	68.70
DG-C-08	4.13	0.23	-	-	0	36.53	1.76	61.67
DG-C-09	3.44	0.22	-	-	0	30.10	1.65	63.22
DG-C-10	4.68	0.29	-	-	0	42.70	2.22	55.08
DG-C-11	6.44	2.35	-	-	0	56.35	17.96	25.69
DG-C-12	3.93	3.20	-	-	0	34.39	24.46	41.16

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

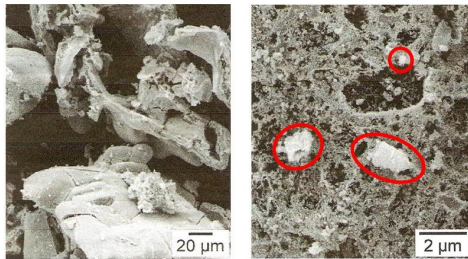
Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tofino

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Niobio para ser evaluados en la Hidrosulfuración del tofino

CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

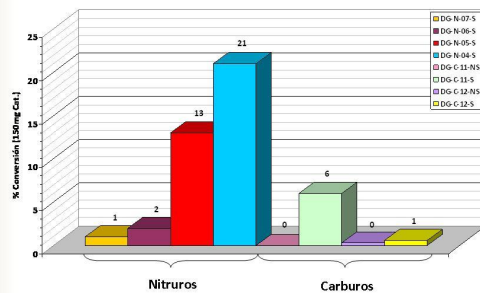
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.



Microscopía Electrónica de Barrido

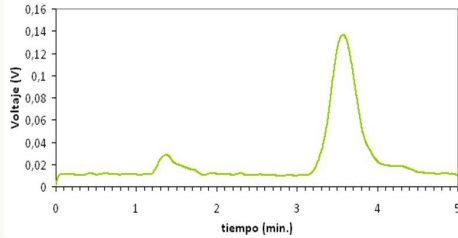
EVALUACIÓN EN HIDRODESULFURACIÓN

CONVERSIÓN



EVALUACIÓN EN HIDRODESULFURACIÓN

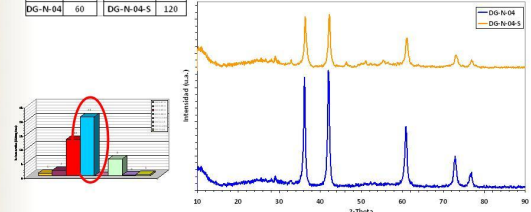
CROMATOGRAMA Y SELECTIVIDAD



EVALUACIÓN EN HIDRODESULFURACIÓN

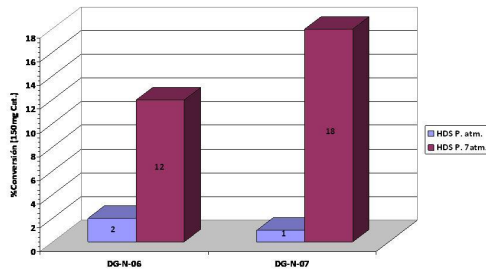
INFLUENCIA DE LA SULFURACIÓN EN LA ESTRUCTURA

SÓLIDO	AREA BET	SÓLIDO	AREA BET
DG-N-07	159	DG-N-07-S	151
DG-N-06	92	DG-N-06-S	89
DG-N-05	79	DG-N-05-S	-
DG-N-04	60	DG-N-04-S	120



EVALUACIÓN EN HIDRODESULFURACIÓN

COMPORTAMIENTO A ALTA PRESIÓN



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- Nitruros obtenidos a 800°C a partir de la sal.
- Carburos obtenidos a 950°C a partir de nitruros (mayor cant. de carbono), ya que no se logró alta conversión partiendo de la sal a las condiciones de estudio.
- Al sintetizar Carburos a partir de la sal se tiene:
 - Nb₂O₅ a 700°C
 - NbO₂ a 900°C.

CONCLUSIONES

- Se tiene la siguiente secuencia de reacción para la formación de carburos:

$$\text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NbO}_2 \rightarrow \text{Nb}_2\text{O} \rightarrow \text{NbO}_x\text{C}_y \rightarrow \text{NbC}$$
- A rampa de calentamiento rápidas, se obtienen sólidos pocos cristalinos y con áreas mayores.
- Al tratar los nitruros con disulfuro de carbono, se aprecia poca formación de sulfuros, sin embargo se observa que la cristalinidad disminuye.

CONCLUSIONES

- Los Nitruros arrojan conversiones máximas de 21% (DG-N-04), con desactivación en 1 ½ hora.
- Los Carburos arrojan conversiones máximas de 6% (DG-C-11), con desactivación superiores a 2 horas.
- Dan lugar a cuatro posibles productos: metano, buteno, butano y tetrahidrotiofeno).

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Síntesis y Caracterización de Carburos y
Nitruros de Niobio para ser evaluados en la
Hidrodesulfuración del tiofeno

RECOMENDACIONES

- Arreglar o sustituir los rotámetros por medidores de flujo másico para medir más eficientemente el caudal, sin necesitar un burbujómetro.
- Sintetizar a partir de una mayor cantidad de la sal de niobio ($4,0000 \pm 0,0001$ g), para así obtener una mayor cantidad del sólido final para facilitar su caracterización y evaluación.
- Acoplar a la salida de los diversos reactores un cromatógrafo de gases, con el fin de estudiar más a fondo la cinética de las reacciones, o por lo menos la composición de los gases de salida a cualquier instante de tiempo.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Síntesis y Caracterización de Carburos y
Nitruros de Niobio para ser evaluados en la
Hidrodesulfuración del tiofeno

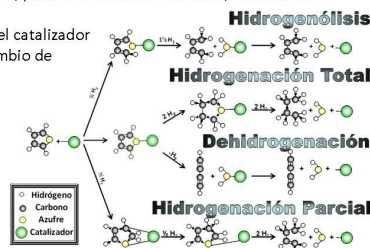
RECOMENDACIONES

- Mandar a hacer un reactor de cuarzo más pequeño, tanto de diámetro, como de longitud; esto con el fin de mejorar la manipulación de la sal dentro del mismo, además de poder hacer más eficiente la manipulación del reactor al momento de ser lavado. Incluso, el hecho de ser de menor diámetro favorecería el contacto entre la sal y los gases, ya que con una misma cantidad de sal, se tendría un lecho más alto.

CONCLUSIONES

- Al evaluar a alta presión se tiene que la conversión aumenta significativamente, pudiendo deberse a factores, tales como:

- a) Selectividad del catalizador frente a un cambio de presión.



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Síntesis y Caracterización de Carburos y
Nitruros de Niobio para ser evaluados en la
Hidrodesulfuración del tiofeno

RECOMENDACIONES

- Mejorar la red de tuberías en el equipo de HDS colocando una serie de válvulas 3 vías que direccionen el flujo de hidrógeno hacia el burbujeador de disulfuro de carbono o al de tiofeno, sin necesidad de estar desconectando y reconectando mangueras en el momento de la corrida al pasar de la sulfuración a la reacción de HDS como tal.
- Al momento de sintetizar carburos a base de niobio, es recomendable hacerlo a rampas de calentamiento bajas, esto aumenta el tiempo de la reacción y por ende la formación del carburo a partir de los óxidos intermedios; o sintetizarlos a partir del nitruro del metal.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS Y NITRURROS DE NIOBIO PARA SER EVALUADOS EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL TIOFENO

CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

- 1.1. Planteamiento y Formulación del Problema.
- 1.2. Objetivos.

CAPÍTULO II y III: MARCO REFERENCIAL Y TEÓRICO

- 2.1. Refinación del Petróleo.
- 2.2. Hidrotratamiento.
- 2.3. Catalizadores de Metales de Transición y su aplicación en el Hidrotratamiento.
- 2.4. El Niobio y sus Aplicaciones.
- 2.5. Antecedentes Bibliográficos.

CAPÍTULO IV: MARCO METODOLÓGICO

- 4.1.1. Síntesis de los Catalizadores.
- 4.1.2. Caracterización de los Catalizadores.
- 4.1.3. Aplicación en Hidrodesulfuración.

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- 5.1.1. Síntesis de los Nitruros
- 5.1.2. Síntesis de los Carburos de sal
- 5.1.3. Síntesis de los Carburos de NbN
- 5.2. Caracterización de los sólidos.
- 5.3. Aplicación en Hidrodesulfuración.

ANEXOS

ANEXO A. Resultados de la Caracterización por Análisis Elemental.

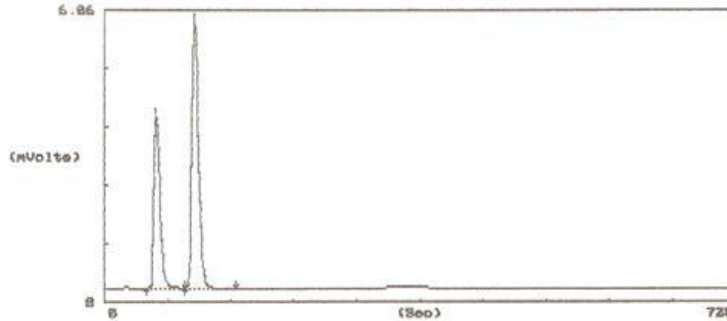
- A.1. Análisis Elemental de los Nitruertos.
- A.2. Análisis Elemental de los Carburos.

ANEXO B. Resultados de la Caracterización por Difracción de Rayos X.

- B.1. Difractogramas de los Nitruertos.
- B.2. Difractogramas de los Carburos.
- B.3. Difractogramas de los Sólidos Sulfurados.

EAGER 200 Stripchart

Sample Ident. : 74 DG N 01 Filename : mr91612
Analysed : 05-02-95 03:31:30 Printed : 05-02-2095 03:43:32



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-24.7
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-02-95 03:31:30 Printed : 05-02-2095 03:43:32
Sample Ident. : 74 DG N 01 Filename : mr91612
Sample Weight : 2.699 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name
1	FU	48	92	59	3552.1	25664	36.45	Nitrogen
2	FU	92	150	103	5484.9	44750	63.55	Carbon
							704139	100.00

EAGER 200 Unk Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-24.7
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-02-95 03:31:30 Printed : 05-02-2095 03:43:32
Sample Ident. : 74 DG N 01 Filename : mr91612
Sample Weight : 2.699 Calc.method: using 'K. Factors'

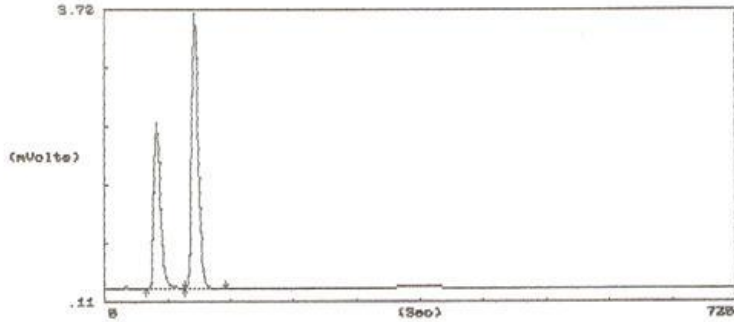
Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	59	25664	2.385	.174373E+01	Nitrogen
2	103	44750	2.287	.100000E+01	Carbon
3	0	0	0.000	.000000E+00	Hydrogen

Warning Peak Identification Error !!!

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

EAGER 200 Stripchart

Sample Ident. : 75 DG N 02 Filename : mr91613
Analysed : 05-02-95 03:43:33 Printed : 05-02-2095 03:55:34



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-5.4
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-02-95 03:43:33 Printed : 05-02-2095 03:55:35
Sample Ident. : 75 DG N 02 Filename : mr91613
Sample Weight : 2.459 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name
1	FU	48	92	60	1926.0	16053	37.55	Nitrogen
2	FU	92	139	103	3278.6	26696	62.45	Carbon
							427492	100.00

EAGER 200 Unk Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-5.4
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-02-95 03:43:33 Printed : 05-02-2095 03:55:35
Sample Ident. : 75 DG N 02 Filename : mr91613
Sample Weight : 2.459 Calc.method: using 'K. Factors'

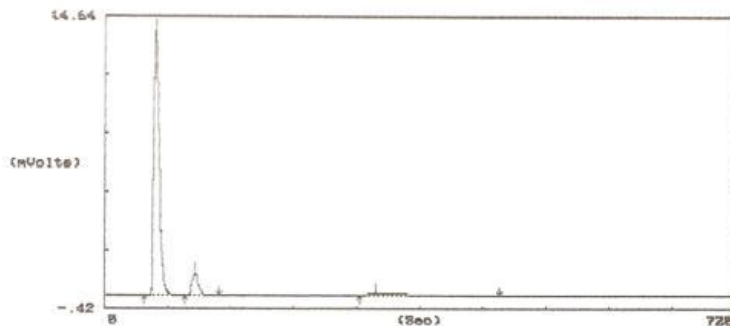
Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	60	16053	1.143	.166294E+01	Nitrogen
2	103	26696	1.471	.100000E+01	Carbon
3	0	0	0.000	.000000E+00	Hydrogen

Warning Peak Identification Error !!!

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

EAGER 200 Stripchart

Sample Ident. : 71 DG N 03 Filename : mr91609
Analysed : 05-02-95 02:34:39 Printed : 05-02-2095 02:46:41



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV): 3.1
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-02-95 02:34:39 Printed : 05-02-2095 02:46:42
Sample Ident. : 71 DG N 03 Filename : mr91609
Sample Weight : 2.471 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name
1	TL	45	131	58	13686.6	87982	84.77	Nitrogen
2	CR	92	131	104	1118.9	9178	8.84	Carbon
3	RS	292	451	310	106.6	6625	6.38	Hydrogen
						1037847	100.00	

EAGER 200 Unk Report

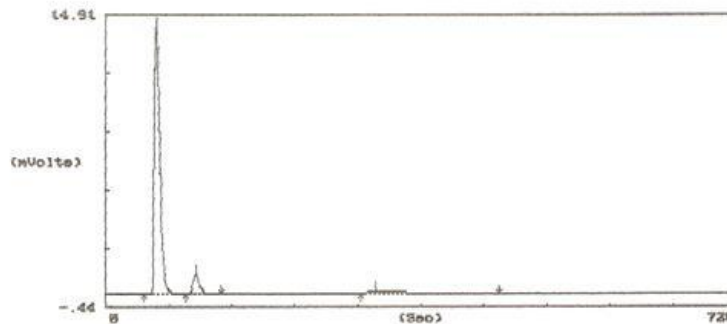
Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV): 3.1
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-02-95 02:34:39 Printed : 05-02-2095 02:46:42
Sample Ident. : 71 DG N 03 Filename : mr91609
Sample Weight : 2.471 Calc.method: using 'K. Factors'

Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	58	87982	12.120	.104320E+00	Nitrogen
2	104	9178	0.461	.100000E+01	Carbon
3	310	6625	0.119	.138551E+01	Hydrogen

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

R 200 Stripchart

Sample Ident. : 76 DG N 04 Filename : mr91614
Analysed : 05-02-95 04:13:42 Printed : 05-02-2095 04:25:44



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV): 6.2
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-02-95 04:13:42 Printed : 05-02-2095 04:25:45
Sample Ident. : 76 DG N 04 Filename : mr91614
Sample Weight : 2.525 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name	
1	TL	44	132	58	13939.9	89286	86.12	Nitrogen	
2	CR	92	132	104	976.1	8038	7.75	Carbon	
3	RS	292	450	309	105.3	6351	6.13	Hydrogen	
-----							1036751	100.00	

EAGER 200 Unk Report

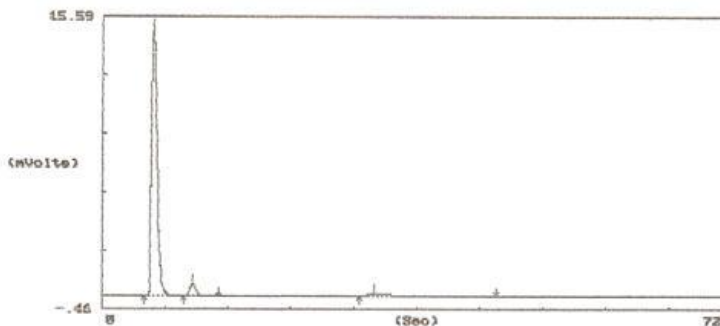
Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV): 6.2
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-02-95 04:13:42 Printed : 05-02-2095 04:25:45
Sample Ident. : 76 DG N 04 Filename : mr91614
Sample Weight : 2.525 Calc.method: using 'K. Factors'

Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	58	89286	12.056	.900227E-01	Nitrogen
2	104	8038	0.387	.100000E+01	Carbon
3	309	6351	0.112	.126562E+01	Hydrogen

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

EAGER 200 Stripchart

Sample Ident. : 77 DG N 05 Filename : mr91615
Analysed : 05-02-95 04:25:45 Printed : 05-02-2095 04:51:27



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-0.2
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-02-95 04:25:45 Printed : 05-02-2095 04:51:28
Sample Ident. : 77 DG N 05 Filename : mr91615
Sample Weight : 2.504 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name	
1	TL	48	134	58	14587.2	92872	89.68	Nitrogen	
2	CR	93	134	104	656.6	5382	5.20	Carbon	
3	RS	294	451	311	84.8	5301	5.12	Hydrogen	
							1035543	100.00	

EAGER 200 Unk Report

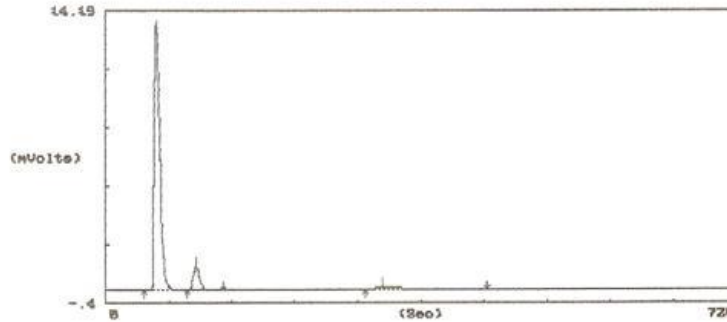
Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-0.2
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-02-95 04:25:45 Printed : 05-02-2095 04:51:28
Sample Ident. : 77 DG N 05 Filename : mr91615
Sample Weight : 2.504 Calc.method: using 'K. Factors'

Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	58	92872	12.697	.579498E-01	Nitrogen
2	104	5382	0.241	.100000E+01	Carbon
3	311	5301	0.094	.101532E+01	Hydrogen

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

R 200 Stripchart

Sample Ident. : 72 DG N 06 Filename : mr91610
Analysed : 05-02-95 02:46:42 Printed : 05-02-2095 02:58:43



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV): .7
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-02-95 02:46:42 Printed : 05-02-2095 02:58:44
Sample Ident. : 72 DG N 06 Filename : mr91610
Sample Weight : 2.493 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name	
1	TL	44	135	59	12854.7	85581	86.15	Nitrogen	
2	CR	93	135	104	1130.8	9232	9.29	Carbon	
3	RS	297	436	317	66.9	4532	4.56	Hydrogen	
-----							993449	100.00	

EAGER 200 Unk Report

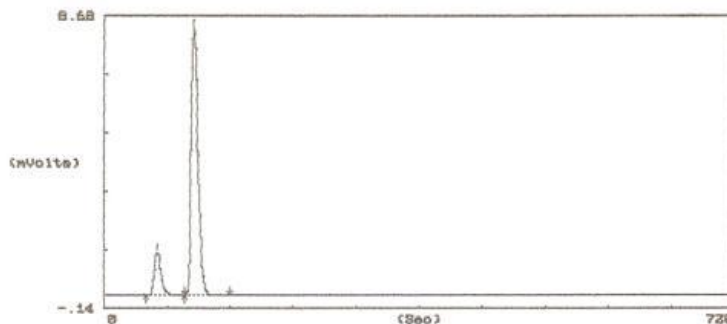
Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV): .7
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-02-95 02:46:42 Printed : 05-02-2095 02:58:44
Sample Ident. : 72 DG N 06 Filename : mr91610
Sample Weight : 2.493 Calc.method: using 'K. Factors'

Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	59	85581	11.650	.107870E+00	Nitrogen
2	104	9232	0.460	.100000E+01	Carbon
3	317	4532	0.081	.203709E+01	Hydrogen

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

R 200 Stripchart

Sample Ident. : 78 DG N 07 Filename :mr91616
Analysed : 05-02-95 04:37:47 Printed :05-02-2095 04:49:49



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-1.2
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-02-95 04:37:47 Printed : 05-02-2095 04:49:50
Sample Ident. : 78 DG N 07 Filename : mr91616
Sample Weight : 2.323 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name
1	FU	48	92	61	1270.9	10709	14.01	Nitrogen
2	FU	92	144	103	8005.5	65708	85.99	Carbon
764178							100.00	

EAGER 200 Unk Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-1.2
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-02-95 04:37:47 Printed : 05-02-2095 04:49:50
Sample Ident. : 78 DG N 07 Filename : mr91616
Sample Weight : 2.323 Calc.method: using 'K. Factors'

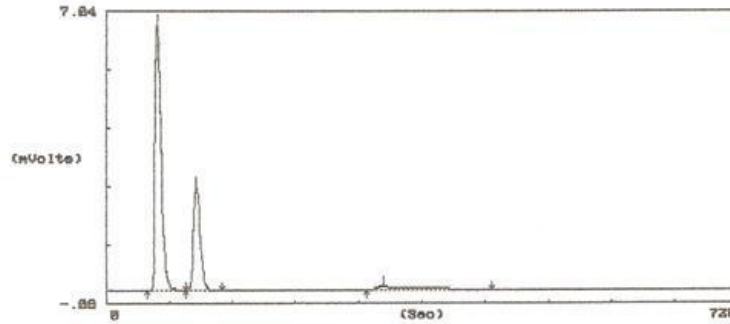
Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	61	10709	0.342	.613562E+01	Nitrogen
2	103	65708	3.934	.100000E+01	Carbon
3	0	0	0.000	.000000E+00	Hydrogen

Warning Peak Identification Error !!!

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

EAGER 200 Stripchart

Sample Ident. : 96 DG N 08 Filename : ab92110
Analysed : 05-28-95 20:04:13 Printed : 05-28-2095 20:16:15



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV): 3
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-28-95 20:04:13 Printed : 05-28-2095 20:16:16
Sample Ident. : 96 DG N 08 Filename : ab92110
Sample Weight : 2.445 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name	
1	FU	47	91	58	6466.4	46216	84.85	Nitrogen	
2	FU	91	132	103	2514.8	20988	9.45	Carbon	
3	RS	297	440	316	59.5	4061	5.70	Hydrogen	
-----							712655	100.00	

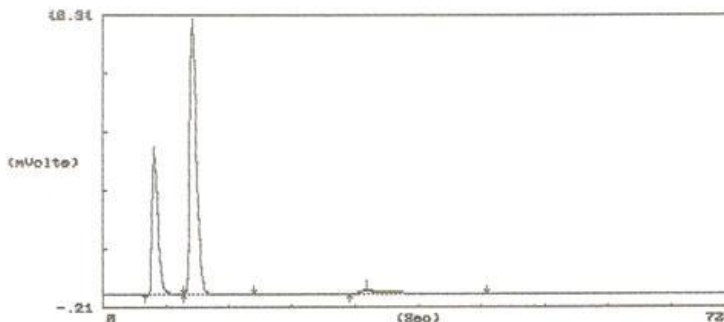
EAGER 200 Unk Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV): 3
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-28-95 20:04:13 Printed : 05-28-2095 20:16:16
Sample Ident. : 96 DG N 08 Filename : ab92110
Sample Weight : 2.445 Calc.method: using 'K. Factors'

Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	58	46216	8.804	.454128E+00	Nitrogen
2	103	20988	1.150	.100000E+01	Carbon
3	316	4061	0.074	.516808E+01	Hydrogen

EAGER 200 Stripchart

Sample Ident. : 80 DG C 01 Filename : mr91902
Analysed : 05-05-95 03:23:18 Printed : 05-05-2095 03:35:20



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-26.4
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-05-95 03:23:18 Printed : 05-05-2095 03:35:21
Sample Ident. : 80 DG C 01 Filename : mr91902
Sample Weight : 2.855 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name	
1	FU	48	92	59	4919.6	34375	28.94	Nitrogen	
2	FU	92	173	102	9546.9	78846	66.38	Carbon	
3	RS	282	438	301	116.6	5561	4.68	Hydrogen	
							1187817	100.00	

EAGER 200 Unk Report

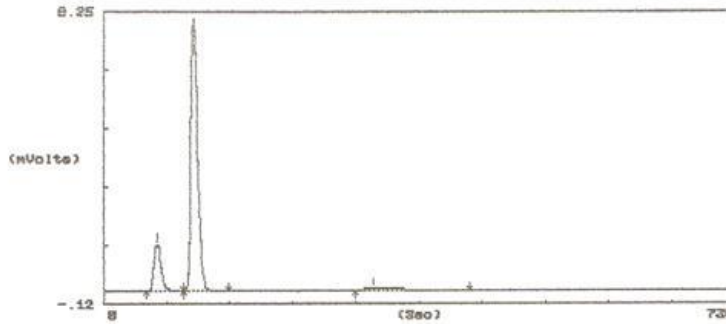
Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-26.4
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-05-95 03:23:18 Printed : 05-05-2095 03:35:21
Sample Ident. : 80 DG C 01 Filename : mr91902
Sample Weight : 2.855 Calc.method: using 'K. Factors'

Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	59	34375	3.406	.229370E+01	Nitrogen
2	102	78846	3.852	.100000E+01	Carbon
3	301	5561	0.086	.141775E+02	Hydrogen

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

EAGER 200 Stripchart

Sample Ident. : 81 DG C 02 Filename : mr91903
Analysed : 05-05-95 03:35:21 Printed : 05-05-2095 03:47:22



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-4.8
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-05-95 03:35:21 Printed : 05-05-2095 03:47:23
Sample Ident. : 81 DG C 02 Filename : mr91903
Sample Weight : 2.105 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name
1	FU	48	91	61	1323.3	11642	15.00	Nitrogen
2	FU	91	143	103	7513.4	62481	80.48	Carbon
3	RS	287	418	307	66.9	3511	4.52	Hydrogen
							776338	100.00

EAGER 200 Unk Report

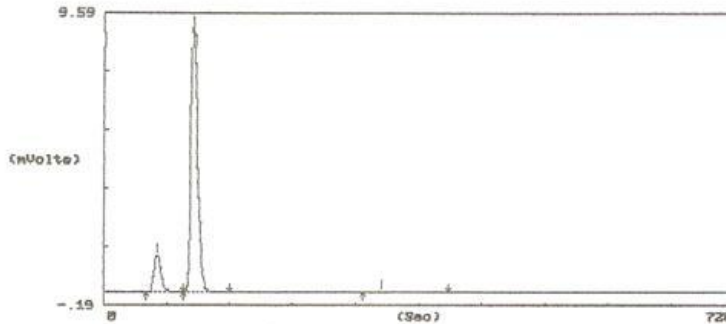
Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-4.8
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-05-95 03:35:21 Printed : 05-05-2095 03:47:23
Sample Ident. : 81 DG C 02 Filename : mr91903
Sample Weight : 2.105 Calc.method: using 'K. Factors'

Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	61	11642	0.545	.536679E+01	Nitrogen
2	103	62481	4.124	.100000E+01	Carbon
3	307	3511	0.074	.177957E+02	Hydrogen

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

EAGER 200 Stripchart

Sample Ident. : 82 DG C 03 Filename :mr91904
Analysed : 05-05-95 03:47:23 Printed :05-05-2095 03:59:25



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-1.9
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-05-95 03:47:23 Printed : 05-05-2095 03:59:26
Sample Ident. : 82 DG C 03 Filename : mr91904
Sample Weight : 2.781 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name
1	FU	48	91	61	1223.8	10628	12.49	Nitrogen
2	FU	91	144	102	8873.2	72842	85.63	Carbon
3	RS	296	395	318	24.7	1594	1.87	Hydrogen
							850636	100.00

EAGER 200 Unk Report

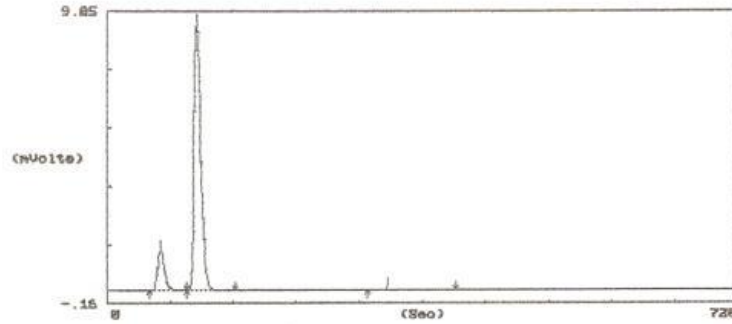
Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-1.9
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-05-95 03:47:23 Printed : 05-05-2095 03:59:26
Sample Ident. : 82 DG C 03 Filename : mr91904
Sample Weight : 2.781 Calc.method: using 'K. Factors'

Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	61	10628	0.275	.685410E+01	Nitrogen
2	102	72842	3.649	.100000E+01	Carbon
3	318	1594	0.025	.457035E+02	Hydrogen

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

R 200 Stripchart

Sample Ident. : 83 DG C 04 Filename :mr91905
Analysed : 05-05-95 03:59:26 Printed :05-05-2095 04:11:27



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-0.8
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-05-95 03:59:26 Printed : 05-05-2095 04:11:28
Sample Ident. : 83 DG C 04 Filename : mr91905
Sample Weight : 2.489 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name
1	FU	48	91	61	1228.5	10624	13.11	Nitrogen
2	FU	91	147	102	8364.7	68855	84.95	Carbon
3	RS	297	398	320	22.7	1573	1.94	Hydrogen
							810519	100.00

EAGER 200 Unk Report

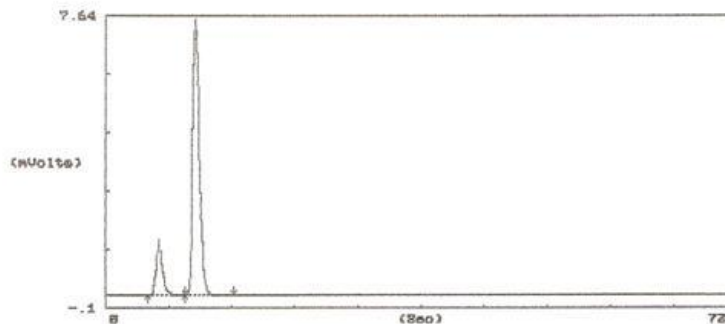
Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-0.8
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-05-95 03:59:26 Printed : 05-05-2095 04:11:28
Sample Ident. : 83 DG C 04 Filename : mr91905
Sample Weight : 2.489 Calc.method: using 'K. Factors'

Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	61	10624	0.306	.648132E+01	Nitrogen
2	102	68855	3.851	.100000E+01	Carbon
3	320	1573	0.028	.437732E+02	Hydrogen

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

EAGER 200 Stripchart

Sample Ident. : 84 DG C 05 Filename : mr91906
Analysed : 05-05-95 04:11:28 Printed : 05-05-2095 04:23:30



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-1.1
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-05-95 04:11:28 Printed : 05-05-2095 04:23:31
Sample Ident. : 84 DG C 05 Filename : mr91906
Sample Weight : 2.239 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name
1	FU	48	91	61	1190.2	10197	14.91	Nitrogen
2	FU	91	146	103	7027.0	58210	85.09	Carbon
							684061	100.00

EAGER 200 Unk Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-1.1
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-05-95 04:11:28 Printed : 05-05-2095 04:23:31
Sample Ident. : 84 DG C 05 Filename : mr91906
Sample Weight : 2.239 Calc.method: using 'K. Factors'

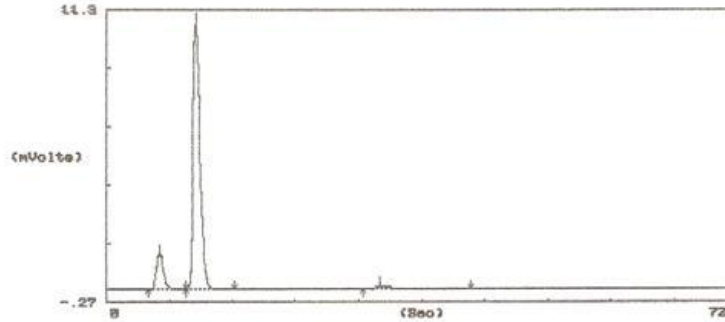
Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	61	10197	0.269	.570878E+01	Nitrogen
2	103	58210	3.608	.100000E+01	Carbon
3	0	0	0.000	.000000E+00	Hydrogen

Warning Peak Identification Error !!!

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

EAGER 200 Stripchart

Sample Ident. : 85 DG C 06 Filename : mr91907
Analysed : 05-05-95 04:23:31 Printed : 05-05-2095 04:35:32



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-0.1
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-05-95 04:23:31 Printed : 05-05-2095 04:35:33
Sample Ident. : 85 DG C 06 Filename : mr91907
Sample Weight : 3.332 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name	
1	FU	48	91	61	1359.5	11925	11.77	Nitrogen	
2	FU	91	146	102	10508.5	86675	85.55	Carbon	
3	RS	293	416	313	42.6	2717	2.68	Hydrogen	
							1013170	100.00	

EAGER 200 Unk Report

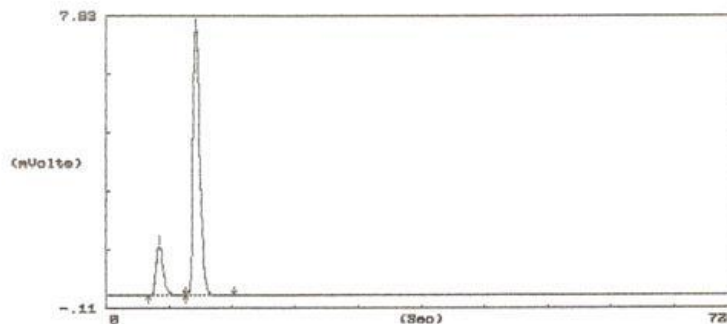
Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-0.1
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-05-95 04:23:31 Printed : 05-05-2095 04:35:33
Sample Ident. : 85 DG C 06 Filename : mr91907
Sample Weight : 3.332 Calc.method: using 'K. Factors'

Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	61	11925	0.376	.726840E+01	Nitrogen
2	102	86675	3.633	.100000E+01	Carbon
3	313	2717	0.036	.319046E+02	Hydrogen

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

EAGER 200 Stripchart

Sample Ident. : 86 DG C 07 Filename : mr91908
Analysed : 05-05-95 04:35:33 Printed : 05-05-2095 04:47:35



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-1.4
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-05-95 04:35:33 Printed : 05-05-2095 04:47:36
Sample Ident. : 86 DG C 07 Filename : mr91908
Sample Weight : 2.576 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name
1	FU	48	91	61	1302.6	11453	16.15	Nitrogen
2	FU	91	147	103	7202.9	59470	83.85	Carbon
						709233	100.00	

EAGER 200 Unk Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-1.4
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-05-95 04:35:33 Printed : 05-05-2095 04:47:36
Sample Ident. : 86 DG C 07 Filename : mr91908
Sample Weight : 2.576 Calc.method: using 'K. Factors'

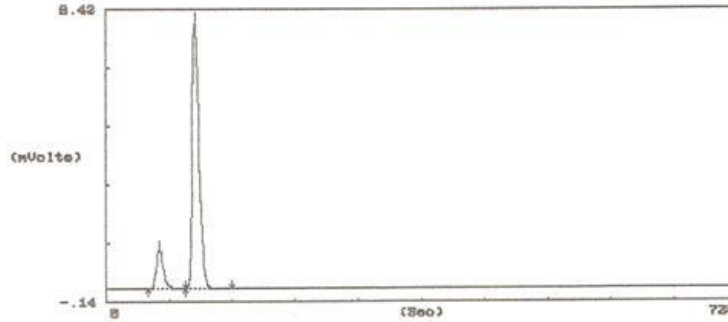
Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	61	11453	0.417	.519260E+01	Nitrogen
2	103	59470	3.205	.100000E+01	Carbon
3	0	0	0.000	.000000E+00	Hydrogen

Warning Peak Identification Error !!!

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

R 200 Stripchart

Sample Ident. : 91 DG C 08 Filename : ab92105
Analysed : 05-28-95 19:04:00 Printed : 05-28-2095 19:16:02



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-0.5
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-28-95 19:04:00 Printed : 05-28-2095 19:16:03
Sample Ident. : 91 DG C 08 Filename : ab92105
Sample Weight : 2.138 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name
1	FU	48	91	61	1116.1	9882	13.32	Nitrogen
2	FU	91	144	102	7775.6	64291	86.68	Carbon
							741726	100.00

EAGER 200 Unk Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-0.5
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-28-95 19:04:00 Printed : 05-28-2095 19:16:03
Sample Ident. : 91 DG C 08 Filename : ab92105
Sample Weight : 2.138 Calc.method: using 'K. Factors'

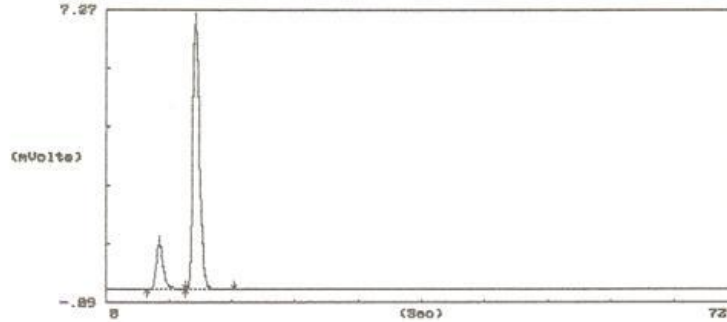
Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	61	9882	0.226	.650579E+01	Nitrogen
2	102	64291	4.181	.100000E+01	Carbon
3	0	0	0.000	.000000E+00	Hydrogen

Warning Peak Identification Error !!!

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

R 200 Stripchart

Sample Ident. : 92 DG C 09 Filename : ab92106
Analysed : 05-28-95 19:16:03 Printed : 05-28-2095 19:28:04



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-0.7
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-28-95 19:16:03 Printed : 05-28-2095 19:28:05
Sample Ident. : 92 DG C 09 Filename : ab92106
Sample Weight : 2.216 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name
1	FU	47	91	61	1103.9	9916	15.29	Nitrogen
2	FU	91	146	102	6679.3	54938	84.71	Carbon
						648548	100.00	

EAGER 200 Unk Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-0.7
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-28-95 19:16:03 Printed : 05-28-2095 19:28:05
Sample Ident. : 92 DG C 09 Filename : ab92106
Sample Weight : 2.216 Calc.method: using 'K. Factors'

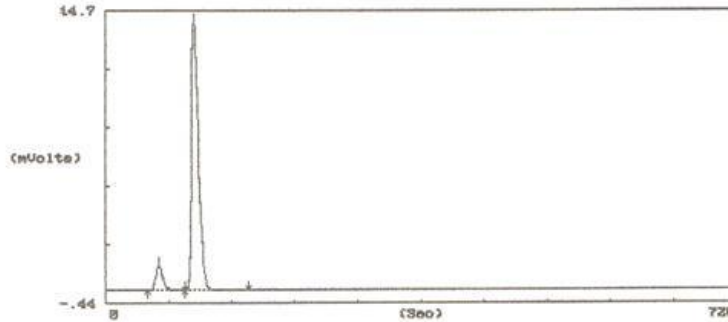
Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	61	9916	0.224	.554018E+01	Nitrogen
2	102	54938	3.436	.100000E+01	Carbon
3	0	0	0.000	.000000E+00	Hydrogen

Warning Peak Identification Error !!!

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

R 200 Stripchart

Sample Ident. : 93 DG C 10 Filename : ab92107
Analysed : 05-28-95 19:28:05 Printed : 05-28-2095 19:40:07



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV): 1.2
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-28-95 19:28:05 Printed : 05-28-2095 19:40:08
Sample Ident. : 93 DG C 10 Filename : ab92107
Sample Weight : 2.785 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name
1	FU	48	91	61	1204.6	10887	8.55	Nitrogen
2	FU	91	164	101	13760.0	116395	91.45	Carbon
							1272827	100.00

EAGER 200 Unk Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV): 1.2
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-28-95 19:28:05 Printed : 05-28-2095 19:40:08
Sample Ident. : 93 DG C 10 Filename : ab92107
Sample Weight : 2.785 Calc.method: using 'K. Factors'

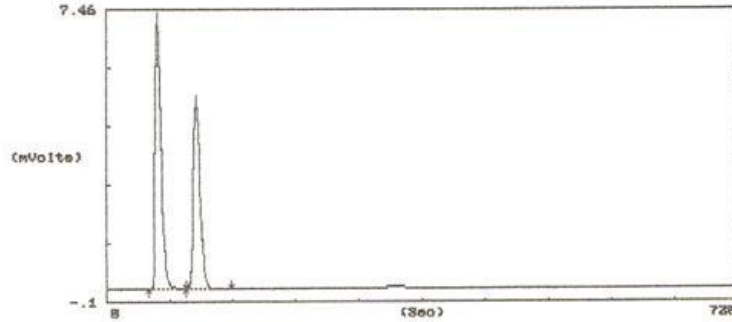
Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	61	10887	0.310	.106909E+02	Nitrogen
2	101	116395	5.857	.100000E+01	Carbon
3	0	0	0.000	.000000E+00	Hydrogen

Warning Peak Identification Error !!!

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

R 200 Stripchart

Sample Ident. : 97 DG C 11 Filename : ab92111
Analysed : 05-28-95 20:16:16 Printed : 05-28-2095 20:28:18



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-.6
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-28-95 20:16:16 Printed : 05-28-2095 20:28:19
Sample Ident. : 97 DG C 11 Filename : ab92111
Sample Weight : 2.326 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name	
1	FU	48	91	58	6863.1	48309	54.82	Nitrogen	
2	FU	91	143	103	4716.8	39815	45.18	Carbon	
							881238	100.00	

EAGER 200 Unk Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV):-.6
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-28-95 20:16:16 Printed : 05-28-2095 20:28:19
Sample Ident. : 97 DG C 11 Filename : ab92111
Sample Weight : 2.326 Calc.method: using 'K. Factors'

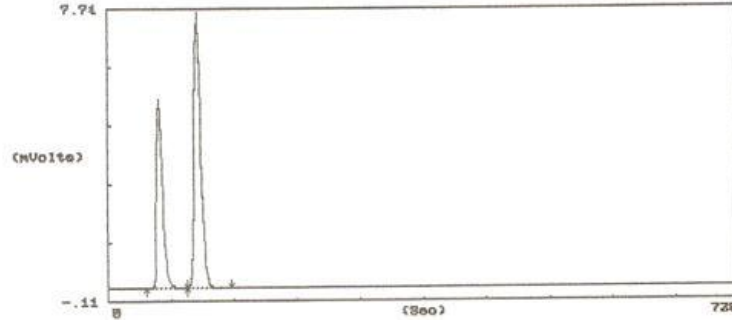
Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	58	48309	6.441	.824185E+00	Nitrogen
2	103	39815	2.354	.100000E+01	Carbon
3	0	0	0.000	.000000E+00	Hydrogen

Warning Peak Identification Error !!!

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

EAGER 200 Stripchart

Sample Ident. : 94 DG C 12 Filename : ab92108
Analysed : 05-28-95 19:40:08 Printed : 05-28-2095 19:52:09



EAGER 200 Peak Integration Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV): .1
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-28-95 19:40:08 Printed : 05-28-2095 19:52:10
Sample Ident. : 94 DG C 12 Filename : ab92108
Sample Weight : 2.564 Calc.method: using 'K. Factors'

No. (#)	Type (#)	Start (Sec)	End (Sec)	Ret Time (Sec)	Height (µV)	Area (µV*Sec)	Area % (%)	Name	
1	FU	44	91	59	4810.9	35303	37.43	Nitrogen	
2	FU	91	141	102	7099.1	59019	62.57	Carbon	
							943217	100.00	

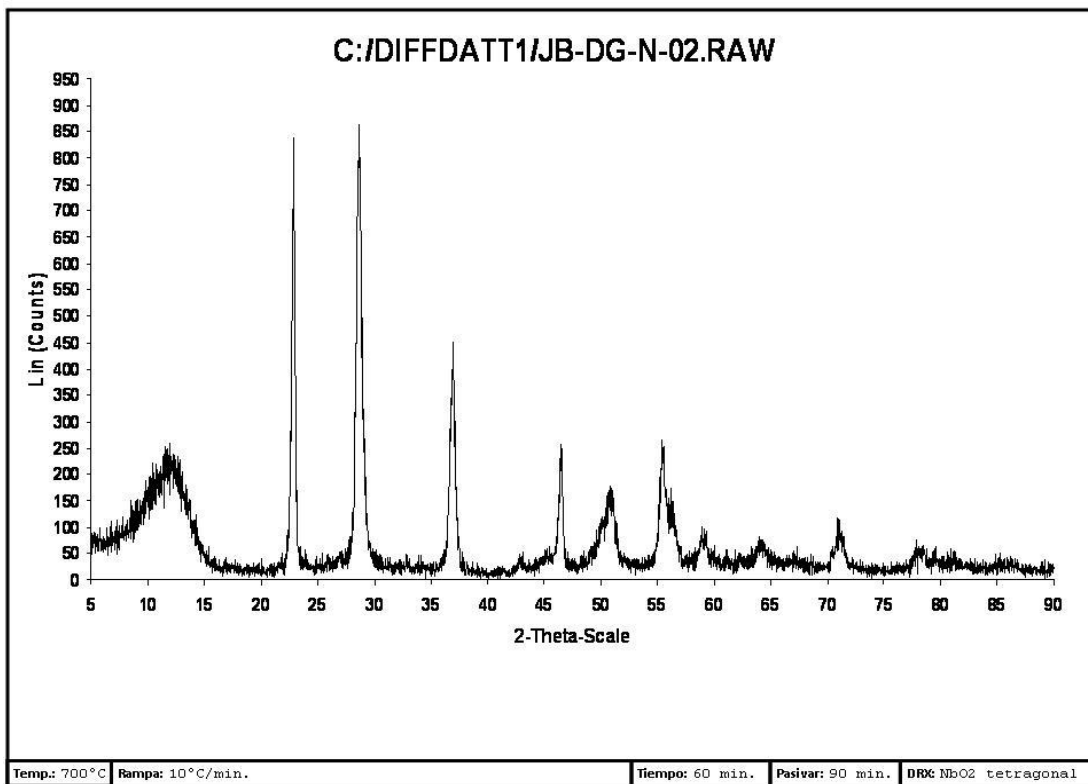
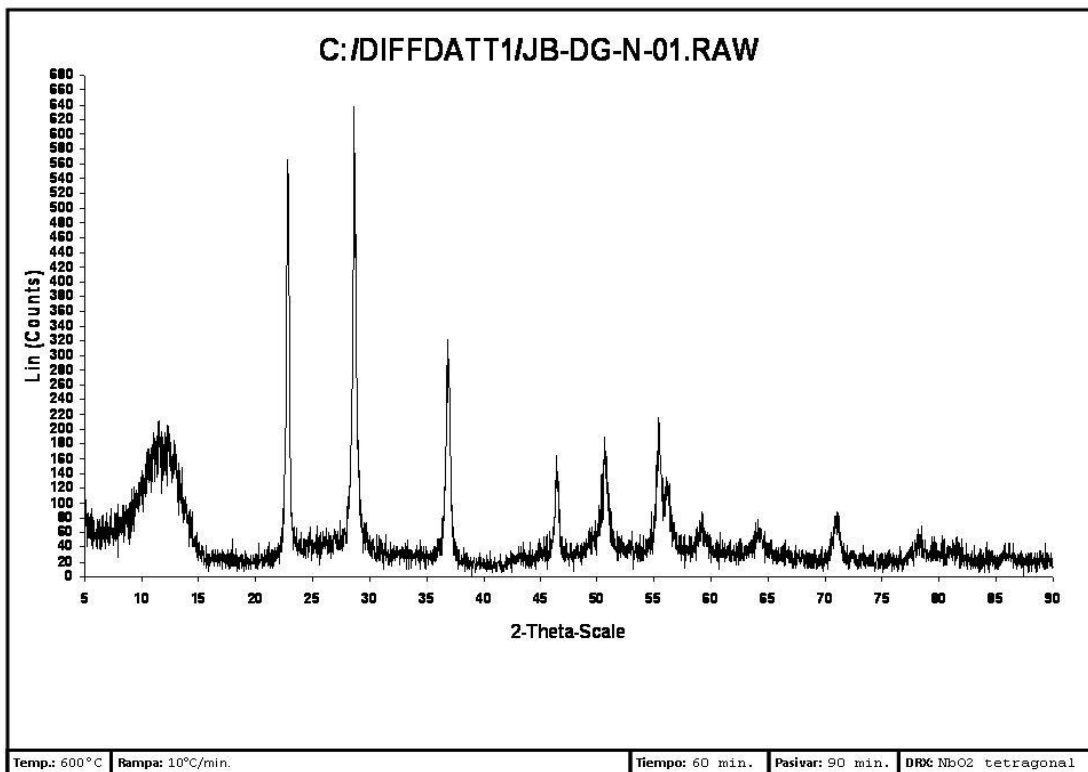
EAGER 200 Unk Report

Instrument name : Instrument #1 Bline drift (µV): .1
Company Name : IVIC Operator Ident. : E.S.
Analysed : 05-28-95 19:40:08 Printed : 05-28-2095 19:52:10
Sample Ident. : 94 DG C 12 Filename : ab92108
Sample Weight : 2.564 Calc.method: using 'K. Factors'

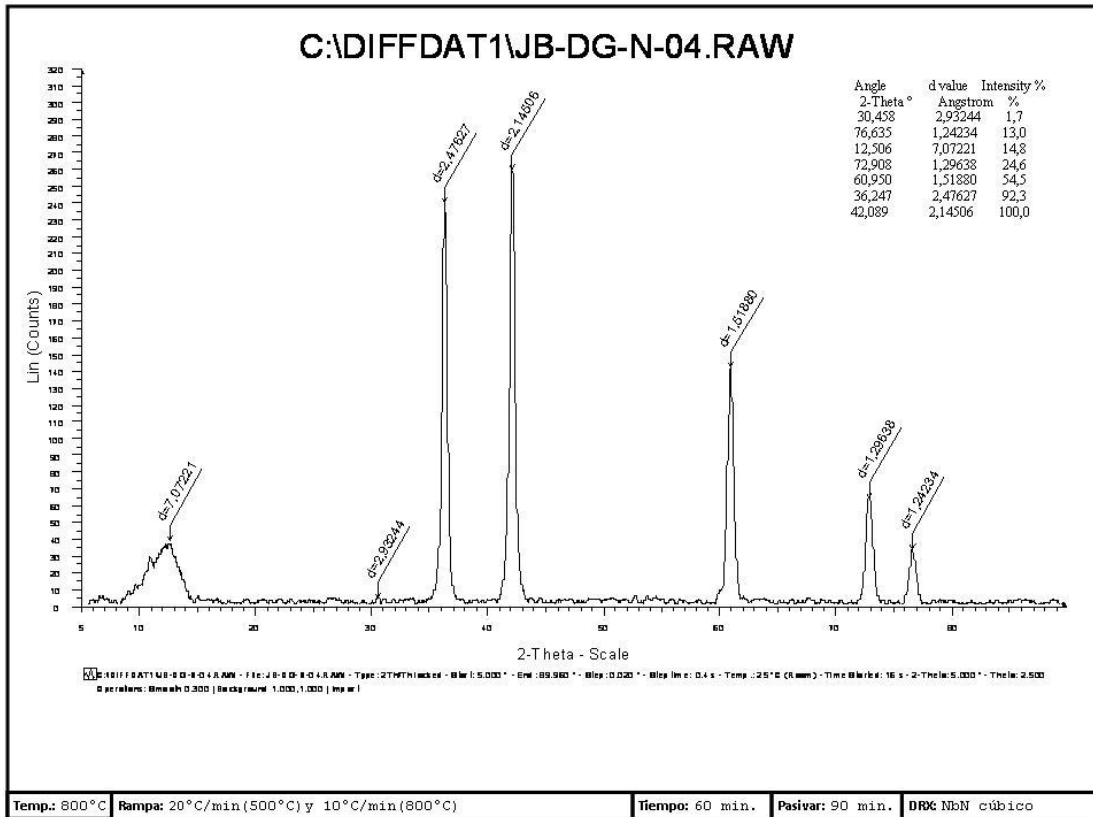
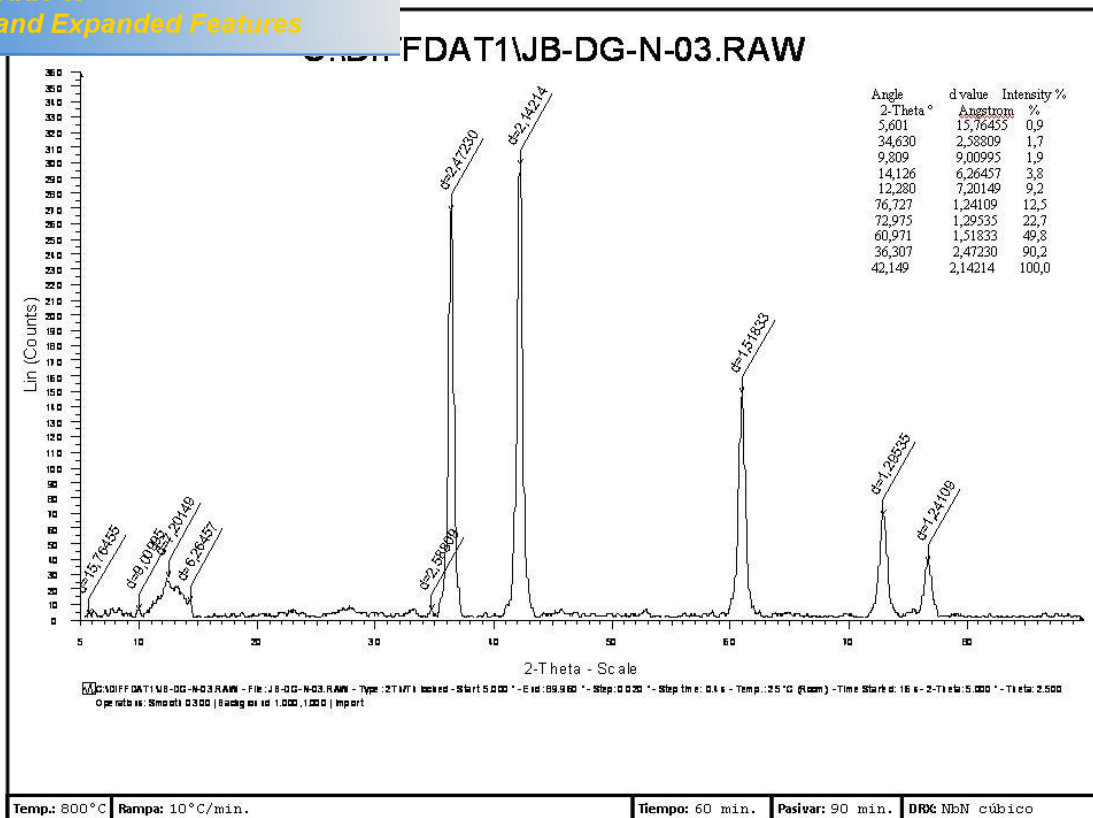
Pk. (#)	Ret Time (Sec)	Area (µV*Sec)	Element % (%)	Area Ratio	Name
1	59	35303	3.929	.167179E+01	Nitrogen
2	102	59019	3.195	.100000E+01	Carbon
3	0	0	0.000	.000000E+00	Hydrogen

Warning Peak Identification Error !!!

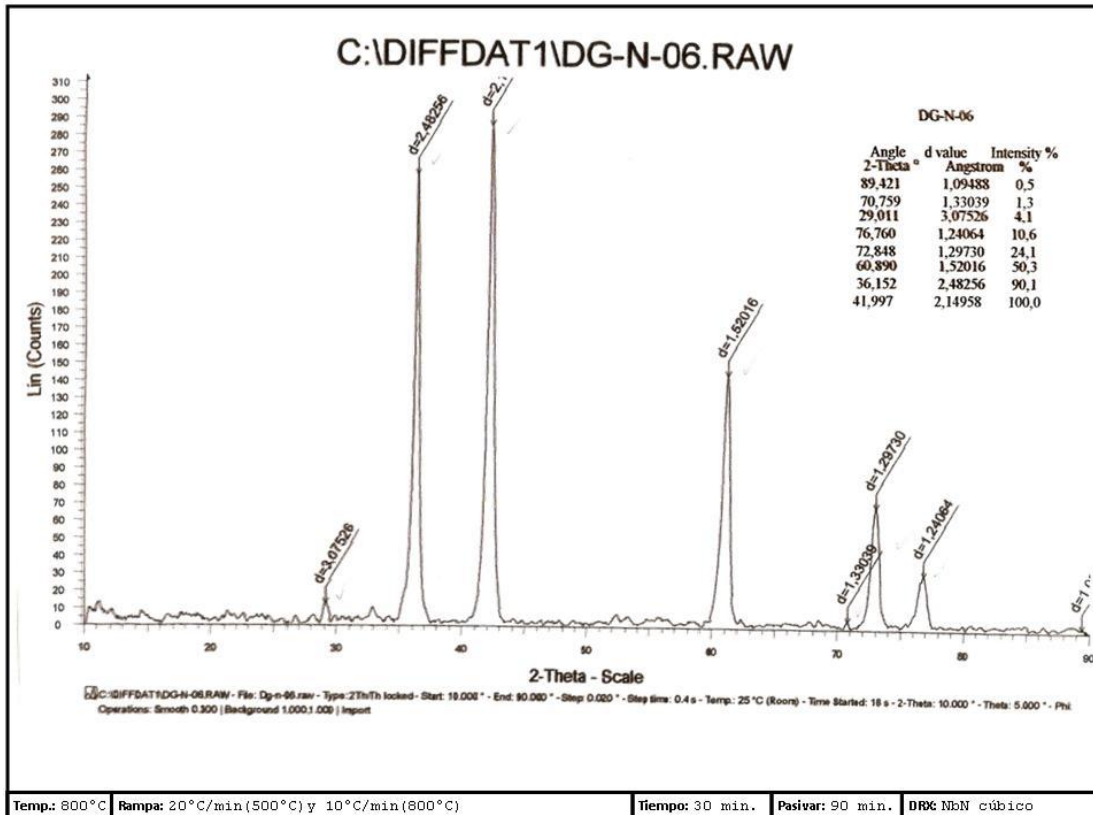
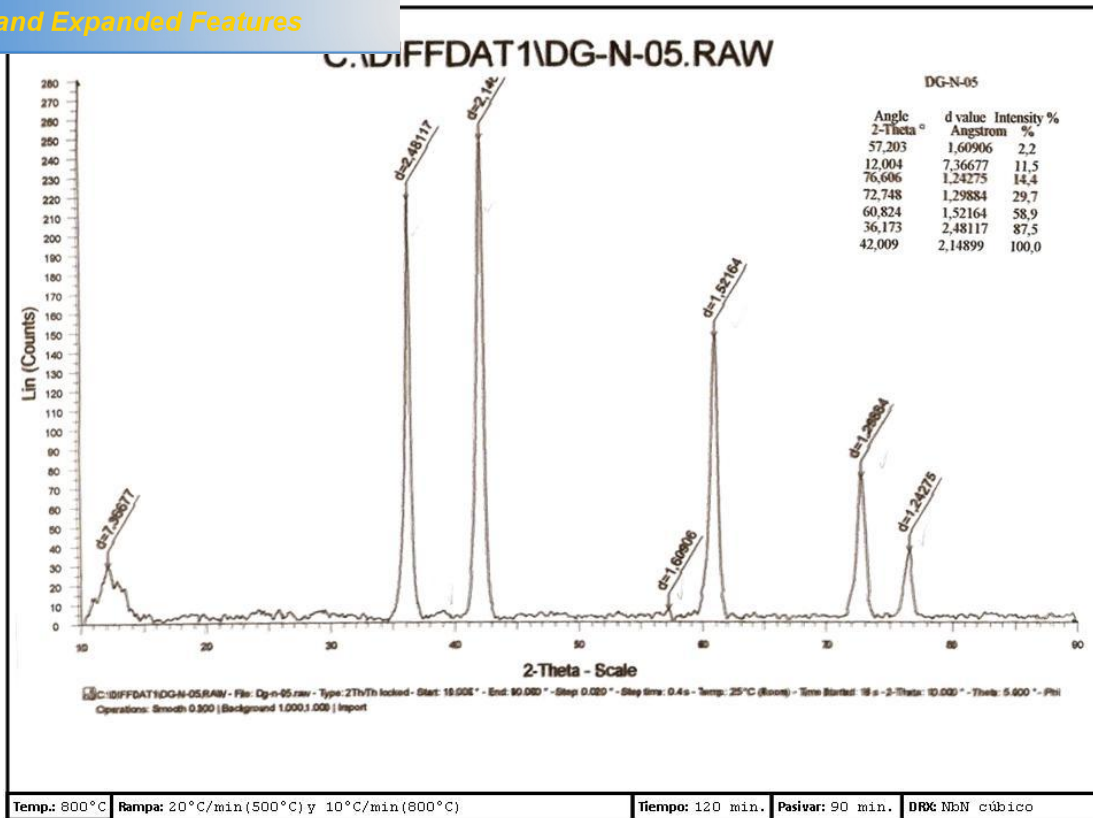
itruertos.



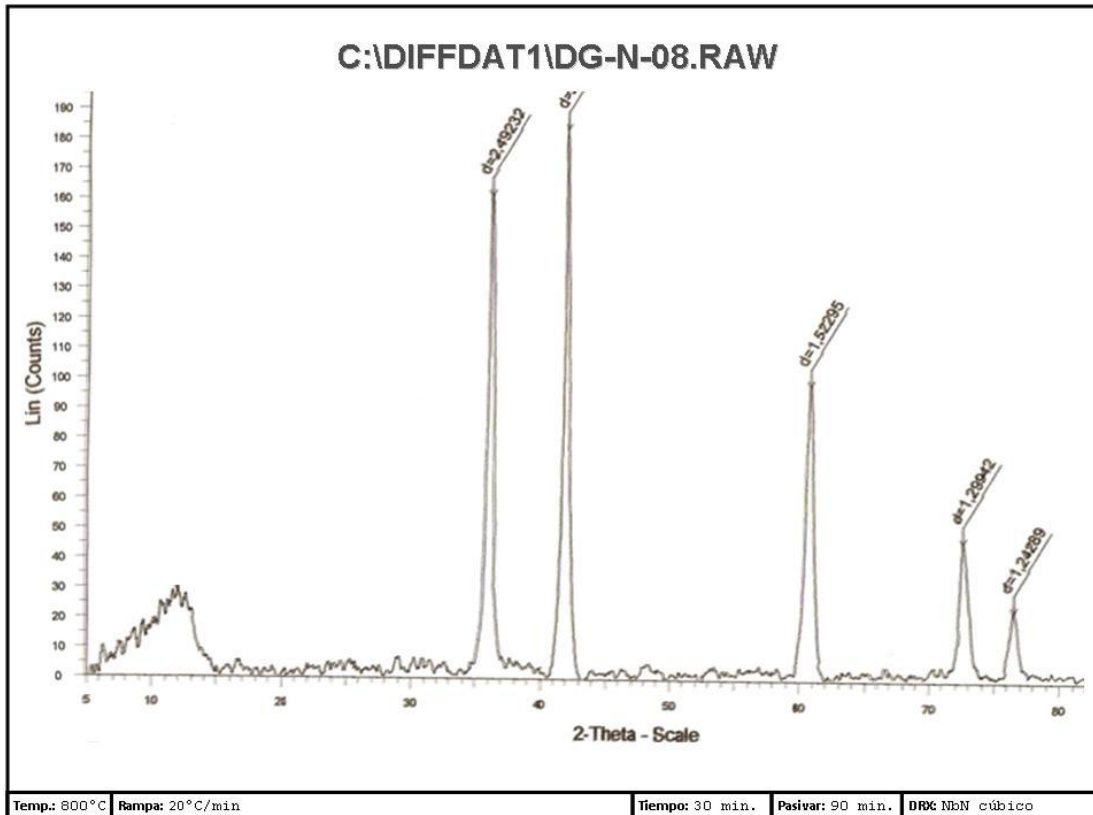
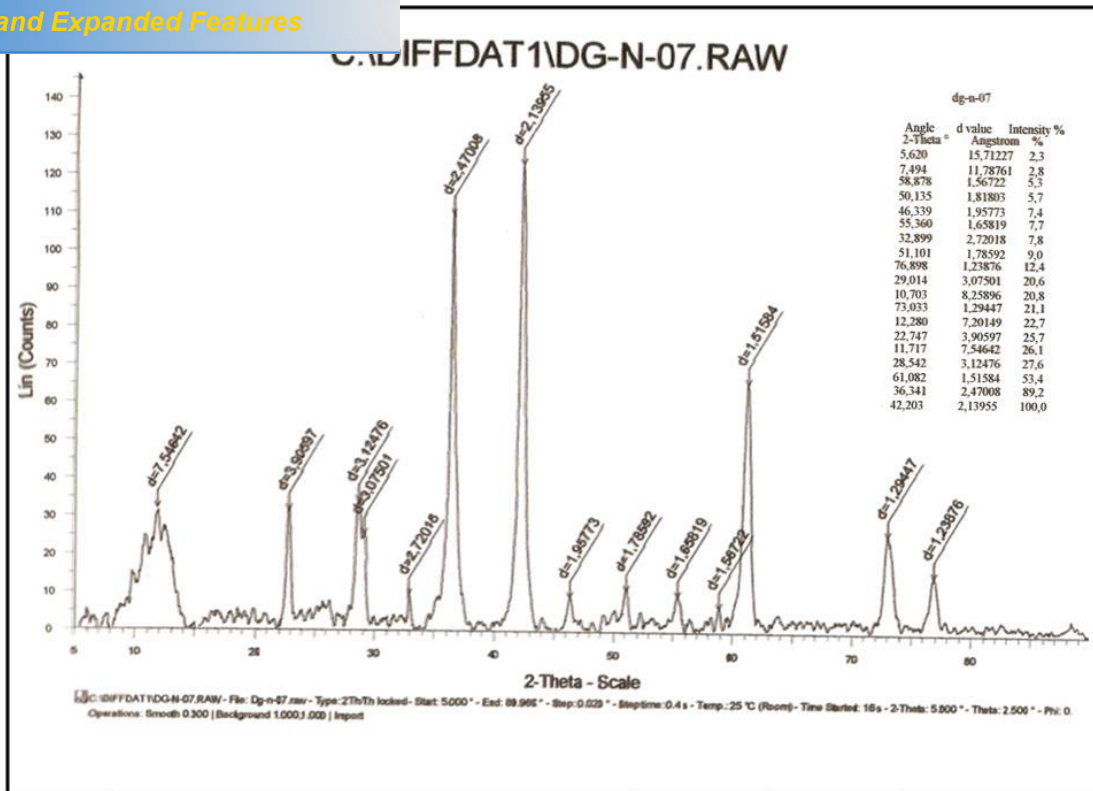
Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

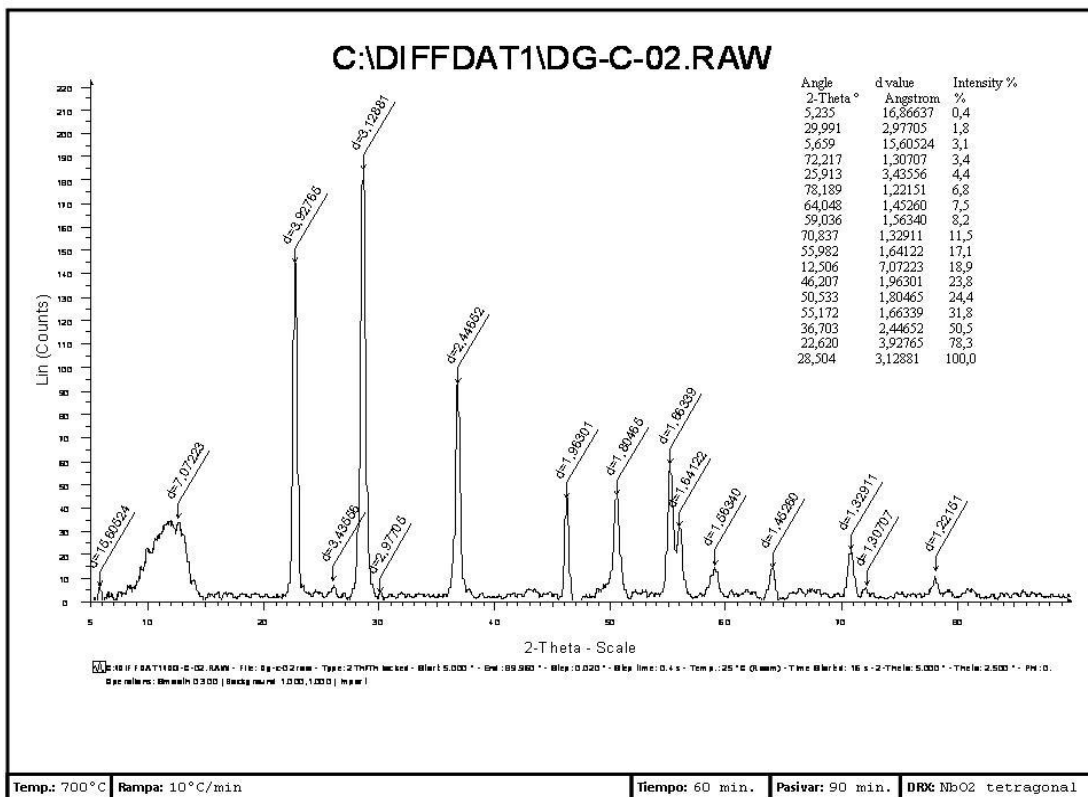
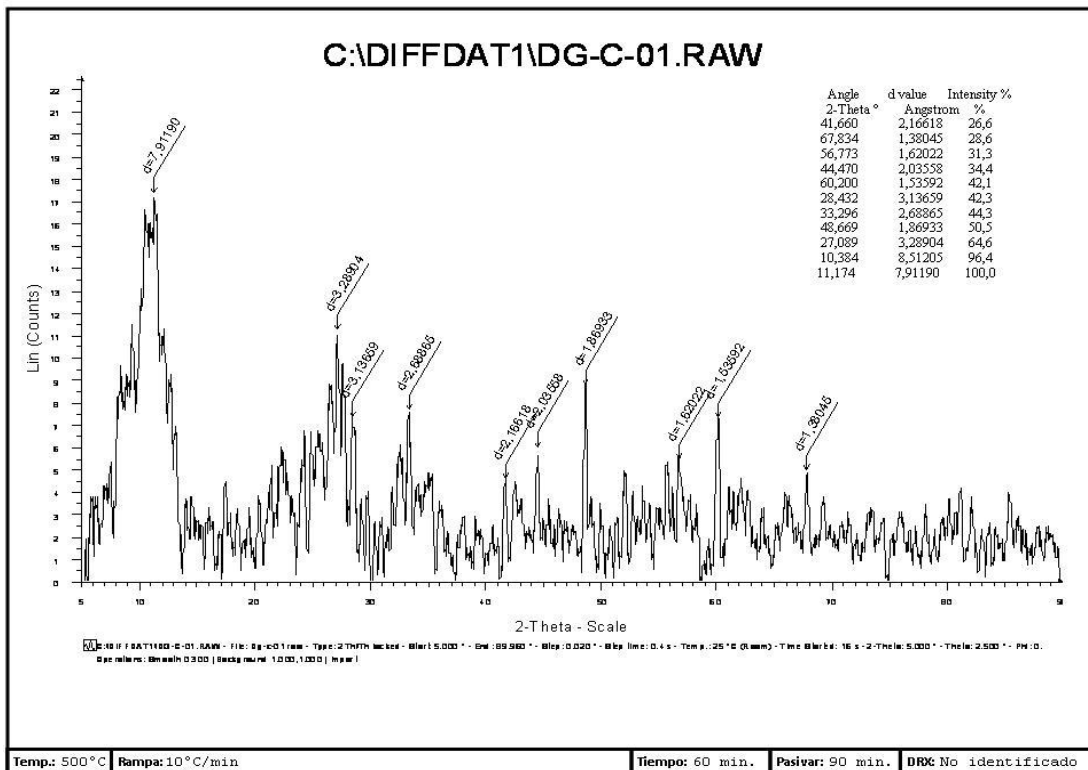


Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

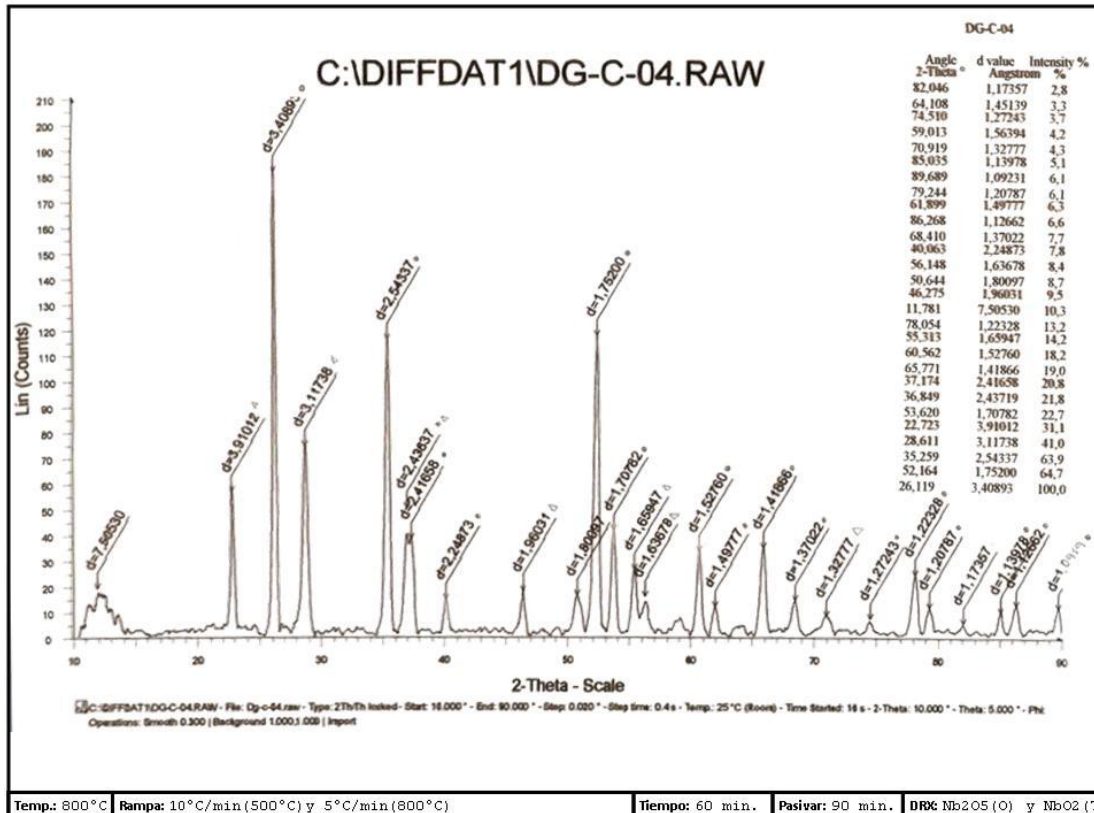
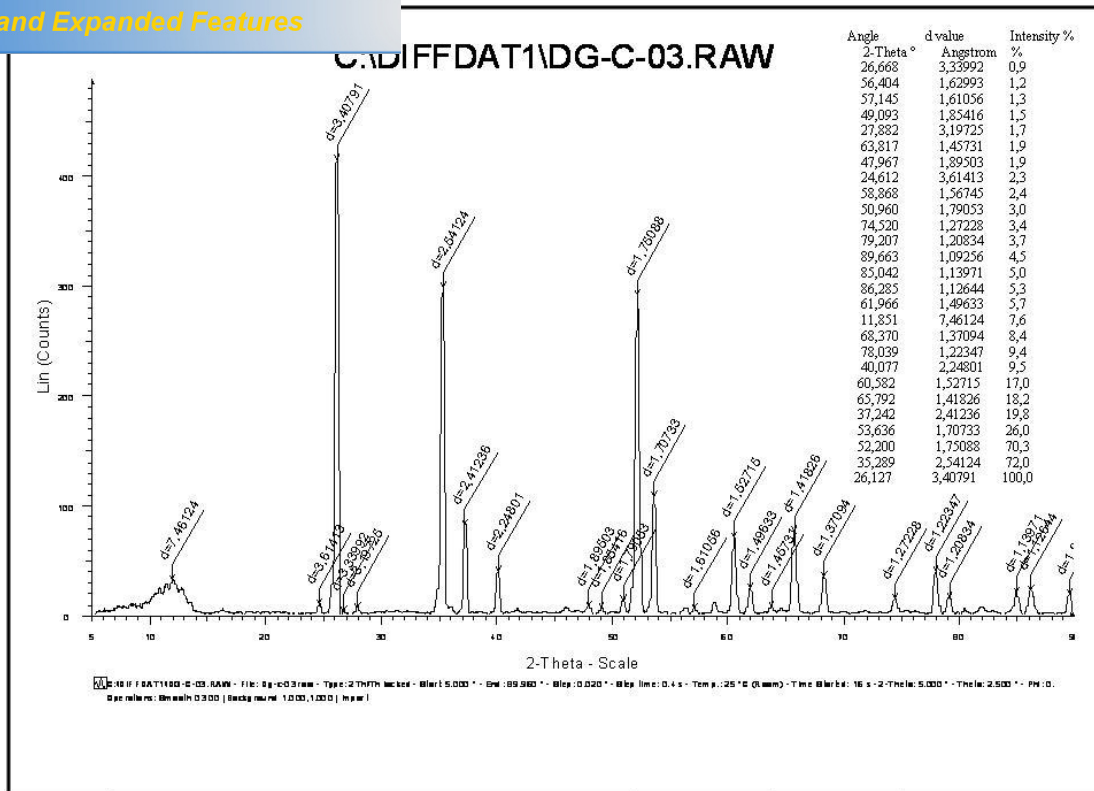


Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

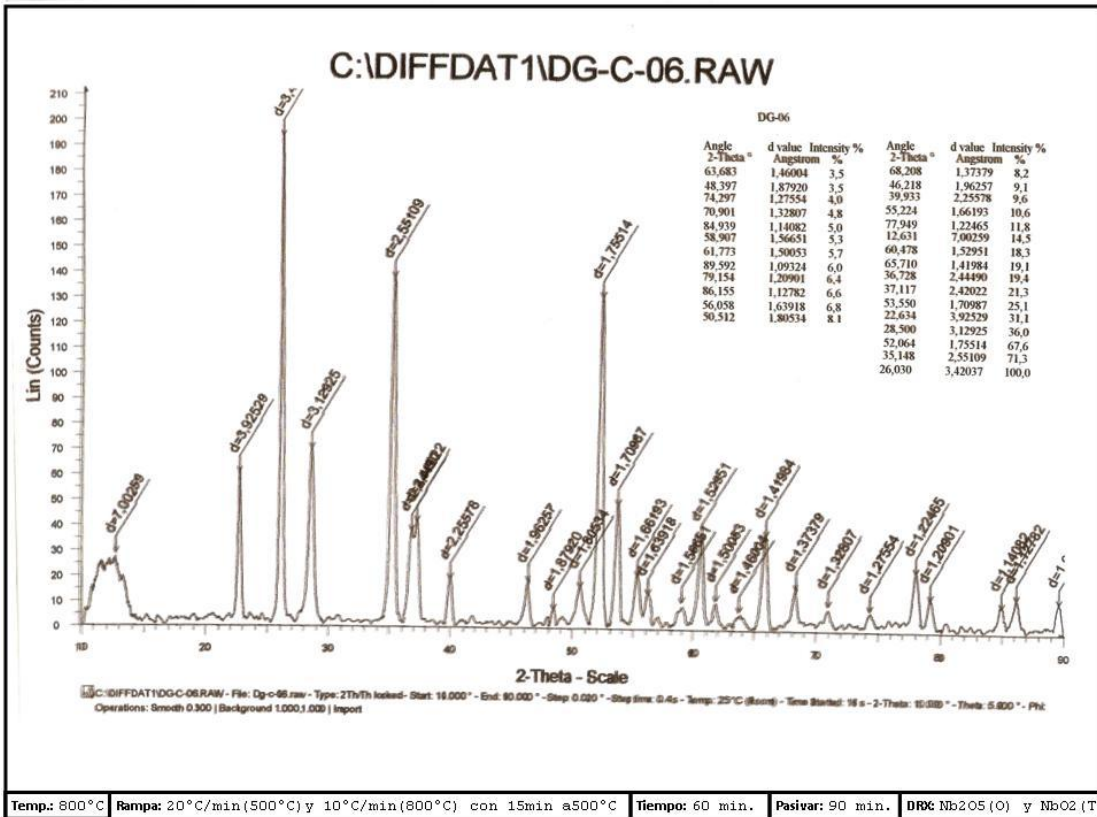
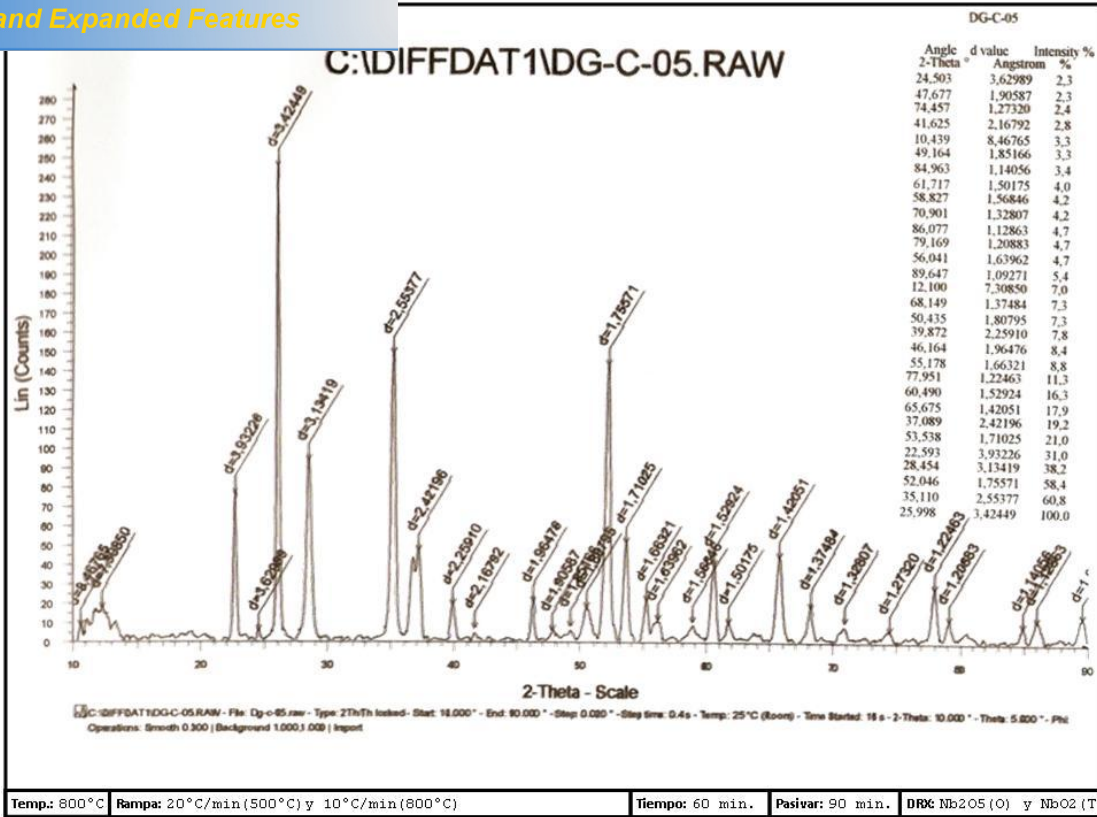




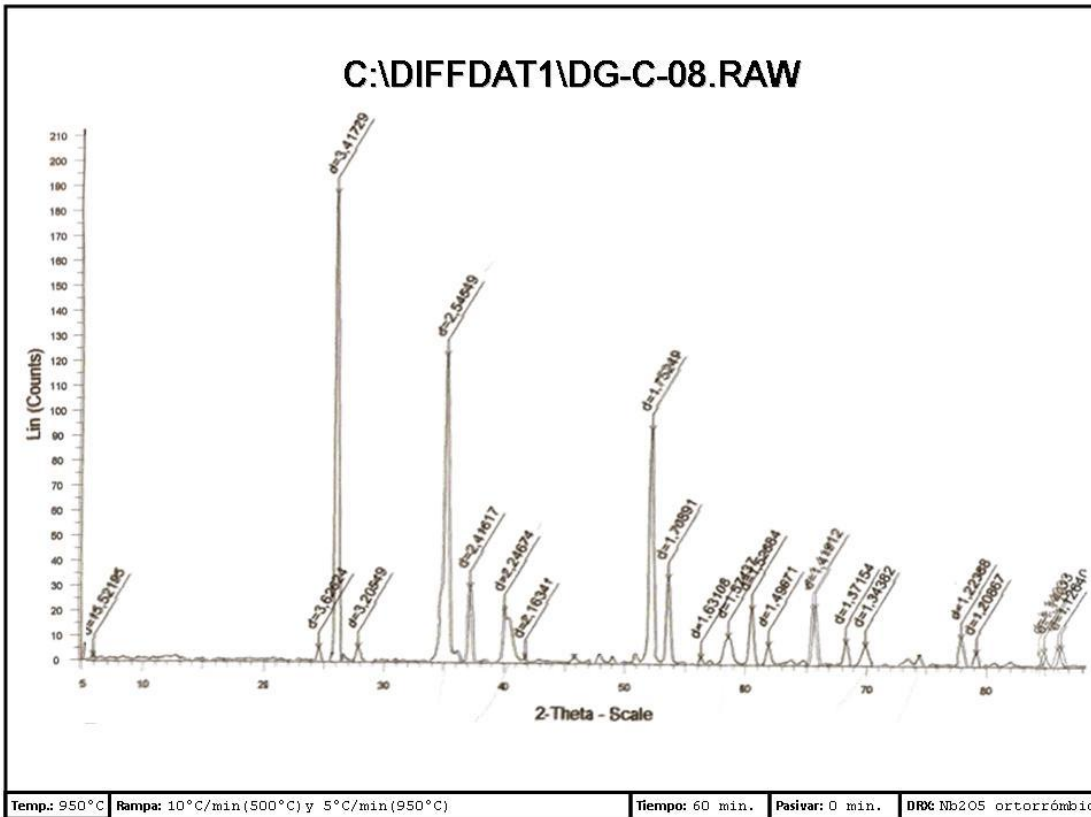
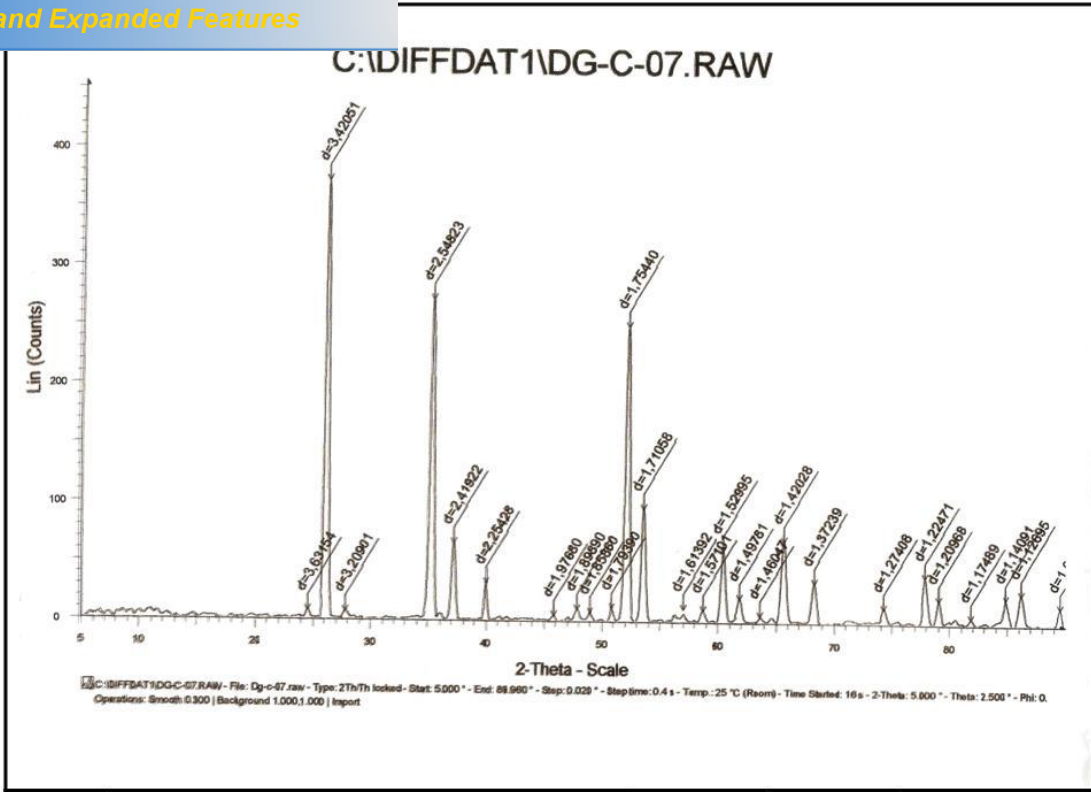
Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features



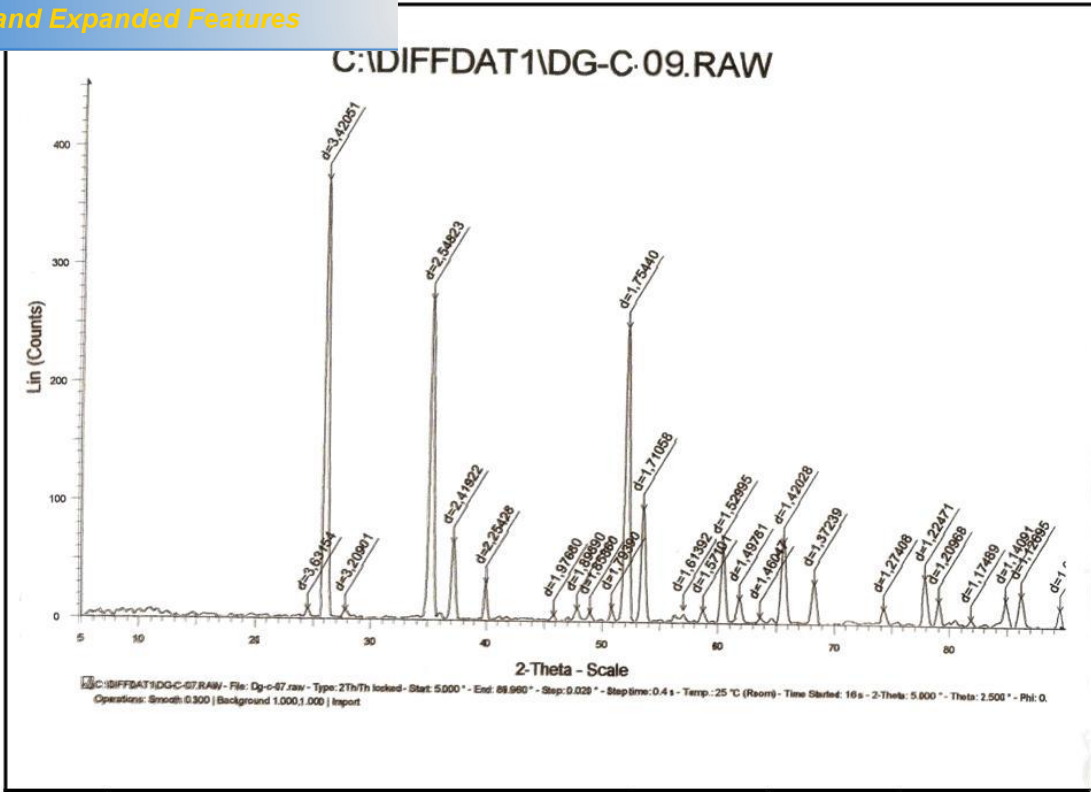
Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features



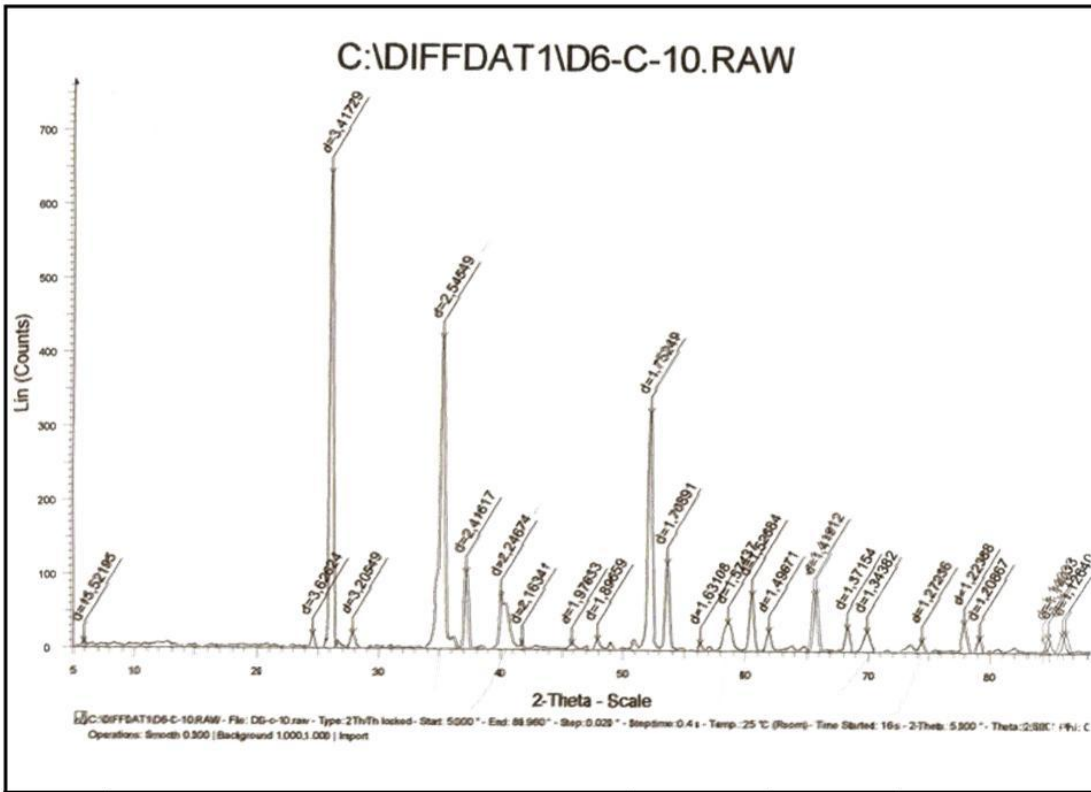
Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features



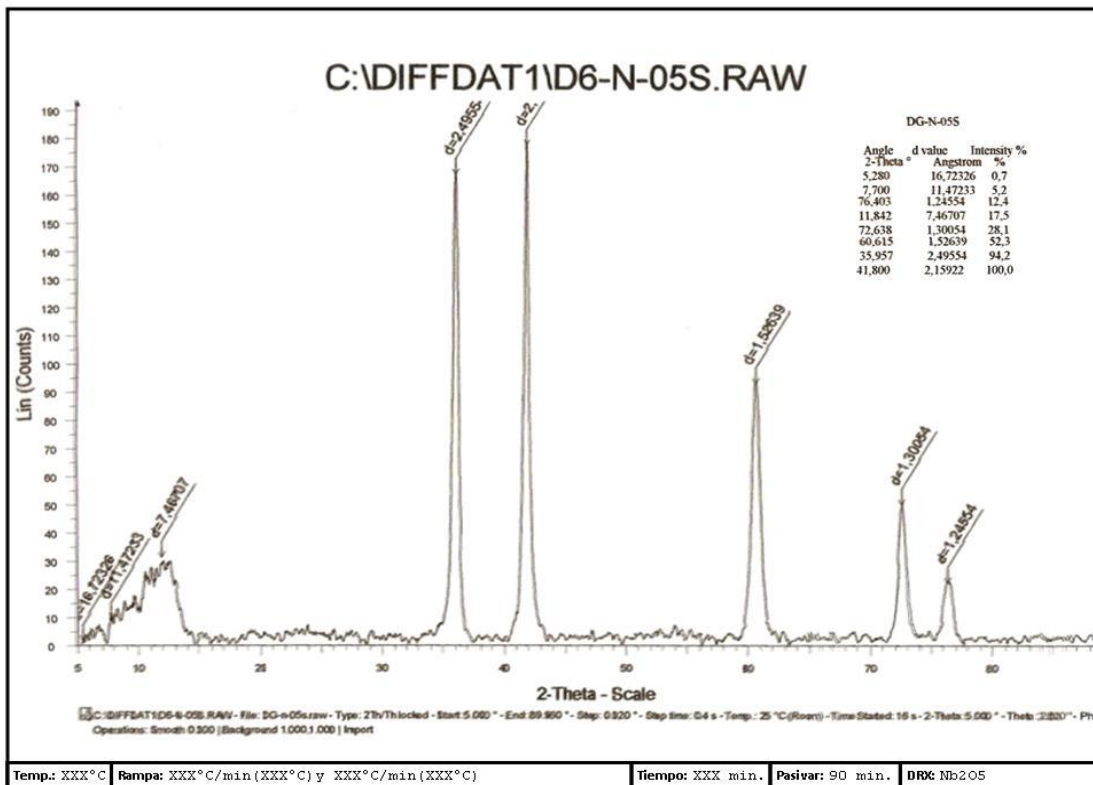
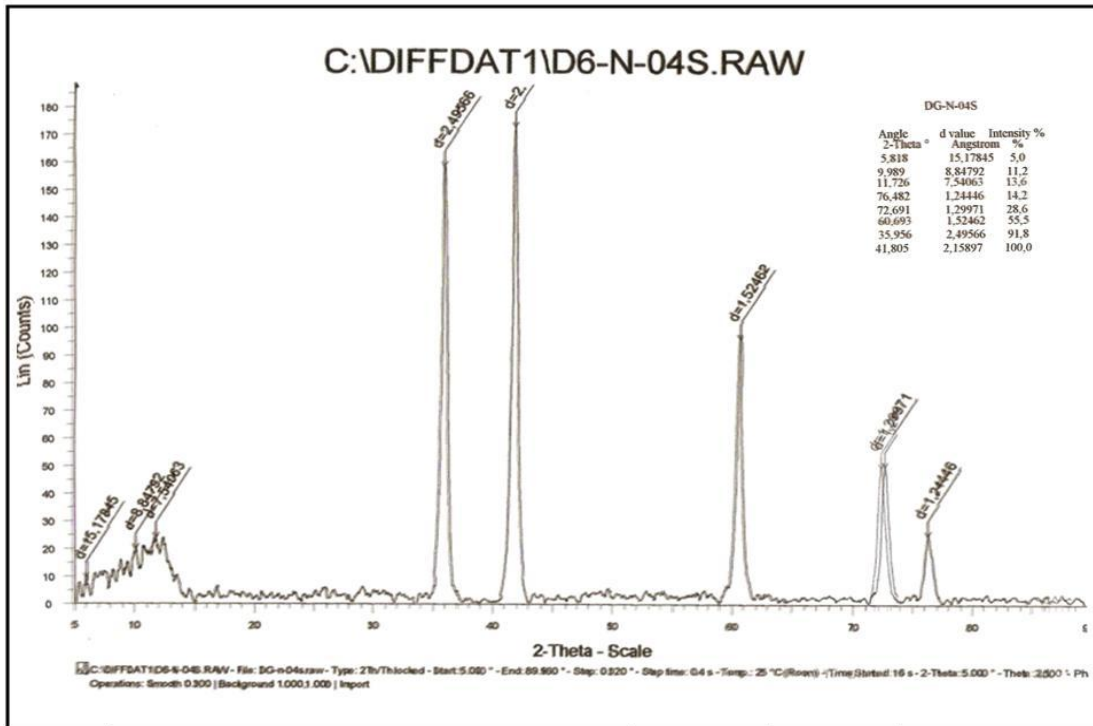
Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features



Temp: 950°C Rampa: 20°C/min. Tiempo: 60 min. Pasivar: 0 min. DR8c Nb205 ortorrómbic



Temp: 950°C Rampa: 10°C/min(500°C) y 5°C/min(950°C) Tiempo: 120 min. Pasivar: 0 min. DR8c Nb205 ortorrómbic



Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

