

# Síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro y evaluación de sus propiedades catalíticas en la conversión de residuo de vacío

Synthesis of iron oxide nanoparticles and evaluation of their catalytic properties in vacuum residue conversion

JOELIS VERA <sup>1</sup>, SUSANA MARTÍNEZ <sup>2,\*</sup>, NOHEILLY VÁSQUEZ <sup>1</sup>,  
TIBISAY GOLINDANO <sup>1</sup>, BLAS DELGADO <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización (RIIE),

<sup>2</sup>Gerencia de Investigación estratégica en FAJA, <sup>3</sup>Gerencia Química Analítica.

PDVSA Intevp, Los Teques – República Bolivariana de Venezuela.

\*[martinezsi@pdvsa.com](mailto:martinezsi@pdvsa.com)

## RESUMEN

En esta investigación se reporta la síntesis y evaluación de la actividad catalítica de nanopartículas de óxidos de hierro hacia la conversión de residuo de vacío y simultáneamente en la reacción de desplazamiento del gas de agua, esta última para generar hidrógeno *in situ*. Las nanopartículas de óxido de hierro fueron sintetizadas utilizando el método de reducción química. Se estudió el efecto de la temperatura sobre la síntesis, para ello se efectuó un barrido de temperatura desde 180 hasta 300°C. La caracterización de los catalizadores se realizó empleando Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución y Difracción de Rayos X. Se encontró que al incrementar la temperatura de síntesis se incrementó también el tamaño de partícula. De manera de determinar el efecto catalítico se llevaron a cabo dos tipos de reacciones: térmicas y catalíticas. Los resultados indicaron que la conversión del corte 500°C<sup>+</sup> fue de 20,9 %p para el proceso catalítico y 18,6 %p para el proceso térmico.

**Palabras clave:** Nanopartículas de hierro, reacción de desplazamiento del gas de agua, residuo de vacío.

## ABSTRACT

Iron nanoparticles by reduction method in different temperature (180°C-300°C) were prepared and, then, tested as a prospective catalyst to vacuum residue conversion in two kind of reactions: cracking/hydrogenation and water gas shift; to upgrade the feed. 500°C cut conversion and gases products were analyzed. The catalysts were characterized by elemental analysis by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). Respect to the synthesis it was found that high disperse nanoparticles with different size distribution were obtained and increasing temperature, rising too particle size. In order to establish the catalytic activity of the nanoparticles, two types of processes were performed: a thermal process and a catalytic process. The conversion of the 500°C<sup>+</sup> cut was 20.9 wt% with the catalytic process and 18.6 wt% with the thermal process.

**Keywords:** Iron nanoparticles, vacuum residue, water gas shift reaction.

## INTRODUCCIÓN

La creciente demanda energética mundial y la disminución progresiva de las reservas de crudos livianos y medianos han obligado a la búsqueda de nuevas tecnologías, dirigidas al aprovechamiento de crudos pesados (CP) y extrapesados (XP), los cuales constituyen las reservas del petróleo más grandes del mundo y representan un desafío en todas las etapas de producción. Desde su recuperación en los yacimientos, por su alta viscosidad, hasta la refina-

ción, que requiere gran consumo de energía e hidrógeno para su procesamiento. Las tecnologías que involucran adición de hidrógeno, se hacen necesarias para incrementar la relación H/C, reducir el peso molecular promedio y remover los heteroátomos presentes en el crudo [1a]. En estos procesos, los átomos de hidrógeno promueven las reacciones de ruptura de enlace C-C y controlan la polimerización, reduciendo así la producción de coque y aumentando el rendimiento y la calidad de los productos destilados. La incorporación del hidrógeno a la carga se realiza vía catalítica, por lo tanto es claro que el rendimiento y calidad de los productos, en el mejoramiento de CP, XP y/o residuos, podrían mejorarse desarrollando catalizadores más eficientes [1b].

Los catalizadores que hasta ahora se han utilizado para el tratamiento de crudos livianos presentan ciertos inconvenientes cuando la alimentación es un CP o XP. Dichos catalizadores son comúnmente constituidos por sulfuros de metales del grupo 5 ó 6 (V o Mo) promovidos por sulfuros de metales del grupo 9 ó 10 (Co o Ni) soportados en óxidos (de alta área específica, por ejemplo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que no son compatibles con la utilización de cargas pesadas, dada la desactivación que se produce en el catalizador por la presencia de metales, nitrógeno y materiales coquificables [2]. Para superar las deficiencias que presentan los catalizadores convencionales, se han desarrollado otros procedimientos que hacen uso de catalizadores altamente dispersos y que controlan las reacciones de coquificado, lográndose una conversión profunda (conversión de la fracción asfáltica) [2]. Los catalizadores dispersos conllevan a numerosas ventajas, entre ellas altas áreas superficiales específicas, contacto directo entre el catalizador y los hidrocarburos a tratar, lo que maximiza la reactividad y eficiencia del catalizador [2].

A corto y mediano plazo, la industria petrolera precisará de novedosas tecnologías de producción de hidrógeno a partir de materia prima accesible y abundante, y que sea al mismo tiempo ambientalmente amigable [3a]. Por otra parte, el hidrógeno está siendo foco de atención como fuente alternativa de energía, bien sea para su aprovechamiento directo o transformándolo en electricidad mediante turbinas de gas y celdas combustibles de potencia. Actualmente, se cuenta con una gran variedad de métodos para la producción de hidrógeno [3b], la elección de la tecnología está sujeta a parámetros como el costo de inversión y otros parámetros asociados, como el impacto ambiental [4]. Dentro de las diversas alternativas existentes para generar hidrógeno, es de especial interés en este trabajo la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGSR por sus siglas en inglés), reacción de fácil manejo y bajo costo de producción [3b], además se ha evidenciado que el hidrógeno producido *in situ* es siete veces más activo que el suministrado externamente [5a].

En esta investigación se evaluó la actividad catalítica de nanopartículas de óxidos de hierro, dispersas en una mezcla de hidrocarburos de alto peso molecular, en la conversión de residuo de vacío y simultáneamente en la reacción de desplazamiento del gas de agua:  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vap})} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$  ( $\Delta H^\circ = -41.17 \text{ kJ/mol}$ ), esta última para generar hidrógeno *in situ*. Todas las pruebas se llevaron a cabo en una planta escala laboratorio con flujo semi-continuo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis de las nanopartículas se llevó a cabo utilizando el método de reducción química [5b], partiendo de un compuesto organometálico de hierro. Las síntesis se efectuaron en un reactor por carga a una presión de hidrógeno que se ubica entre 3000 - 4000 kPa y con una velocidad de agitación entre 400 - 500 rpm. El procedimiento consistió en agregar 3,75 g

del precursor de hierro, 0,3 g de surfactante no iónico (para evitar la agregación de las partículas una vez formadas) y 100 g de una mezcla de hidrocarburos aromáticos y parafínicos de alto peso molecular, como medio o matriz orgánica, donde se dispersarán las partículas una vez formadas. Luego de añadir todos los reactivos se procedió a llevar el sistema a la temperatura de síntesis con un tiempo de reacción de 6 a 24 horas. Se evaluó el efecto de la temperatura sobre el producto, para ello se efectuó un barrido desde 180 hasta 300°C. La caracterización de los catalizadores se realizó empleando Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (MET).

Posteriormente a la síntesis y caracterización de las nanopartículas se efectuaron las pruebas de conversión del residuo de vacío (corte 480°C<sup>+</sup>), las cuales se dividieron en dos grupos de reacciones: i) Pruebas térmicas o blancos y ii) Pruebas catalíticas. Las pruebas fueron realizadas en una planta escala laboratorio, se emplearon 150 g de residuo de vacío (RV). Las condiciones de operación fueron las siguientes: Relación molar H<sub>2</sub>O/CO = 1-2, temperatura 300-380°C, presión 600-1400 kPa y tiempo de residencia 10-30 minutos. La caracterización de los productos de reacción (gases, líquidos y sólidos) se efectuó a través de diversas técnicas, entre ellas: destilación simulada (norma ASTM D-7169), insolubles en heptano y tolueno (norma ATAE-140) y cromatografía de gases (norma UOP-539). La conversión de la fracción 500°C<sup>+</sup> (X<sub>500°C<sup>+</sup></sub>) se determinó a través de la destilación simulada con la ecuación:

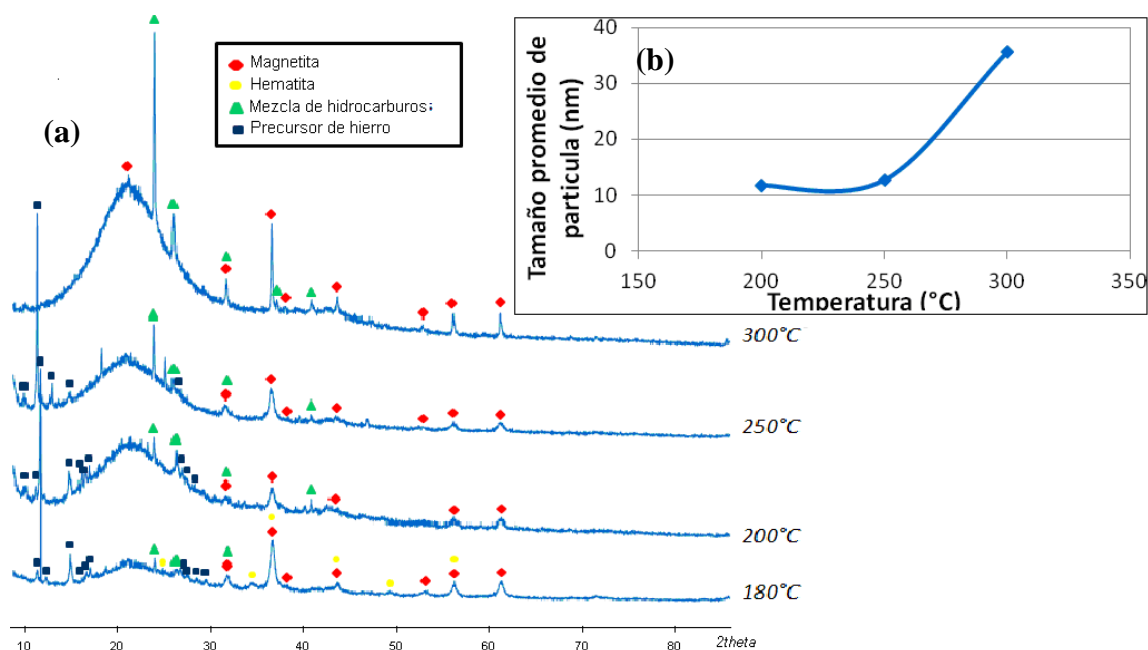
$$X_{500^{\circ}C^{+}} = \frac{M_{RV_i} * \%F_{500^{\circ}C^{+}i} - M_f * \%F_{500^{\circ}C^{+}f}}{M_{RV_i} * \%F_{500^{\circ}C^{+}i}}$$

donde  $M_{RV_i}$  = masa de RV antes de la reacción;  $\%F_{500^{\circ}C^{+}i}$  y  $\%F_{500^{\circ}C^{+}j}$  = porcentaje de dicha fracción en el RV antes y después de la reacción, respectivamente;  $M_f$  = masa del producto pesado después de la reacción.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis por DRX generó los difractogramas mostrados en la Figura 1. Para el sólido sintetizado a 180°C se observan las señales generadas por las fases de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), reflexiones en 2θ igual a 24,70°; 33,36°; 35,63°; 43,19°; 49,52°; 53,62°; 57,13°; 62,87° (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y 30,25°; 35,63°; 43,19°; 57,13°; 62,69° (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Mientras que para las nanopartículas sintetizadas a 200, 250 y 300°C se observan las señales generadas solo por la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), reflexiones en 2θ igual 18,36°; 30,17°; 35,52°; 37,17°; 43,14°; 53,52°; 57,03°; 62,61° y 74,05°. Es conocido que nanopartículas hierro (especialmente como Fe<sup>0</sup>) una vez obtenidas pueden someterse a reacciones espontáneas no deseadas e incontrolables: (i) oxidación de la superficie [6], (ii) aglomeración, y (iii) la corrosión. Solo es posible obtenerlas en estado cerivalente y conservarlas por encapsulación con películas delgadas de, por ejemplo, sílice, polímeros, nitruro de boro y carbón [7a].

En la Figura 1a, se observa que para las nanopartículas sintetizadas a 180, 200 y 250 °C, los picos resultaron ser poco definidos, tendiendo al comportamiento de un material amor-



**Figura 1.** a) Difractogramas de los óxidos de hierro sintetizados a diferentes temperaturas; y b) tamaño promedio Scherrer en función de la T de síntesis

fo; mientras que en la síntesis que se llevó a cabo a 300°C los picos fueron más definidos. Es de hacer notar que no necesariamente la aparición de picos anchos indica la presencia de material amorfo, en general, cualquier imperfección de la red hará que las líneas de difracción se amplíen. Por lo tanto, dislocaciones, vacancias, sustituciones y defectos similares conducen al incremento de la tensión de la red cristalina. Si un cristal se divide en dominios más pequeños que difractan incoherentemente, entonces ocurrirá la ampliación de los dominios del tamaño, lo cual se verá reflejado en el ensanchamiento de las señales de difracción [6a]. En el caso de nanopartículas, la anchura mostrada por los picos de difracción es indicativa de que el volumen de los cristallitos difractantes es comparable a la longitud de onda de los rayos X incidentes [7b]. Dicho efecto puede ser determinado por la ecuación de Scherrer [6b]:

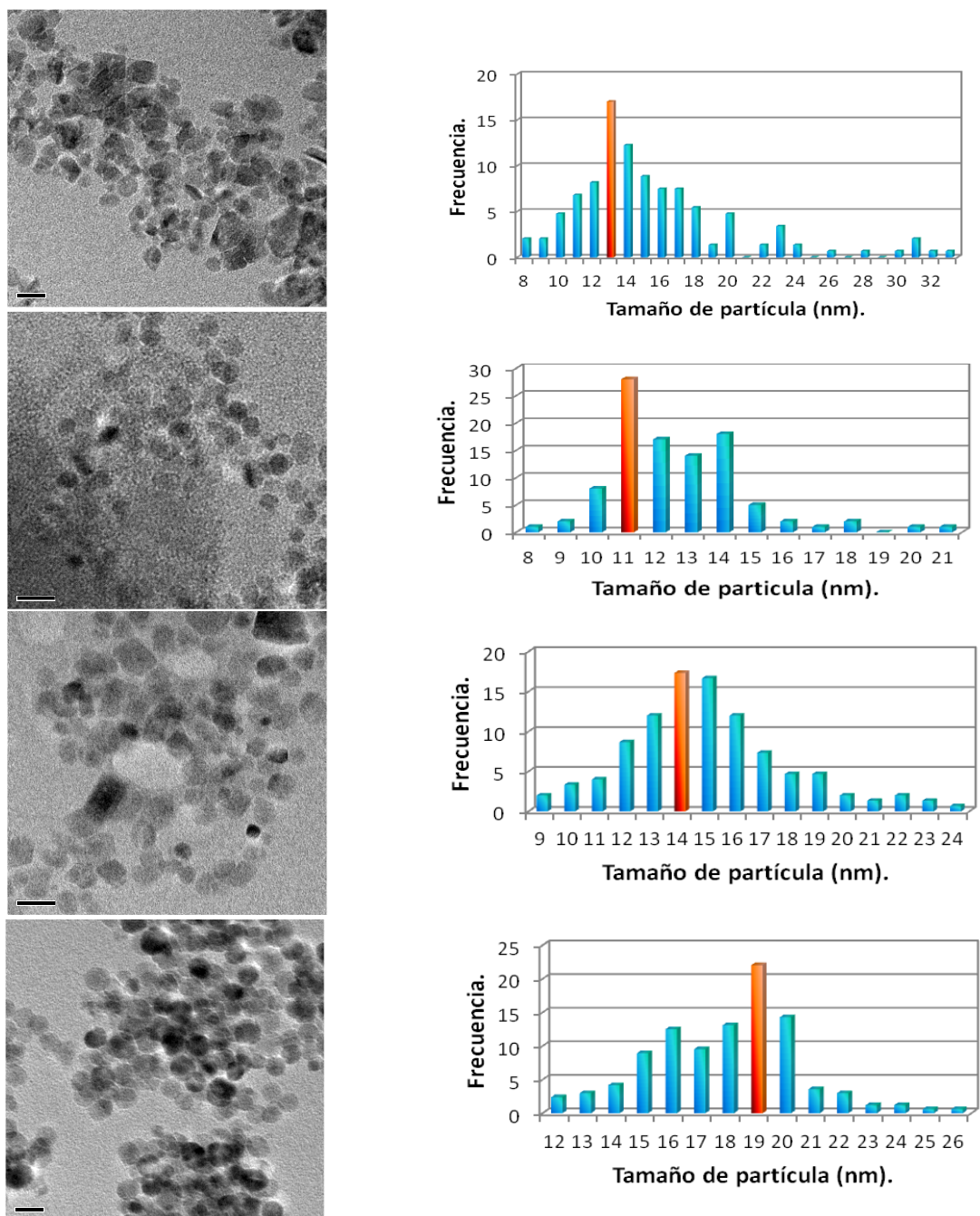
$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

donde  $t$  es el tamaño medio del cristal,  $K$  el factor de forma,  $\lambda$  la longitud de longitud de los rayos X,  $\beta$  el ancho del pico a media altura y  $\theta$  el ángulo de Bragg.

El tamaño promedio de las partículas de magnetita y magnetita/hematita fue calculado a partir del ancho del pico de difracción a media altura empleando la ecuación de Scherrer. El tamaño promedio de las partículas sintetizadas (a 180°C) fue de 13,5 nm y para las sintetizadas a 200°C fue de 11,8 nm; de 12,7 nm a 250°C y 35,7 nm a 300°C. En la Figura 1b se resumen los resultados obtenidos para las nanopartículas de magnetita, de acuerdo a los cuales se puede decir que para el procedimiento de síntesis empleado el tamaño de partícula aumenta a medida que se incrementa la temperatura de síntesis.

En la Figura 2 se ilustran las micrográficas e histogramas correspondientes al sólido sintetizado, en cada caso se evidencia morfología esférica y una distribución de tamaño de partículas amplia, de entre 8 y 33 nm, siendo el tamaño promedio ponderado de 13 nm para el

sólido sintetizado a 180°C, 11 nm a 200°C, 14 nm a 250°C y 19 nm a 300°C. Se evidencia que el tamaño de partícula determinado por MET-AR tiene buena aproximación a los tamaños calculados por DRX, solo se alejan cuando la temperatura de síntesis es de 300°C. Esto se atribuye al hecho de que cuando en el sólido existen cristales grandes, por encima de los 30 nm de tamaño, son éstos los que contribuirán en mayor medida a las reflexiones generadas por los rayos X difractados.



**Figura 2.** Micrografía (MET) e Histograma obtenido para las nanopartículas sintetizadas a: a) 180°C, b) 200°C, c) 250°C y d) 300°C.

El estudio de la actividad catalítica, de los sólidos obtenidos, se llevó a cabo a través de pruebas con residuo de vacío (3,2°API), utilizando la reacción de desplazamiento del gas

de agua a altas temperaturas como fuente de hidrógeno. Es de hacer notar que para determinar la actividad del catalizador se hace seguimiento al corte 500°C<sup>+</sup> que es la fracción más pesada del residuo de vacío, característica de interés cuando se trabaja con este tipo de alimentación, ya que los catalizadores se diseñan con la finalidad de que conviertan, preferiblemente, las moléculas más grandes y de mayor peso molecular en estructuras de menor tamaño. En primera instancia, se hace seguimiento a esta propiedad antes y después de la reacción; no obstante, luego de verificar si hubo cambios se procede a cotejar con los productos gaseosos y sólidos; si su aparición es significativa y además se obtiene alta conversión en la fracción 500°C<sup>+</sup>, es indicativo de que predominan las reacciones de craqueo y policondensación, las cuales se deben evitar o minimizar porque los productos gaseosos y sólidos poseen bajo valor comercial, en este caso no se presentan los resultados de sólidos. Si por el contrario se observa poca producción de gases y sólidos, lo más probable es que los cortes IBP-220°C y 200-350°C (IBP Initial Boiling Point por sus siglas en inglés) estén incrementando a expensas de las fracciones más pesadas. En el gráfico de la Figura 3 se observa que la prueba que se llevó a cabo sin agua y sin monóxido de carbono (N<sub>2</sub>(g)) alcanzó una conversión del corte 500°C<sup>+</sup> de 18,2 %p, siendo una conversión solo por efectos térmicos; luego se muestran las conversiones de la misma fracción al incluir los gases de reacción por separado (CO(g)/N<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>O(v)/N<sub>2</sub>(g)), allí se evidencia que la presencia de CO baja la conversión, mientras que el vapor de agua la incrementa. Se podría decir que cuando se emplea CO por separado éste tiende a inhibir las reacciones de craqueo, y cuando se emplea solo vapor de agua actúa como fuente de hidrógeno; sin embargo, es necesario realizar estudios más detallados para determinar el efecto que origina dichos comportamientos. Por su parte en la prueba con los gases de reacción (CO(g)/H<sub>2</sub>O(v)/N<sub>2</sub>(g)), la conversión se mantuvo en 18,6 %p, es posible que la mezcla de CO(g) y vapor de agua actúe como fuente de hidrógeno a través de la WGSR, suposición corroborada por medio del análisis de los gases (Figura 4), donde se verificó la presencia de hidrógeno. En la literatura se ha reportado la reacción de desplazamiento del gas de agua únicamente por vía catalítica [8], en este caso, es posible que el residuo de vacío empleado contenga componentes que promuevan la WGSR, porque en todas las reacciones se detectó hidrógeno en los productos gaseosos.

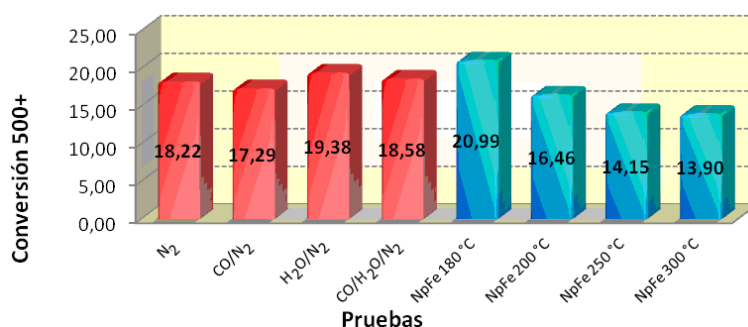


Figura 3. Conversión de la fracción 500°C<sup>+</sup> para las pruebas catalíticas y térmicas

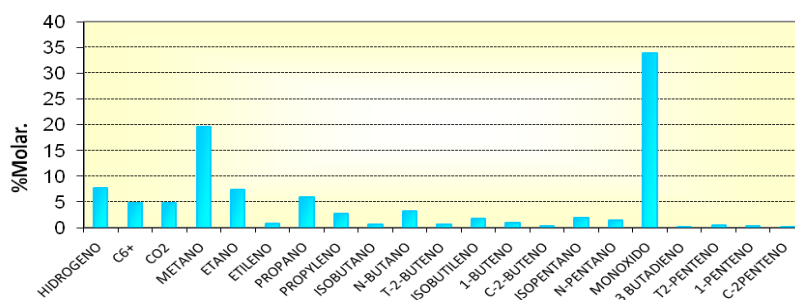


Figura 4. Productos gaseosos de la prueba con CO (g)/H<sub>2</sub>O (v)

Por otra parte, al agregar nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  al sistema (sintetizadas a  $180^\circ\text{C}$ ), se observó que la conversión se incrementa alcanzando un 20,9 %p; mientras que con las nanopartículas de magnetita (sintetizadas por encima de  $200^\circ\text{C}$ ) la conversión fue menor, no hubo aporte catalítico; incluso al ser comparadas con las pruebas térmicas la conversión fue menor (Figura 3:  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  y  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ ). Es posible que la hematita sea la fase catalítica, ya que el único catalizador que la contenía fue el que promovió las reacciones de craqueo e hidrogenación. Además, en la Figura 3 se observa, que a medida que aumenta la temperatura de síntesis del catalizador, disminuye la conversión  $500^\circ\text{C}^+$ ; en la literatura ha sido ampliamente reportado que un aumento en el tamaño de partícula trae como consecuencia disminución del área superficial y esto a su vez podría disminuir la actividad catalítica.

## CONCLUSIONES

El método de reducción química es apropiado para la generación de nanopartículas de magnetita y magnetita/hematita en las condiciones de reacción empleadas y solo con variar la temperatura se logra cambiar el tamaño de partícula. En cuanto a la actividad catalítica, se encontró que se obtiene mayor porcentaje de conversión de la fracción  $500^\circ\text{C}^+$  cuando se utiliza el catalizador sintetizado a  $180^\circ\text{C}$ , seguido de los sintetizados a  $200^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ . Las nanopartículas de magnetita y magnetita/hematita no favorecen las reacciones de craqueo e hidrogenación pero si favorecen la WGSR.

## REFERENCIAS

1. (a) J.P. Wauquier. "El refinado del petróleo: Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación", Ediciones Díaz de Santos, Madrid, 2004. Pp 1-20; 373-399. (b) N. Panariti, A. Del Bianco, G. Del Piero, M. Marchiona. *App. Catal. A: Gen.* 204 (2000) 203-213.
2. G. Rivas. "Estudio comparativo de la catálisis ultradispersa aplicada en procesos de hidrotreatmento de fracciones pesadas de hidrocarburo." Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela, 2000.
3. (a) C. Carrero, S. Martínez, J. De Jesús. *Visión Tecnológica, Edición Especial.* 10 (2007) 115-127. (b) E. Ortega, J. François. *Proc. Int. Joint Meet. Cancún, México, 2007.* Pp. 555-563.
4. T.J. Ahrens, K.G. Holland, G.Q. Chen *Geophys. Res. Lett.* 29 (2002) 541-544.
5. (a) F.T.T. Ng, I. Milad. *App. Catal. A: Gen.* 200 (2000) 243-254. (b) C. Vollmer, C. Janiak. *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2039-2057.
6. (a) Y.F. Li, Y.J. Hu, G.J. Huang, C.Z. Li. *Particuology* 11 (2013) 460-467. (b) X. Qu, N. Kobayashi, T. Komatsu. *ACSNano*, 4 (2010) 1732-1738.
7. (a) M. Bystrzejewski, M.H. Rummeli. *Polish J. Chem.* 81 (2007) 1219-1255. (b) H.P. Klug, L.E. Alexander. "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", 2nd ed. Wiley, New York, 1974.
8. S.S. Hla, D. Park, G.J. Duffy, J.H. Edwards, D.G. Roberts, A. Ilyushechkin, L.D. Morpeth, T. Nguyen. *Chem. Eng. J.* 146 (2009) 148-154.