

Comparación del método de síntesis de sólidos intersticiales de Nb-Mo/Al₂O₃ en la hidrodesulfuración de un VGO

Comparison of synthesis method of Nb-Mo/Al₂O₃ interstitial solids in VGO hydrodesulfurization

Carolina Pfaff¹, Douglas Gonzalez² y Carlos la Maida³

¹ Departamento Química Aplicada. Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela. Caracas. Venezuela.

carolina.pfaff@gmail.com

² Escuela Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela. Caracas. Venezuela

douglasg5986@gmail.com

³ Departamento de Matemática Aplicada Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela. Caracas. Venezuela.

carlos.lamaida@gmail.com

Recibido 1/12/2016

Aceptado para publicación 1/3/2019

Resumen

Se sintetizaron catalizadores bimetalicos a partir de un complejo metal-orgánico soportado en alúmina con una relación Nb:Mo de 1:4 por el método de Descomposición Térmica (DT) utilizando H₂ y N₂ como gases de síntesis y se compararon con el carburo y nitruro de la misma relación obtenidos por el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP) con la mezcla CH₄/H₂ y el NH₃ como gases de reacción, respectivamente. La caracterización fisicoquímica arrojó la presencia de diversas especies monometálicas y bimetalicas de NbMo dispersas en la superficie del soporte. La evaluación catalítica en HDS de VGO mostró mayores conversiones para los sólidos con mayor porcentaje de especies carburadas cuya formación se favorece por el efecto reductor del gas de síntesis.

Palabras clave: Carburo, nitruro, niobio molibdeno

Abstract

Bimetallic catalysts were synthesized from a metal-organic complex supported on alumina with a Nb:Mo ratio of 1:4 by the thermal decomposition method (DT) using H₂ and N₂ as synthesis gases and compared to carbide and nitride with the same ratio obtained by the method Temperature-Programmed Reaction (RTP) with CH₄ / H₂ and NH₃ as reaction gases, respectively. Physicochemical characterization showed the presence of various phases of monometallic and bimetallic NbMo species well dispersed on the surface of the support. Catalytic evaluation of VGO HDS showed higher conversions for solids with larger percentage of carburized species, which formation is promoted by the reducing effect of the synthesis gas

Keywords: Carbides, Molybdenum, Niobium, Nitrides

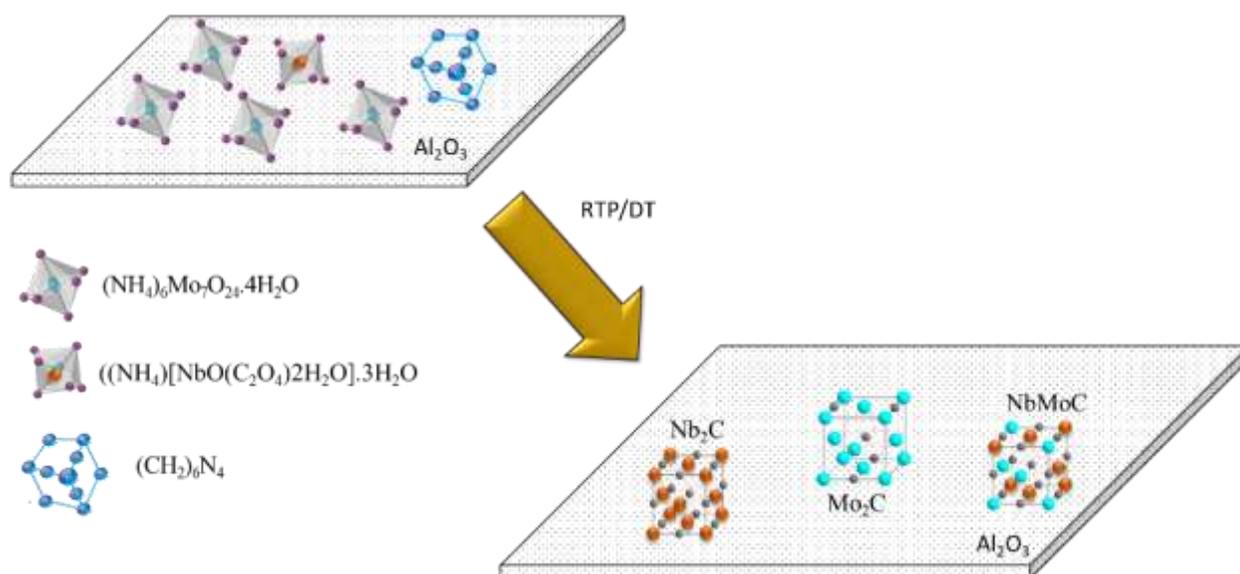
Highlights

1. Las concentraciones de las soluciones a emplear se mantuvieron fijas para la síntesis de los precursores a fin de obtener relación molar Nb:Mo de 1:4
2. Las bandas de IR próximas a 850 cm⁻¹ son indicativas del grupo niobil, debido al estiramiento del enlace Nb=O

3. El ambiente reductor del H_2 permitiría la formación de fases carburadas, en mayor proporción que en el caso del N_2 .
4. El catalizador de NbMo soportado en alúmina con mayor proporción de fases carburadas mostró mejor conversión hacia la reacción de eliminación de azufre en fracciones pesadas de crudo

© Sociedad Venezolana de Catálisis

Resumen Gráfico / Graphical Abstract



1. Introducción

A nivel mundial las reservas de crudo liviano han venido disminuyendo, resaltando la importancia que tiene Venezuela en relación a este hecho, puesto que posee la mayor fuente de reservas de hidrocarburos líquidos pesados y extrapesado ubicada en la Faja Petrolífera del Orinoco. Este crudo contiene un elevado contenido de heteroátomos, principalmente azufre, el cual no es retirado en su totalidad en el proceso de refinación que se emplea actualmente en el país, impidiendo el cumplimiento de las regulaciones ambientales impuestas a los combustibles, es por ello que el auge en este momento es el desarrollo de distintas tecnologías entre las que destacan aquellas basadas en la síntesis de catalizadores que permitan una mayor eliminación de contaminantes del crudo, permitiendo obtener un producto final de mayor calidad y con las especificaciones requeridas. Entre este grupo de compuestos se encuentran los carburos y nitruros de metales de transición, los cuales son sintetizados insertando átomos de C o N dentro de la red cristalina del metal, confiriéndole a estos materiales características de sólidos covalentes, cristales iónicos y metales de transición [1]. Las propiedades catalíticas de estos sólidos han sido tema de investigación debido a propiedades como, su resistencia al envenenamiento, actividad y selectividad, lo cual se ha demostrado por su efectividad en un variado número de reacciones, las cuales incluyen las reacciones de Hidrodesulfuración (HDS) [2], de las diferentes corrientes de refinerías. A diferencia de las aplicaciones tradicionales en metalurgia, el uso de carburos y nitruros de metales de transición en catálisis requiere que las preparaciones generen sólidos con altas áreas superficiales, esto ha dirigido estudios al empleo de una serie de nuevas rutas de síntesis para mejorar las áreas superficiales de dichos sólidos [3].

Los carburos y nitruros basados en niobio se han empleado en numerosos sistemas catalíticos de distintas formas, tanto como fase activa [4], promotor o como su soporte en su forma de Nb_2O_5 [5]. Es a partir de los resultados obtenidos por Yu y col. [6] cuando estos sólidos

demonstraron tener potencial en las reacciones de hidrotratamiento [7]. Es por ello que el interés de esta investigación se basa en estudiar la influencia en el método de síntesis, en el comportamiento de catalizadores, a base de nitruros y carburos de niobio-molibdeno, soportados en alúmina, en el proceso de hidrotratamiento de fracciones pesadas de crudo y en especial para el gasóleo de vacío. (VGO por sus siglas en inglés) que es una mezcla de gasóleo ligero y pesado proveniente de la torre de vacío, cuyo rendimiento en crudos pesados es mayor y con una cantidad importante de componentes contaminantes más complejos que son más difíciles de remover.

2. Metodología Experimental

2.1. Síntesis de catalizadores

La síntesis de los catalizadores soportados se llevó a cabo en dos pasos. El primero involucró la obtención del precursor metal-orgánico, por el método de impregnaciones sucesivas de cada una de las sales metálicas destinadas para tal fin sobre una γ - Al_2O_3 (192 m²/g), empezando por el molibdeno y finalizando con el niobio. Las concentraciones de las soluciones a emplear se mantuvieron fijas para la síntesis de los precursores a fin de obtener relación molar Nb:Mo de 1:4. Las sales metálicas empleadas para tal fin fueron: heptamolibdato de amonio tetrahidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) y un complejo oxálico amoniacal de niobio $((\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ (suministrado por CBMM). Adicionalmente se utilizó la Hexametilentetramina $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (Sigma) como ligando orgánico.

El segundo paso de la síntesis correspondió a la formación de los respectivos carburos y nitruros soportados por el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP) y por descomposición térmica (DT) del precursor preparado anteriormente. Las condiciones de síntesis para cada uno de los catalizadores se muestran en la Tabla 1 en donde se indica la relación molar teórica Nb:Mo (1:4), el método de síntesis y el gas de síntesis utilizado.

Tabla 1. Condiciones de síntesis de los catalizadores

Catalizador	Gas	Rampa de calentamiento (°C/min)	Temperatura Final (°C)	Tiempo (h)
Nb(4)Mo-DT-H ₂	H ₂	5	600	1
Nb(4)Mo-DT-N ₂	N ₂	5	600	1
Nb(4)Mo-RTP-CH ₄	10% CH ₄ /H ₂	5	900	1
NbMo(4)-RTP-NH ₃	NH ₃	5	600	1

2.2. Caracterización de catalizadores

La caracterización de todos los sólidos se realizó a través de las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) en equipo SIEMENS D5005 con $\text{K}\alpha$ -Cu. Análisis Termogravimétrico (ATG), Espectroscopía Infrarrojo (IR) en equipo FISON 1108 con automuestreador EAGER 200 ScripChart. Espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en equipo HITACHI S-2400 con detector de EDX marca THERMO. El análisis de área superficial por el método de BET en equipo QUANTASORB modelo OS-17.

2.3. Actividad catalítica

Los catalizadores fueron evaluados mediante la actividad en la Hidrodesulfuración de un gasóleo de vacío (VGO) proveniente de un crudo Mery de 16°API producto de una mezcla de crudos del oriente de Venezuela con contenido de azufre de 27100 ppm y de nitrógeno de 3657 ppm. Esta reacción se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable con agitación continua marca PARR modelo 4590 de volumen 50 ml. El sistema cuenta con una entrada de gases por donde es alimentado hidrógeno, una salida de líquido

por la cual es posible tomar las muestras en cada intervalo de tiempo y una salida de gases que permite la despresurización del sistema luego de realizada cada experiencia.

Previo a la evaluación de la actividad catalítica fue necesario someter a los catalizadores a un pretratamiento de sulfuración con una mezcla de disulfuro de carbono (CS_2), heptano (C_7H_{16}) y gasóleo de vacío (VGO). Para ello se preparó una solución de 25 ml con un 3% de CS_2 , 10% de VGO y el restante 87% de C_7H_{16} , que fue introducida en el reactor junto al sólido, donde posteriormente se aplicó una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar $300\text{ }^\circ\text{C}$ que se mantuvieron por 2 horas. Finalizado ese lapso de tiempo, se elevó la temperatura hasta $350\text{ }^\circ\text{C}$ manteniendo la rampa de calentamiento, punto donde fue tomada la primera muestra de líquido y luego presurizado el sistema con 70 bar de hidrógeno. Durante las siguientes 2 horas de reacción se tomaron muestras líquidas cada 20 minutos, y por último se tomó una muestra del contenido final en el reactor luego de enfriado el sistema. El sistema opera de manera semicontinuo debido a las sucesivas presurizaciones realizadas luego de tomada cada muestra. Las muestras tomadas durante las reacciones fueron analizadas con un cromatógrafo de gases PERKIN ELMER CLARUS 580 con detector fotométrico de llama (FPD) y columna PERKIN ELMER Elite-Q PLOT de 30 metros de longitud y 0,53 mm de diámetro interno.

3. Resultados y Discusión

Las características fisicoquímicas del precursor se obtuvieron a partir de diferentes técnicas. El Análisis Termogravimétrico (ATG), se presenta en la Figura 1, en la gráfica exponen tres etapas en las que se evidencia la variación del peso de la muestra, en el rango de temperatura de $20 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ se puede observar una pérdida de masa de 15%, el cual puede ser producto de la liberación de las moléculas de agua presentes en la sales, el segundo punto de inflexión ocurre a una temperatura aproximada de $150\text{ }^\circ\text{C}$ con una pérdida de 25% de masa, por la descomposición del grupo amino posiblemente liberado como amoníaco, de la misma manera, se aprecia un cambio de 45% entre las temperaturas de 220 y $420\text{ }^\circ\text{C}$ que está asociado a la posible pérdida del grupo oxalato y agua. No obstante para temperaturas mayores a $420\text{ }^\circ\text{C}$ se puede apreciar la estabilización de la especie debido a que no se producen cambios en la masa de la muestra, garantizando así que no se formen compuestos no deseados.

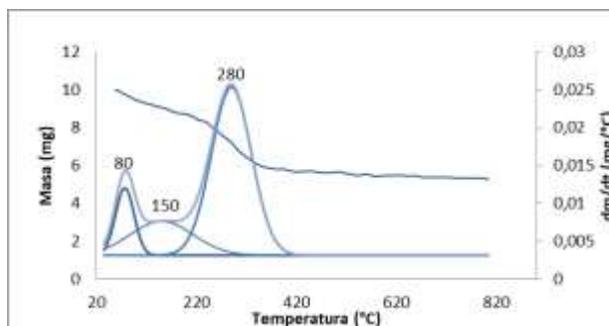


Figura 1. Termograma del precursor $\text{NbMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Adicionalmente se utilizó la técnica de infrarrojo cuyo espectro se muestra en la Figura 2a, en este gráfico se puede apreciar números de ondas próximas a los 3500 cm^{-1} , propias del estiramiento de grupos O-H de las diversas moléculas de agua de la fase hidratada del compuesto [8] de igual forma, la banda cercana los 1703 cm^{-1} presenta un comportamiento propio a la presencia de oxalatos coordinados [9]. Asimismo, como consecuencia de las vibraciones de flexión del grupo N-H se

encuentra otra banda a 1399 cm^{-1} particular del ión amonio. Adicionalmente, alrededor a los 1300 cm^{-1} las bandas reportadas han sido asignadas a la alúmina, mientras que las bandas próximas a 850 cm^{-1} son indicativo del grupo niobil, debido al estiramiento del enlace Nb=O [10].

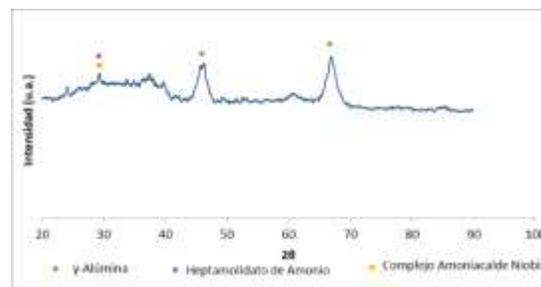
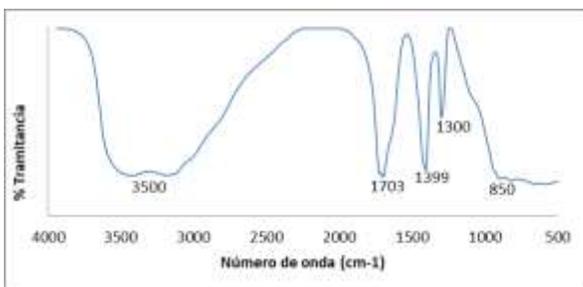


Figura 2a. Espectro Infrarrojo del precursor NbMo/Al₂O₃

Figura 2b. Patrón de DRX del precursor NbMo/Al₂O₃

Los análisis de IR y DRX (Figura 2b), indicaron la presencia de las sales metálicas utilizadas, así como del complejo empleado como ligando, lo cual se debe a que no se lleva a cabo el procedimiento de calcinación de los sólidos luego de la impregnación de las soluciones, evitando de esta manera la formación de las fases oxídicas soportadas. Se resaltan así en el ATG las señales correspondientes a las descomposiciones térmicas del complejo amoniacal de niobio y la hexametilentetramina (HMTA). En lo que respecta a las cantidades en el precursor de C y N estos porcentajes corresponden al 28,99 y 23,28; respectivamente, lo que indica que estos valores podrían garantizar la formación de fases carburadas y/o nitruradas sin que sea necesaria una fuente externa de átomos de C o N.

En la Tabla 2, se muestran los resultados de las cantidades de los elementos no metálicos (C,N) para los catalizadores sintetizados, estas podrían indicar la formación de las fases carburadas y/o nitruradas, sin embargo las cantidades de estos elementos varían sustancialmente con el método de síntesis, destacando que para los sólidos obtenidos por descomposición térmica los porcentajes de C y N son menores ya que parte de estos se pierden en la descomposición del HMTA como CO₂ y NH₃ a temperaturas inferiores a que ocurra la reducción de los metales, lo cual es necesario para la formación de las fases correspondientes y en el caso del sólido Nb(4)Mo-DT-H₂, el ambiente reductor del H₂ permitiría la formación de fases carburadas, en mayor proporción que en el caso del N₂. Para los sólidos obtenidos por el método RTP, los mayores porcentajes se deben a la presencia adicional a los del precursor de C y N, destacando el caso del Nb(4)Mo-RTP-NH₃ en donde la cantidad de carbono podría deberse a la posible formación de una fase carburada por el efecto reductor del NH₃ y la presencia del C dentro de la estructura del complejo formado. Esta influencia de la atmósfera de síntesis en el tipo de fases formadas fue reportada anteriormente por Chouzier y col [11]

Tabla 2. Propiedades de los sólidos

Catalizador	%C	%N	Área Específica (m ² /g)
Nb(4)Mo-DT-H ₂	6,15	5,76	146
Nb(4)Mo-DT-N ₂	1,86	6,73	157
Nb(4)Mo-RTP-CH ₄	15,61	1,35	135
Nb(4)Mo-RTP-NH ₃	12,52	4,19	128

Los resultados de DRX (Figura 3) mostraron principalmente patrones típicos de sólidos amorfos, predominando las señales de alúmina, los cuales estarían solapando las señales pertenecientes a nitruros y/o carburos monometálicos y bimetalicos, lo que podría deberse a una baja cristalinidad de las fases formadas, alta dispersión o un tamaño de partículas pequeño (<4nm). Sin embargo, los resultados determinados por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersa (EDX), Figuras 4 y 5 indicaron la presencia de partículas bastantes dispersas, con tamaños inferiores a los 5 μm y con diferentes relaciones metálicas en diversos puntos de la superficie, lo que indicaría la presencia de fases carburadas o nitruradas simples o mixtas de Nb y/o Mo. En lo que respecta a los resultados de área específica, estos son menores a la del soporte, lo que se atribuye a una posible sinterización de las fases producidas y que podría ser evitado al eliminar al agua producida durante la reacción.

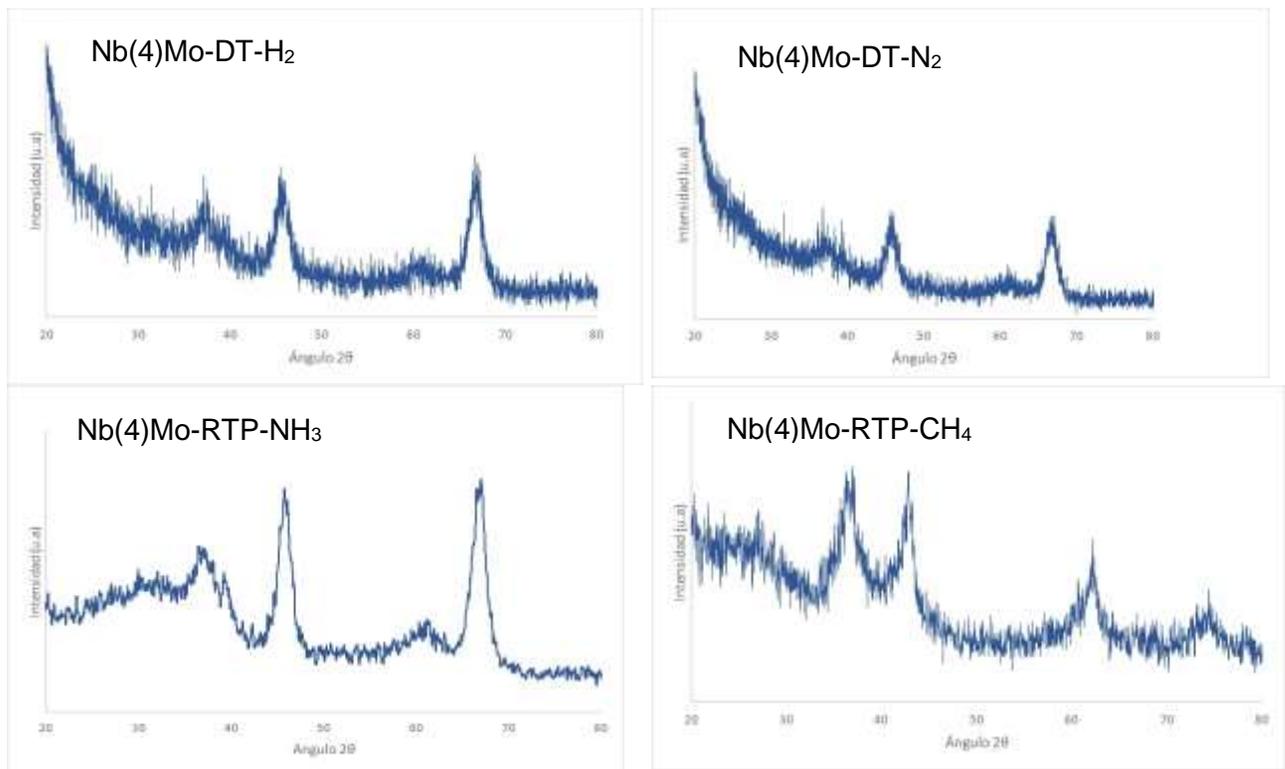
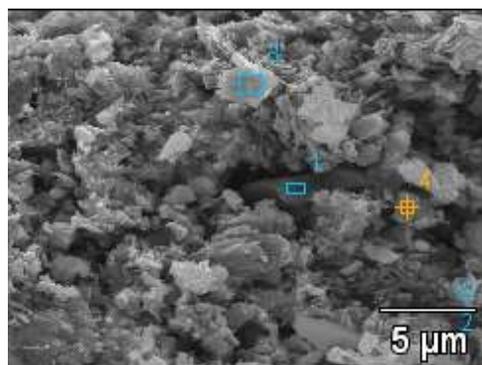
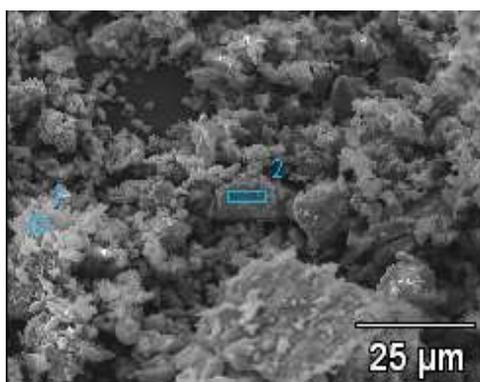


Figura 3. Patrones de Difracción de Rayos X para los catalizadores sintetizados



Elemento	% Atómico			
	Pto 1	Pto 2	Pto 3	Pto 4
Nb	1,78	2,47	2,10	9,91
Mo	3,25	3,37	4,02	10,59

Figura 4. Microscopía Electrónica de Barrido Espectroscopia de Energía Dispersa del catalizador Nb(4)Mo-RTP-CH₄



Elemento	% Atómico	
	Punto 1	Punto 2
Nb	0,47	1,02
Mo	4,26	2,56

Figura 5. Microscopía Electrónica de Barrido Espectroscopia de Energía Dispersa del catalizador Nb(4)Mo-RTP-NH₃

Los resultados de reactividad para HDS de VGO se muestran en la Figura 6, siendo los sólidos en donde los porcentajes de C (Tabla 2) son mayores los de mayor conversión, esto principalmente a una mayor actividad hacia esta reacción para las especies carburadas que las nitruradas sobre todo para compuestos sulfurados de mayor complejidad, los cuales predominan en las fracciones pesadas de crudo. Estos sólidos fueron comparados con otros de diferentes relaciones metálicas Nb:Mo siendo los de la relación 1:4 los de mayor porcentaje de conversión, lo que es atribuido a la presencia de una solución sólida de las especies monometálicas o fases bimetálicas NbMo, en ambos casos se estarían favoreciendo el efecto promotor del Nb sobre el Mo, tal como fue reportado por Schwartz y col [7]. Vale la pena destacar que este valor es superior al determinado para el catalizador comercial de CoMo el cual exhibe una conversión del 41%, lo cual puede presumirse que ocurre debido a que este tipo de catalizador se utilizan con la finalidad de hidrotratar cargas de crudos convencionales, por lo que al estar en contacto con fracciones pesadas, en este caso VGO, se produce una desactivación del sólido como consecuencia del envenenamiento por el alto contenido de impurezas.

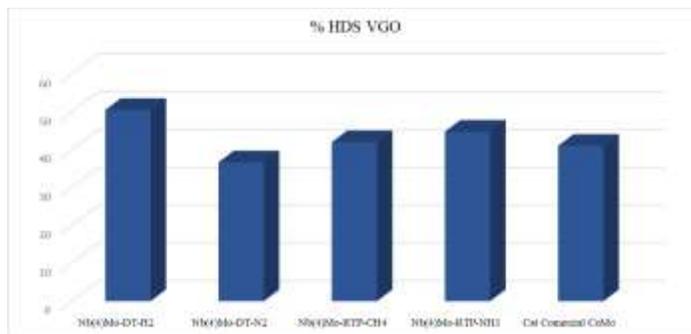


Figura 6. Porcentaje Hidrodesulfuración de Gasóleo de Vacío

4. Conclusiones

El catalizador de NbMo soportado en alúmina con mayor proporción de fases carburadas mostró mejor conversión hacia la reacción de eliminación de azufre en fracciones pesadas de crudo (VGO), la caracterización demostró la formación de fases superficiales monometálicas de Mo₂C y Nb₂C así como una posible solución sólida o fase bimetálica tipo NbMoC que favorecería la promoción de la actividad catalítica del Mo.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONACIT) por el financiamiento del proyecto N° 2011000336

Referencias

1. S.T. Oyama. The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides, 1ra edition., Virginia, U.S.A. 1996.
2. E. Furimsky, Applied Catalysis A, 240 (2003) 1-28.
3. J.S.J. Hargreaves, Coordination Chemistry Reviews, 257 (2013) 2015-2031.
4. V. L. S. Teixeira da Silva, M. Schmal, and S. T. Oyama, J. Solid State Chem. 123 (1996) 168-182.
5. G. Weissman Catal. Today, 28 (1996) 159-166.
6. C. Yu, S. Ramanathan, y T. Oyama, J. Catal., 173 (1998) 1-9.
7. V. Schwartz, y T. Oyama, J. Chen, J. Phys. Chem, B 104, (2000) 8800-8806.
8. N. Brnicevic y D. Djordjevic, Journal of the Less Common Metals, 45 (1976) 45-52.
9. N.Galešić, N.Brničević, B.Matković, M.Herceg, M.Šljukić, B.Prelesnik y R.Herak, Journal of the Less Common Metals, 51 (1977) 259-270.
10. S. Peltier and C. Duval, Anal. Chim. Acta, 1 (1947) 345-354.
11. S. Chouzier, T. Czeri, M. Roy-Auberger, C. Pichon, C. Geantet, M. Vrinat, P. Afanasiev, J. Solid State Chem, 184 (2011) 2668-2677.