

ESTUDIO CATALÍTICO DE CARBUROS, NITRUROS Y SULFUROS DE NIOBIO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

P. Betancourt *, *J. Brito* *, *Y. Díaz* *, *D. González* * **, *C. Pfaff* **

* Lab. de Físicoquímica de Superficie, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Apdo. 21827, Caracas, 1020-A, Venezuela.

** Lab. de Investigaciones, Dpto. de Química Aplicada, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Apdo. 50361, Caracas 1050-A, Venezuela.

E-mail: Douglasg5986.ucv@gmail.com

En la actualidad existen fuertes restricciones de tipo ambiental aplicadas a la extracción y procesamiento industrial del petróleo, ya que éste contiene dentro de su estructura, cantidades significativas de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, azufre y algunos metales. Estos contaminantes pueden perjudicar tanto el medio ambiente como los diversos procesos involucrados en la refinación del petróleo, debido a la formación de gases tóxicos como los SO_x , NO_x entre otros, o bien el envenenamiento de catalizadores empleados en dicha industria. Es por ello que organizaciones ambientales a nivel mundial han establecido límites para el contenido de estos heteroátomos en los derivados del petróleo; para el azufre, el elemento de interés en esta investigación, los límites llegan a estar por debajo de 10 ppm. Por otra parte se tiene que compuestos como los carburos y los nitruros de algunos metales de transición han mostrado un buen potencial catalítico para las reacciones de hidrotreamiento, entre ellas, la hidrodesulfuración (HDS) o sustitución de átomos de azufre por hidrógeno [1-3]. Los estudios se han enfocado en la aplicación de carburos y nitruros de molibdeno, cobalto y níquel primordialmente, dejando de lado otros metales como el niobio [2-6]. En el presente trabajo se sintetizó un carburo de niobio (C-000) por el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP) con rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 950°C por 2h empleando 100mL/min de una mezcla de CH_4/H_2 (20% vol); y un nitruro de niobio (N-000) con 100mL/min de NH_3 a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 800°C por 1h. Ambos sólidos se obtuvieron a partir de un complejo Oxalato de Niobio Amoniacal (ONA) de fórmula $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y fueron tratados con 50mL/min de O_2/Ar al 1% a temperatura ambiente para la pasivación superficial. El esquema del sistema de síntesis se muestra en la Figura 1. Se caracterizaron dichos sólidos por técnicas de DRX, BET y Análisis Elemental y se evaluaron en la HDS de tiofeno a presión atmosférica por 2 h, empleando como alimentación 100mL/min de H_2 saturado con tiofeno a 0°C y evaluando dos parámetros: en primer lugar la temperatura de reacción (200, 300, 400 y 500°C) y en segundo lugar la aplicación o no de una etapa previa de sulfuración con una mezcla CS_2/H_2 por 2h. La nomenclatura empleada para los sólidos es X-YYY-Z, donde X es N (nitruro) o C (carburo); YYY es la temperatura de reacción y Z es S (sin) o C (con sulfuración previa). Una vez evaluados los sólidos bajo los parámetros de estudio, se les realizó análisis elemental a cada sólido para estudiar la extensión de la sulfuración (contenido de S), observándose los resultados mostrados en la Tabla 1, de donde se puede inferir que tanto para los nitruros como para los carburos se encuentra un máximo en contenido de azufre a 300°C . Por otra parte, al comparar el tratamiento con CS_2 se observa que el sólido tratado presenta mayor contenido de azufre, lo que es debido a que permanece por más tiempo en contacto con compuestos sulfurados (4h en total). Al analizar el gráfico de conversión, mostrado en la Figura 2, se evidencia que el sólido con mayor contenido de azufre es el más activo, y de igual forma que a medida que se aumenta la temperatura de reacción, la actividad catalítica decrece significativamente notándose nuevamente el máximo a 300°C . Al estudiar el efecto del tratamiento con CS_2 , se observa que los sólidos tratados presentan mayor actividad, por lo que en general podría asociarse la actividad a la cantidad de azufre presente en los sólidos, estando ambas variables relacionadas de forma directa. También puede notarse que los nitruros resultan ser mucho más activos que los carburos, lo que podría ser adjudicado al hecho de que los carburos presentan cierta cantidad de óxido de Nb sin reaccionar, el cual es inactivo para la reacción de estudio. Esto también podría estar relacionado con la menor cantidad de azufre asociado en el caso de los carburos. Los cromatogramas obtenidos demuestran la formación de buteno como producto principal y butano, metano y tetrahidrotiofeno en menores proporciones a tiempos cortos de reacción.

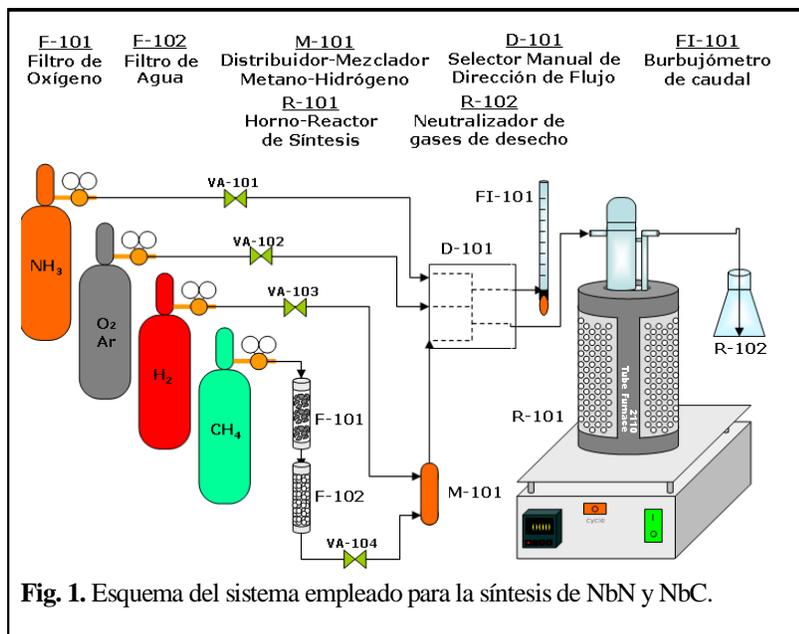


Fig. 1. Esquema del sistema empleado para la síntesis de NbN y NbC.

Tabla 1. Análisis Elemental de los catalizadores NbN y NbC antes (000) y después de la HDS, C (con) ó S (sin) tratamiento sulfurante.

NITRUROS DE NIOBIO					CARBUROS DE NIOBIO				
Código	%N	%C	%H	%S	Código	%N	%C	%H	%S
N-000	12,06	0,39	0,27	-	C-000	2,35	6,44	0,28	-
N-200-S	9,10	0,92	0,25	0,23	C-200-S	2,19	6,01	0,24	0,03
N-200-C	9,43	0,88	0,28	0,64	C-200-C	2,21	5,98	0,27	0,25
N-300-S	8,74	1,17	0,24	0,81	C-300-S	2,94	6,63	0,22	0,08
N-300-C	9,05	0,99	0,26	1,22	C-300-C	2,23	6,69	0,25	0,43
N-400-S	9,14	1,06	0,28	0,52	C-400-S	2,72	6,42	0,29	0,06
N-400-C	9,29	0,97	0,27	0,92	C-400-C	2,17	6,55	0,26	0,42
N-500-S	6,66	0,97	0,21	0,43	C-500-S	2,21	6,03	0,27	0,00
N-500-C	9,37	0,89	0,28	0,78	C-500-C	2,21	5,40	0,25	0,42

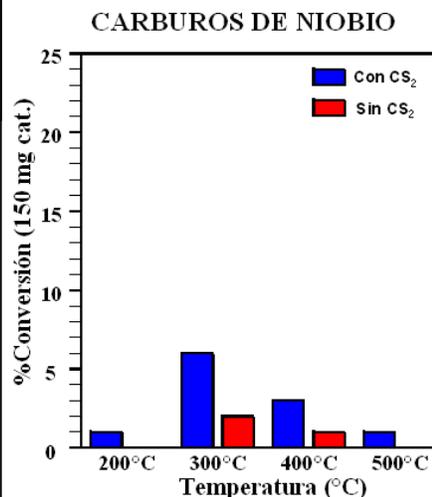
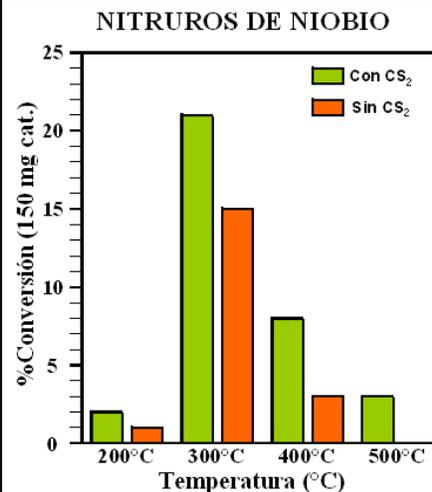


Fig. 2. Conversión de tiofeno en la HDS sobre los catalizadores NbN y NbC

REFERENCIAS

- [1] Ziolk, M., y col., Catalysis Today, 78 (2003) 47-64.
- [2] Geantet, C. y col., Catalysis Today, 78 (2003) 499-505.
- [3] Oyama, S. "The chemistry of transition metal carbides and nitrides"; Blackie and professional, 1999.
- [4] Botella, P. y col., Catalysis Today, 78 (2003) 507-512.
- [5] Cavani, F. y col., Journal of Catalysis, 241 (2006) 255-267.
- [6] Kim, H. S. y col., Journal of solid State chem., 142 (1999) 100.
- [7] Su, B. L. y col., Catalysis Today, 78 (2003) 477-485.