



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química
Trabajo Especial de Grado II



Carburos y Nitruros de Fe y W monometálicos y bimetálicos para la hidrodesulfuración de Tiofeno.

Tutor Académico: MSc. Carolina Pfaff
Tutor Industrial: Dr. Joaquín L. Brito
Co-Tutor Industrial: Lic. Yanet Villasana

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Ruscio Vanalesti, Franca
Para optar al título de Ingeniero Químico

Contenido Temático

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

MARCO METODOLÓGICO

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN



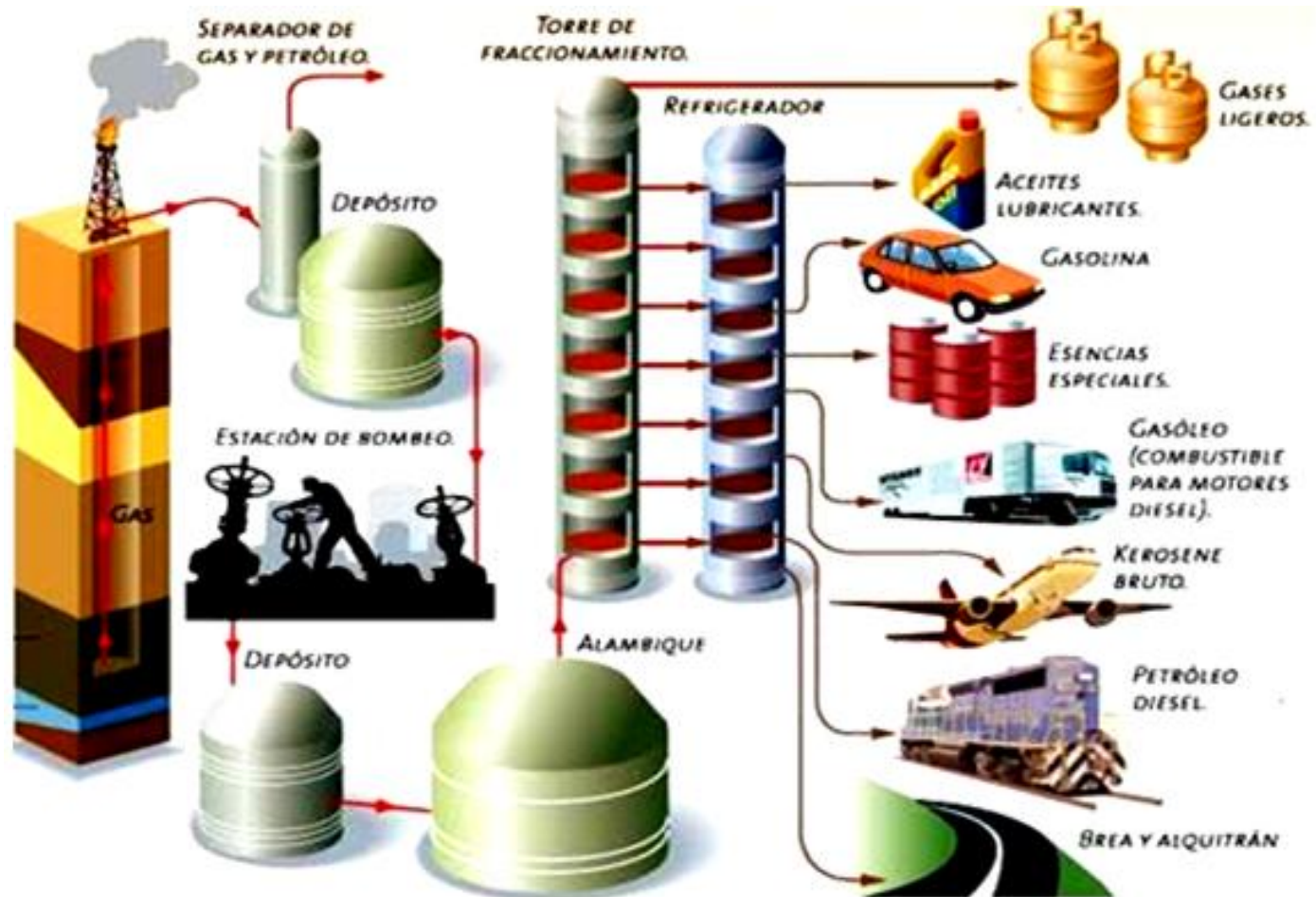
El petróleo es una mezcla de hidrocarburos líquidos, compuesto en mayor medida de carbono e hidrógeno.

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

- No es una sustancia pura
- No tiene un punto de ebullición único
- Contiene otros compuestos: impurezas/contaminantes
- HC combinados con S, N, O, o con Metales (V, Ni y Fe): Mercaptanos, Sulfuros, Tiofenos, Aminas, Ácidos Nafténicos, Compuestos Organometálicos.
- H_2S .
- Agua (libre y emulsionada) y Sales (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2).



FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN



FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Hidrotratamiento

Remoción de contaminantes (S, N, O, metales, etc.)

Estabilización de productos (olefinas y/o aromáticos).

Conversión de compuestos en la misma fracción (Isomerización).

Conversión a fracciones más livianas (craqueo).

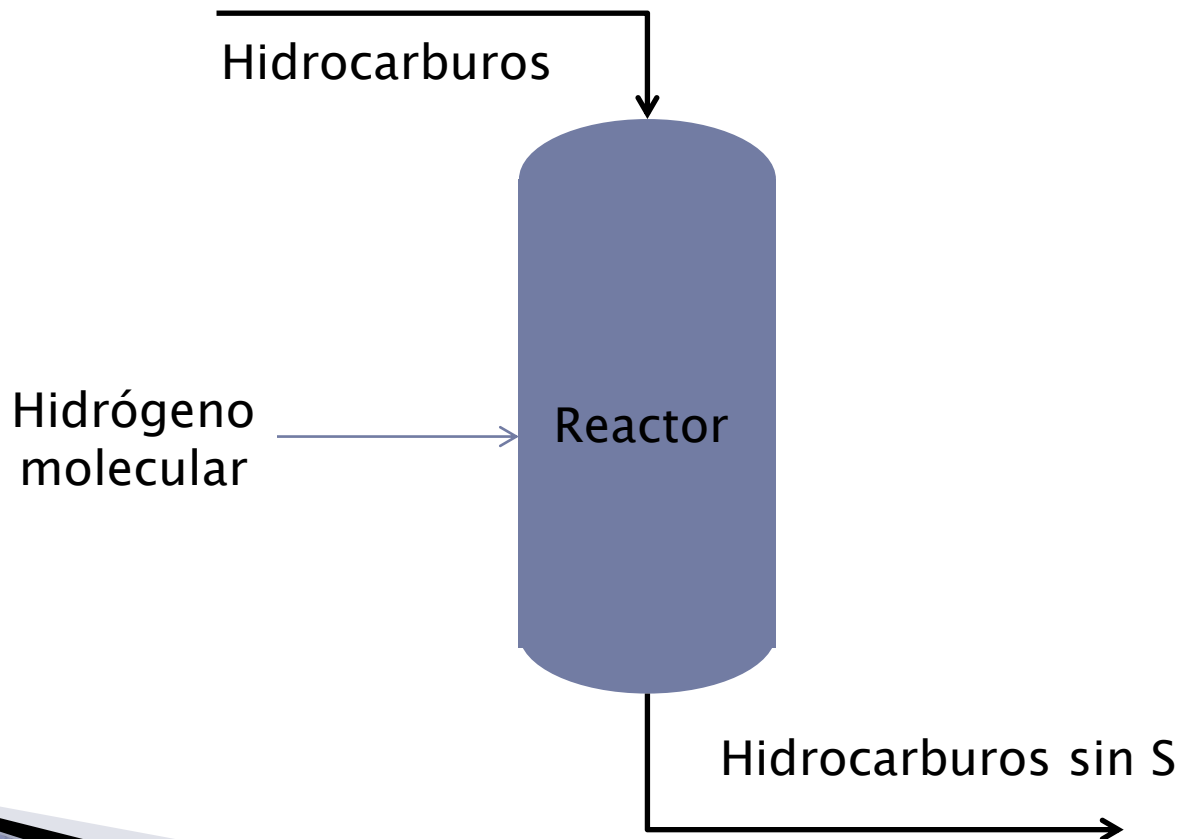
Hidrodeshidrosulfuración (HDS)

Hidrodeshidronitrogenación (HDN)

Hidrodeshidroxigenación (HDO)

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Hidrodesulfuración

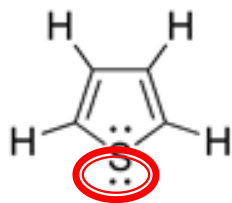


FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

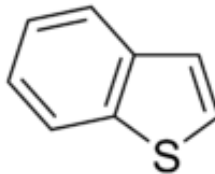
En este proceso el compuesto orgánico reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador y como resultado se obtiene los hidrocarburos correspondientes y el sulfuro de hidrógeno.

(Sierraalta A., 1993).

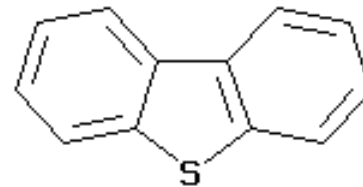
La reactividad de la molécula en HDS depende críticamente del tamaño



Tiofeno >



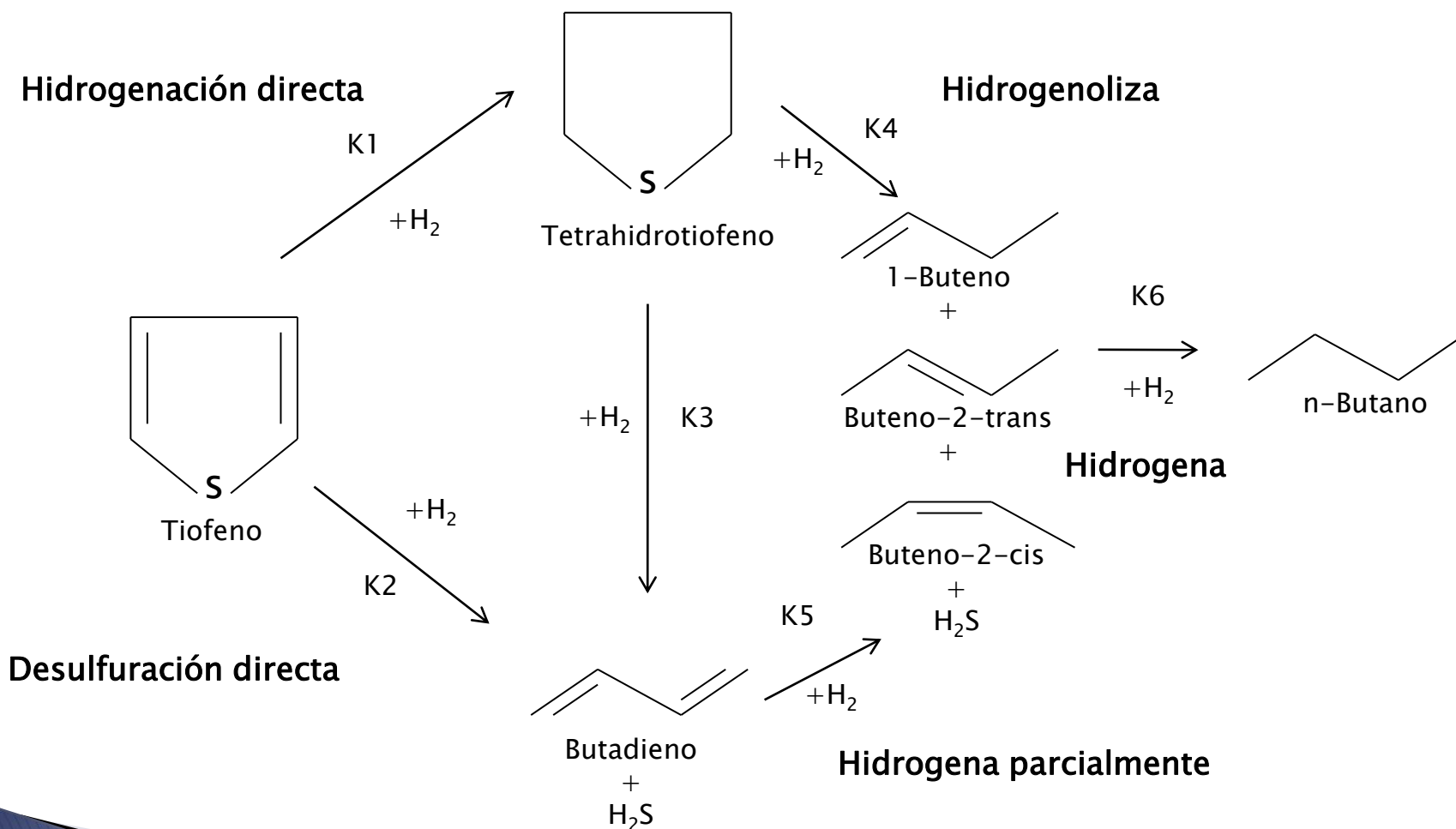
Benzotiofeno >



Dibenzotiofeno

(N.K. Nag et. al, 1979)

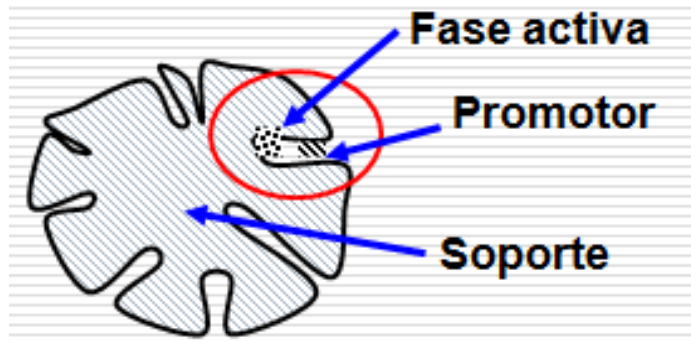
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN



FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Catalizador

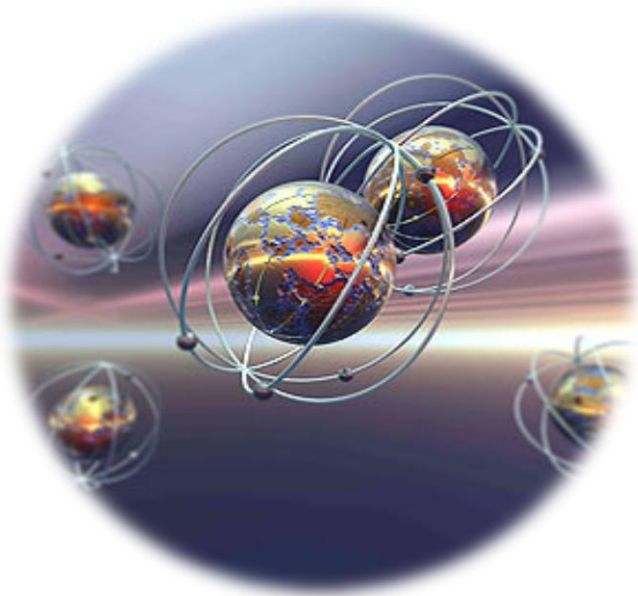
Sustancia química, simple o compuesta, que modifica la velocidad de una reacción química, interviniendo en ella pero sin llegar a formar parte de los productos resultantes de la misma.



**Másico
Soportado**

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

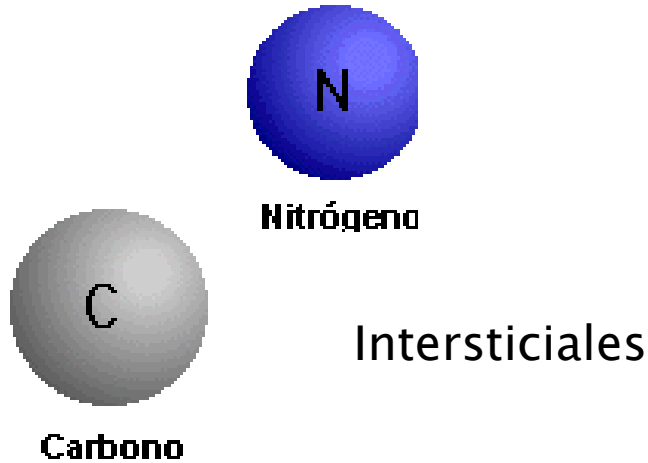
A través de los años...



Química de superficies

La modificación de la superficie de los metales de transición, formando compuestos con carbono, nitrógeno y azufre intersticiales

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN



Propiedades físicas y químicas únicas

- Estabilidad
- Actividad
- Selectividad

Después de la carburación o la nitruración los metales de transición



Metales Nobles

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN



FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Métodos

- Baja área superficial

de

- Alta área superficial

preparación

- Materiales en forma de películas y recubrimiento

ANTECEDENTES

Métodos de preparación de nitruros y carburos de tungsteno

1985

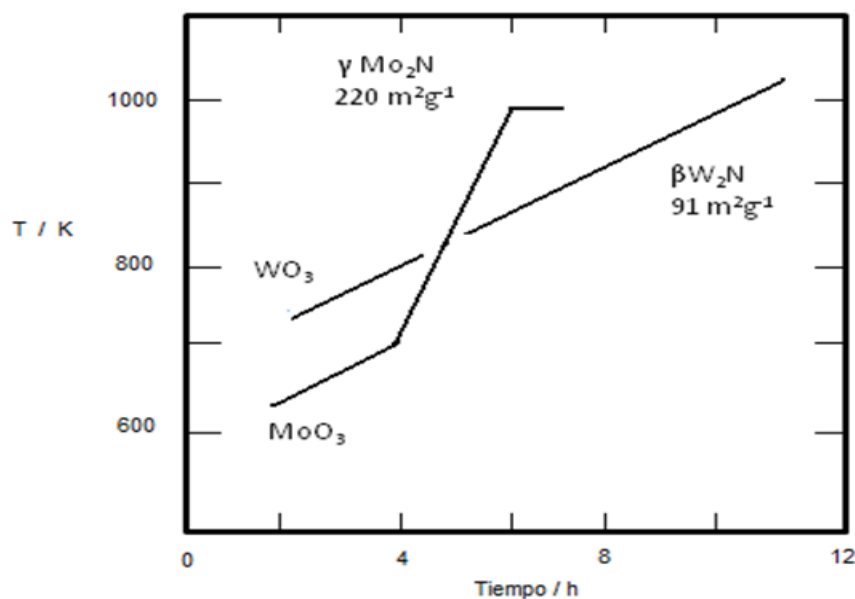
• Volpe y Boudart

NH_3
70–100 mL/min

Pasivación
con una
mezcla de
He y O_2

De 0,2 a 1 g
de precursor
oxídico
Temperaturas
entre
300–900°C

Método de Reacción a Temperatura Programada



Métodos de preparación de nitruros y carburos de tungsteno

1985

• Lee y Boudart

Carburos

Efecto de la
relación
 HC/H_2



Aumento

Área superficial
cuando se
aumentó la
relación de 20 a
80 %

J.S. Lee and M. Boudart, Elsevier Science Publishers B. V, 1985

Métodos de preparación de nitruros y carburos de tungsteno

1995

• Ramanathan y Oyama

Nitruros y
carburos



TPR



HDS de
tiofeno

La secuencia general de actividades fue $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo}_2\text{C} > \text{WC} > \text{Mo}_2\text{N} > \text{NbC} > \text{VC} > \text{VN} > \text{TiN}$

Métodos de preparación de nitruros y carburos de tungsteno

2000

• Lobos y colaboradores

Mantiene la muestra por un tiempo prolongado (+ de 3 h)



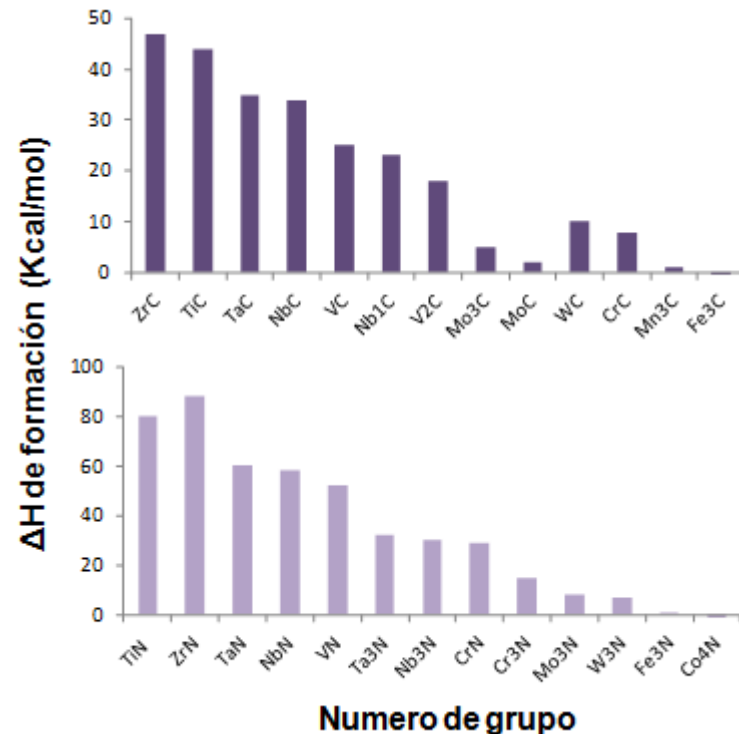
Mejor cristalinidad con una marcada disminución del área superficial

Métodos de preparación de nitruros y carburos de tungsteno

2003

• Furimsky

Se reportaron los ΔH de formación de diversos carburos y nitruros. Los de W y Fe presentan un calor de formación bajo con respecto al de los demás metales de transición estudiados.



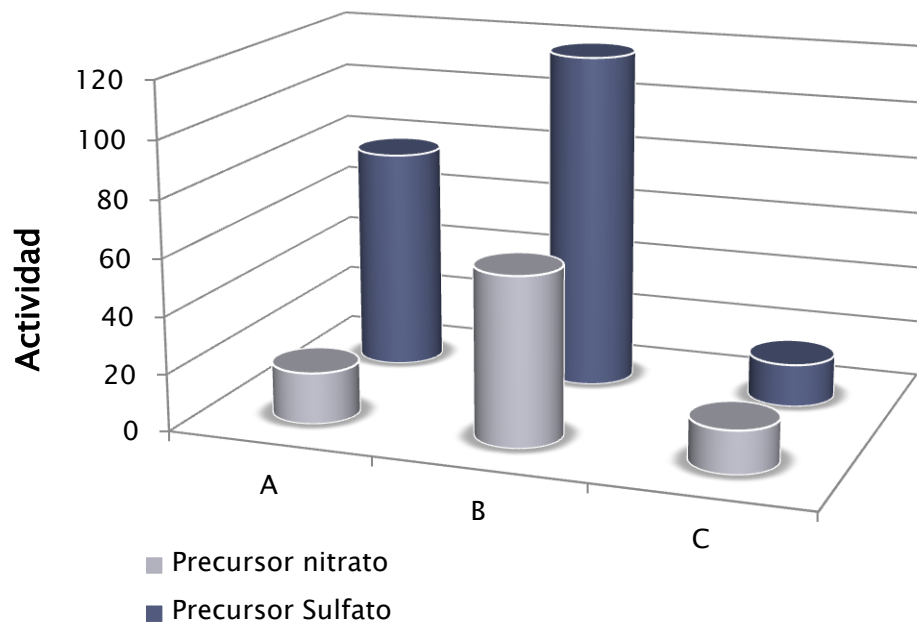
Efecto del tipo de precursor

2007

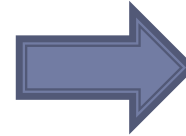
• Puello-Polo y Brito

A) Fe-Mo
B) Co-Mo
C) Ni-Mo

Carbón
activado



PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA



Pesado
Extrapesado



Asfaltenos

PROBLEMAS

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA



Altos contenidos

Azufre, nitrógeno,
oxígeno y algunos metales
pesados



SO_x y NO_x

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA



Importancia para el país

EXPLORACIÓN
EXPLOTACIÓN
PRODUCCIÓN
REFINACIÓN
Y TRANSPORTE DE CRUDOS



PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Reducir los problemas



- $CoMo/Al_2O_3$
- $NiMo/Al_2O_3$

Presulfuración



Actividad



Cargas

Convencionales

Pesadas

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Se requiere sintetizar catalizadores



Con buen rendimiento en
cargas pesadas

Sin hacer cambios
operacionales significativos

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Se han identificado los carburos y nitruros de metales de transición como potenciales catalizadores para poder cumplir con las nuevas regulaciones ambientales



Altos puntos de fusión
Dureza
Elasticidad
Conductividad térmica
Estables a temperatura ambiente (Fácil almacenaje)

OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar carburos y nitruros de Fe y W monometálicos y bimetálicos por medio de métodos convencionales, para su empleo como catalizadores en la hidrodeshulfuración de tiofeno.

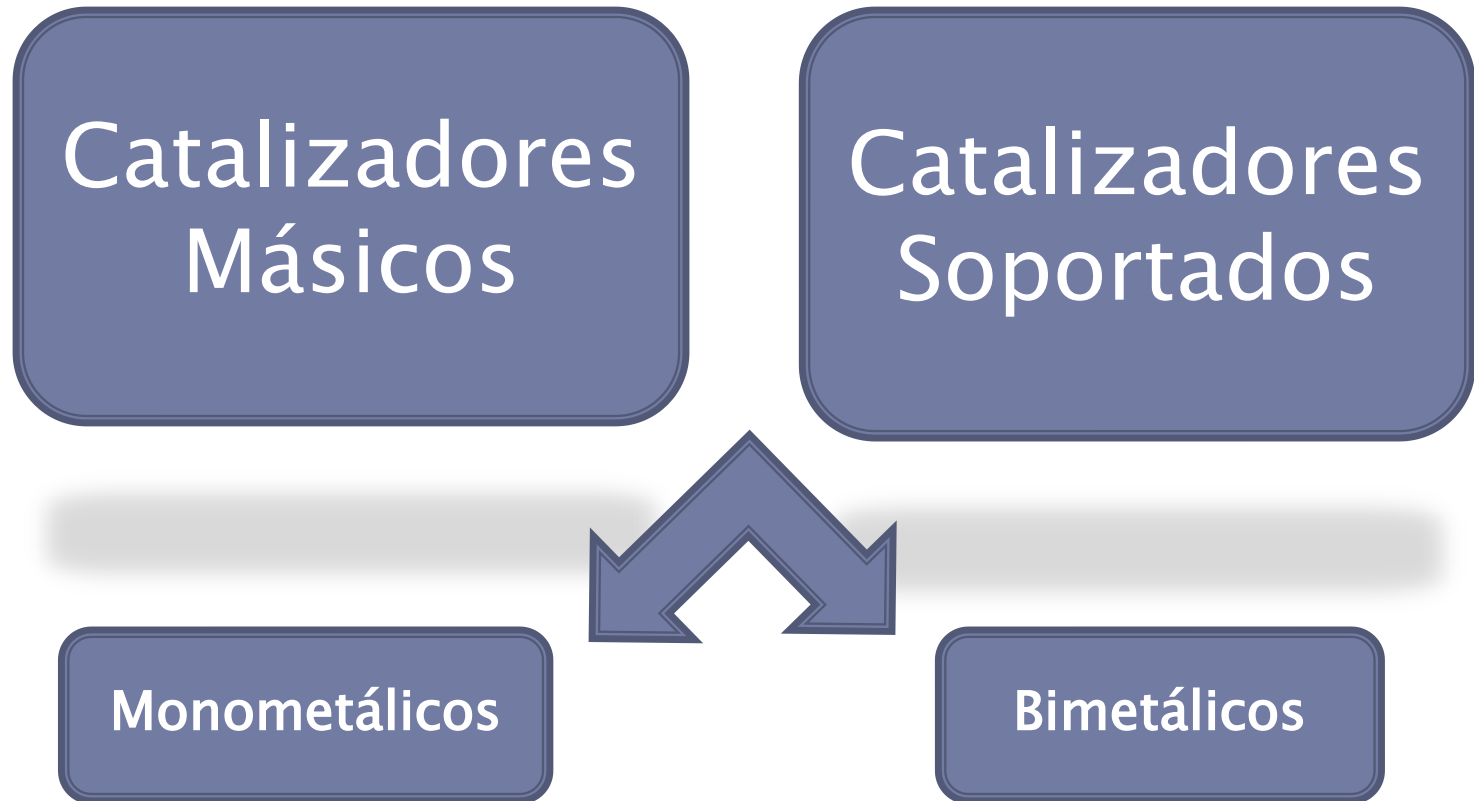
OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nitruros mono y bimetálicos de Fe y W en diferentes proporciones por el método de reacción a temperatura programada, empleando Amoniaco.
- Sintetizar carburos mono y bimetálicos de Fe y W en diferentes proporciones por el método de temperatura programada, empleando una mezcla de Metano/Hidrógeno.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar fisicoquímicamente los carburos y nitruros obtenidos mediante Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Químico Elemental (AQE), Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Fisisorción de Nitrógeno.
- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de hidrosulfuración de tiofeno a presión atmosférica.

MARCO METODOLÓGICO



MARCO METODOLÓGICO

Síntesis de los precursores oxídicos

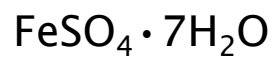
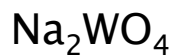
Síntesis de carburos y nitruros

Caracterización de carburos y nitruros

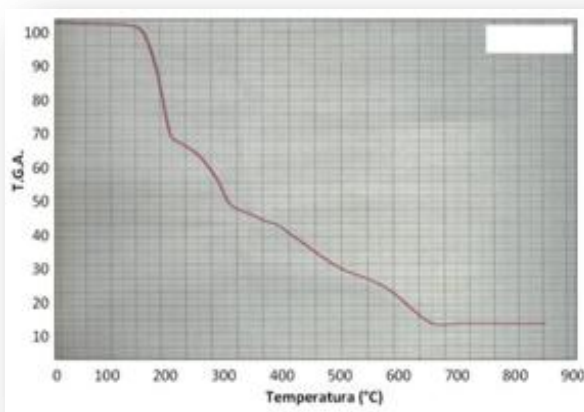
Evaluación catalítica. HDS con tiofeno

Caracterización post- evaluación

Síntesis de los precursores oxídicos (MÁSICOS)



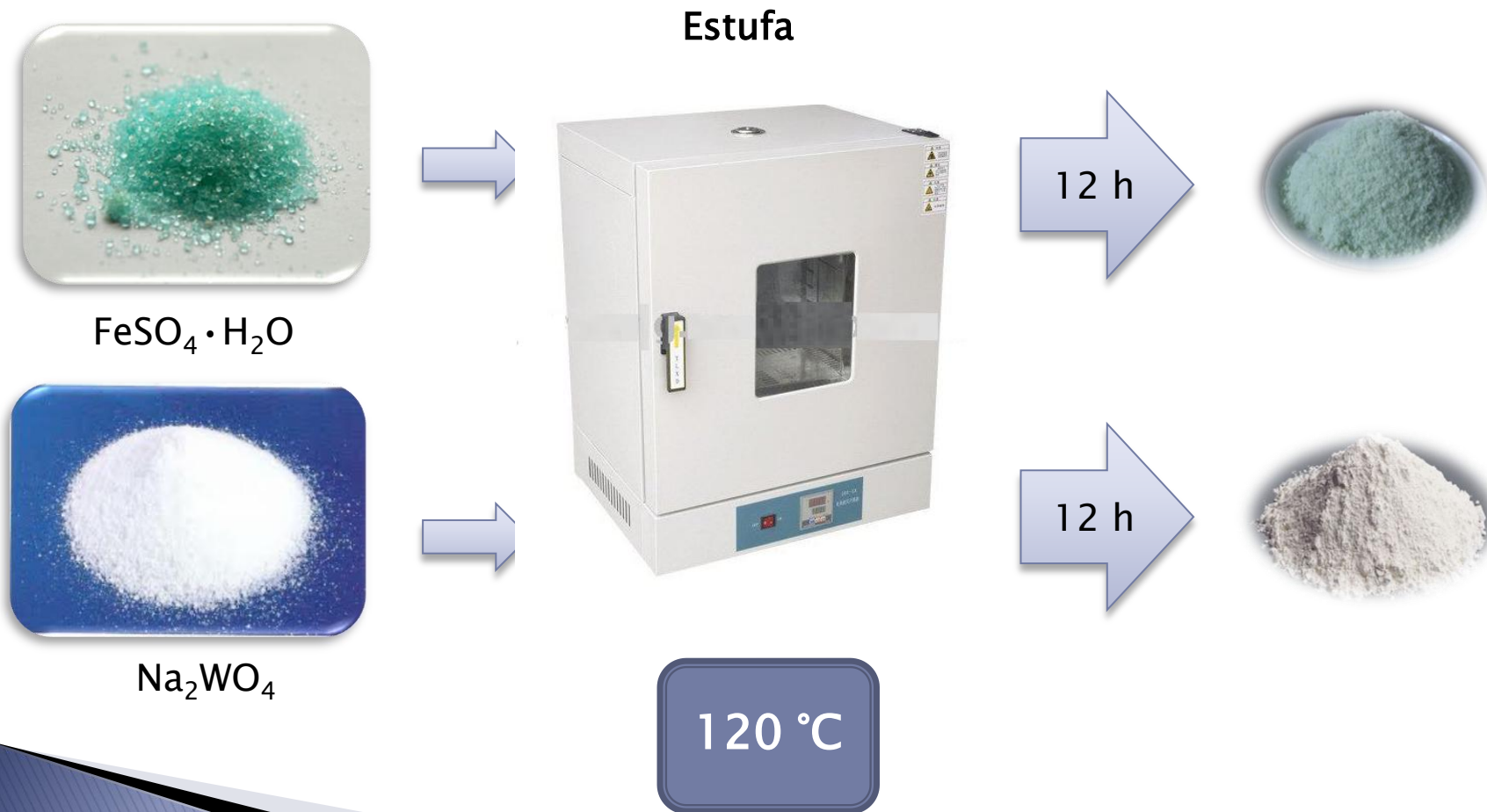
Análisis termogravimétrico (T.G.A)



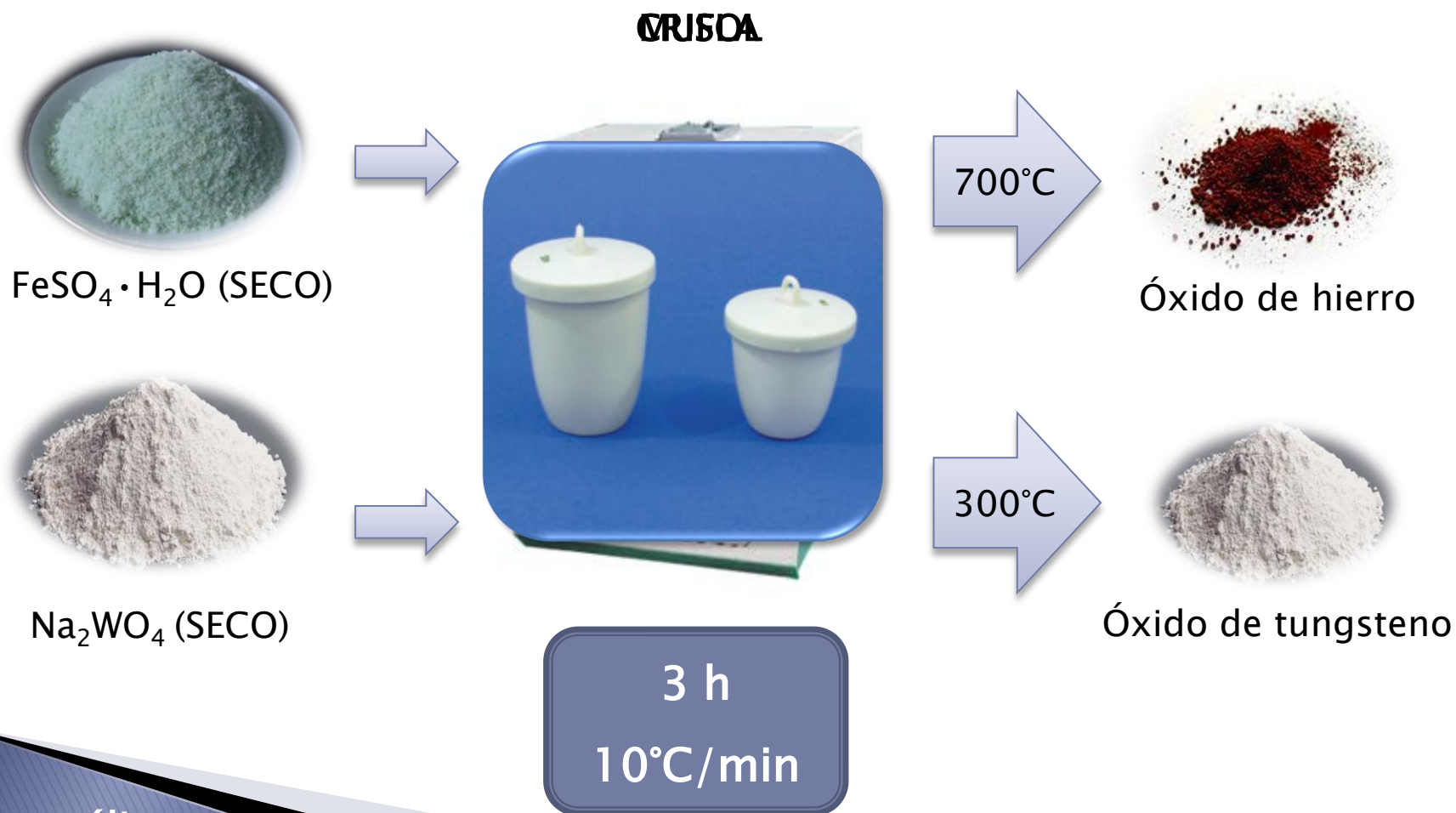
300°C

700°C

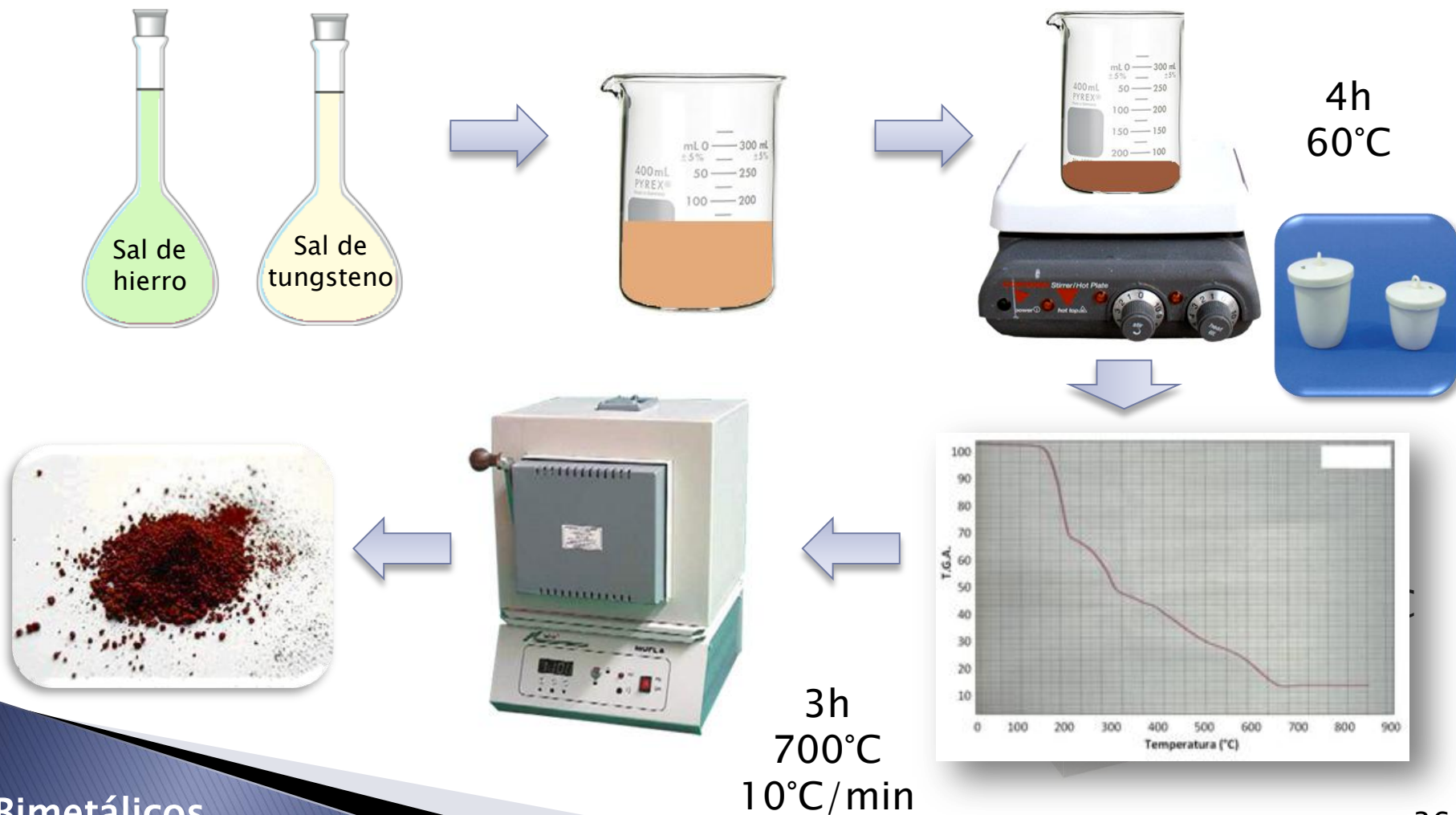
Síntesis de los precursores oxídicos (MÁSICOS)



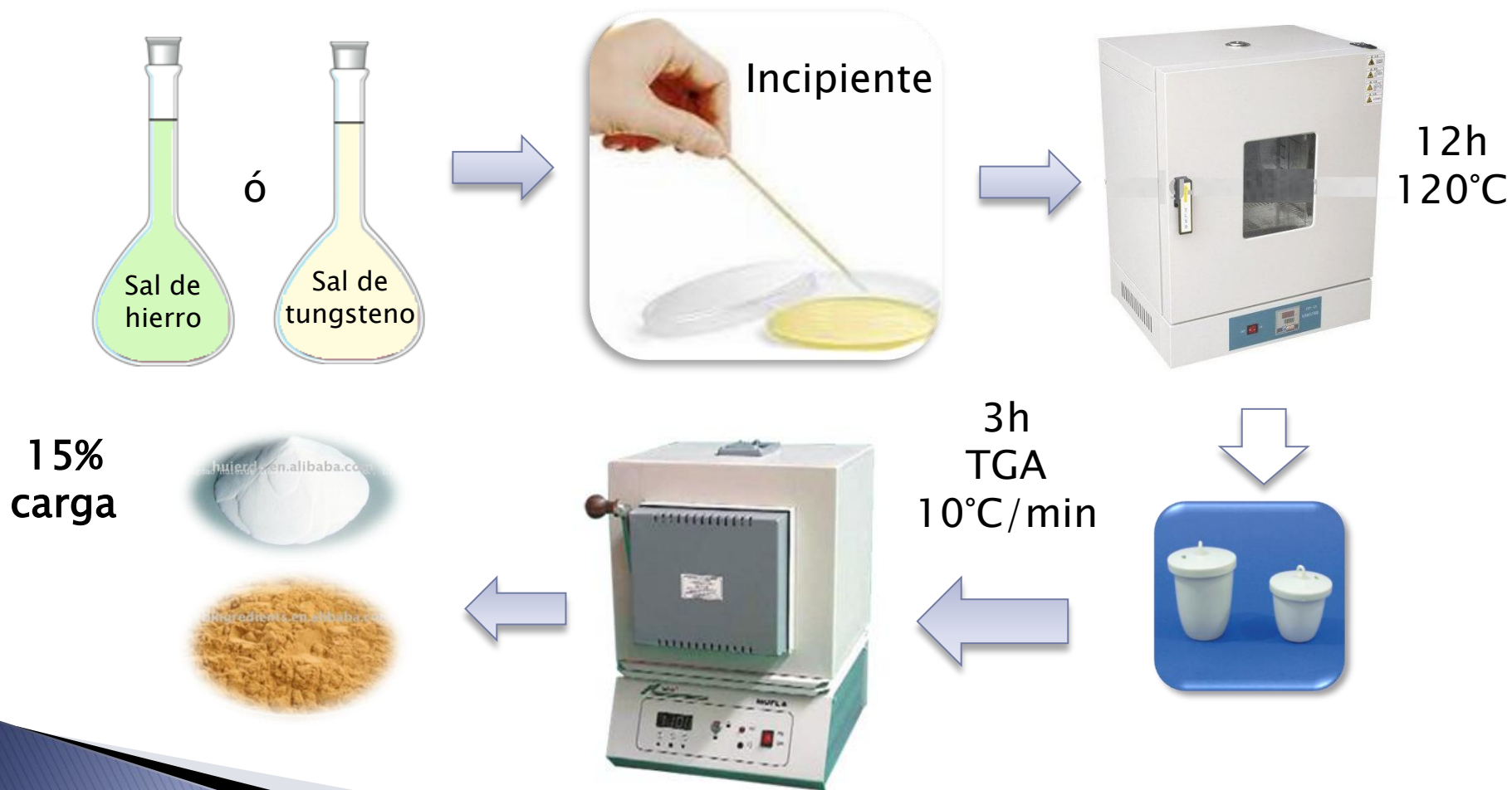
Síntesis de los precursores oxídicos (MÁSICOS)



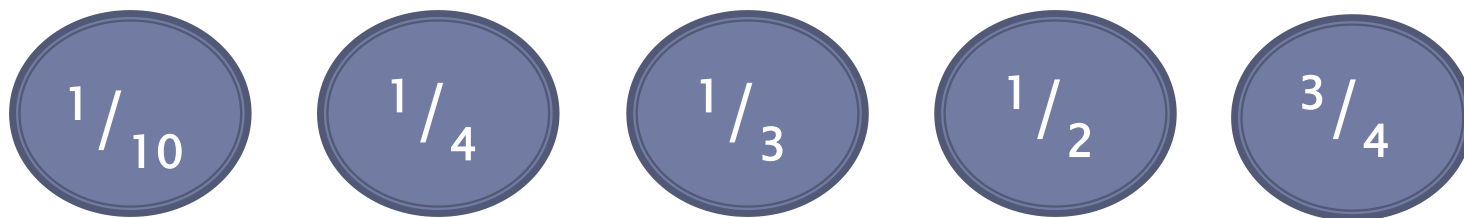
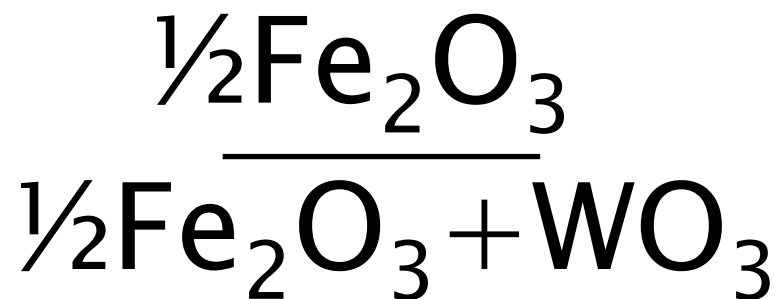
Síntesis de los precursores oxídicos (MÁSICOS)



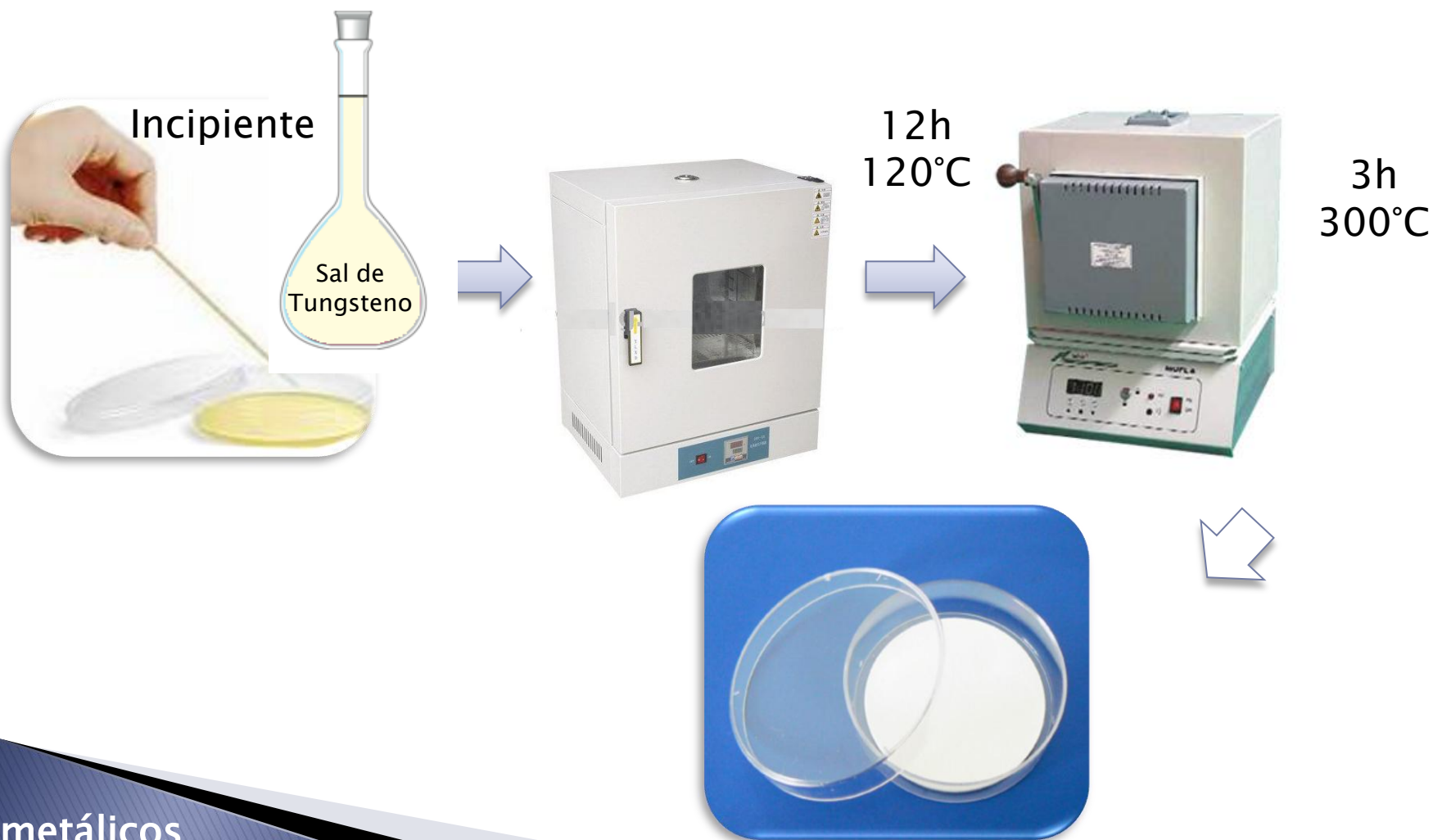
Síntesis de los precursores oxídicos (SOPORTADOS)



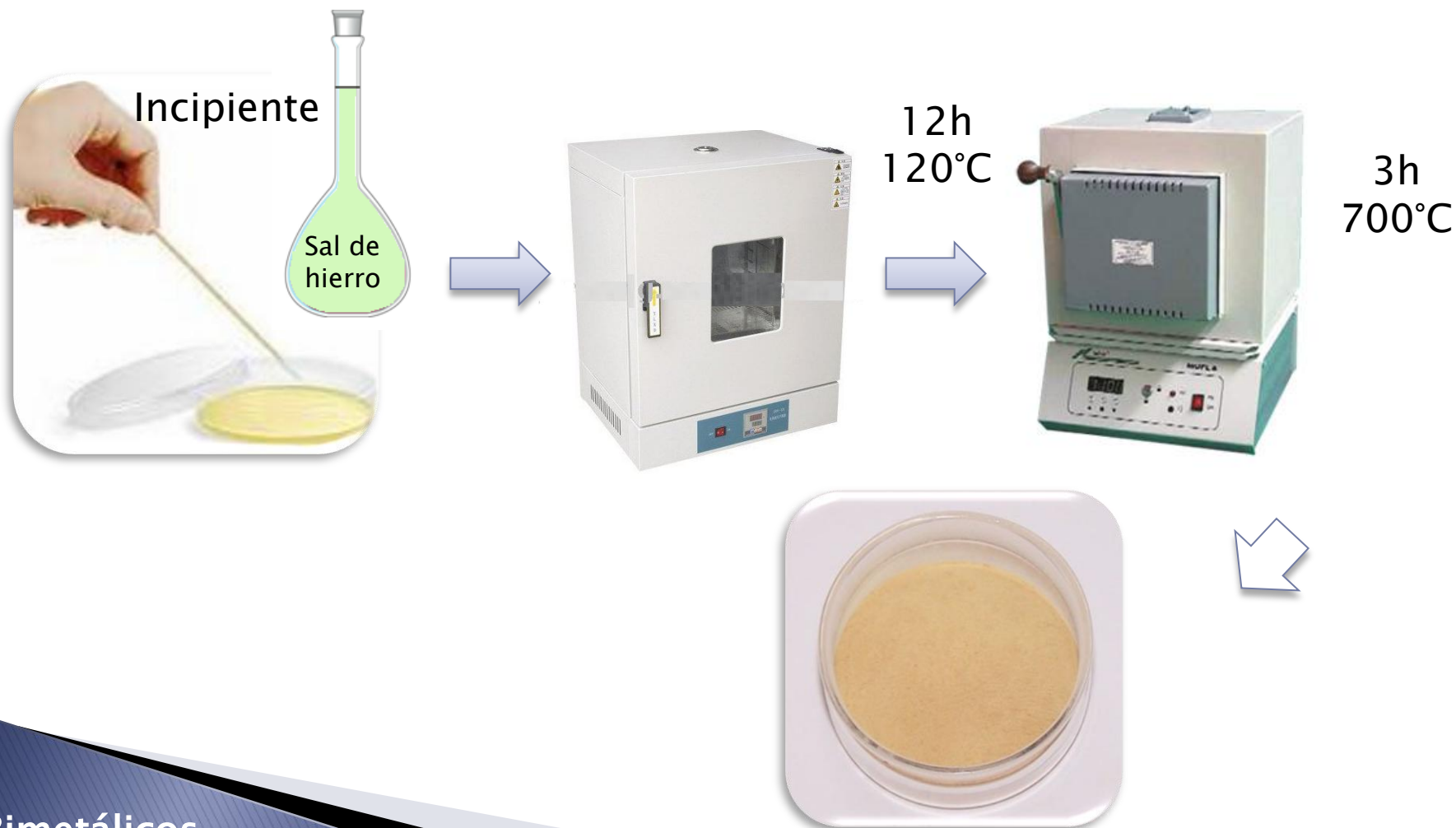
Síntesis de los precursores oxídicos (SOPORTADOS)



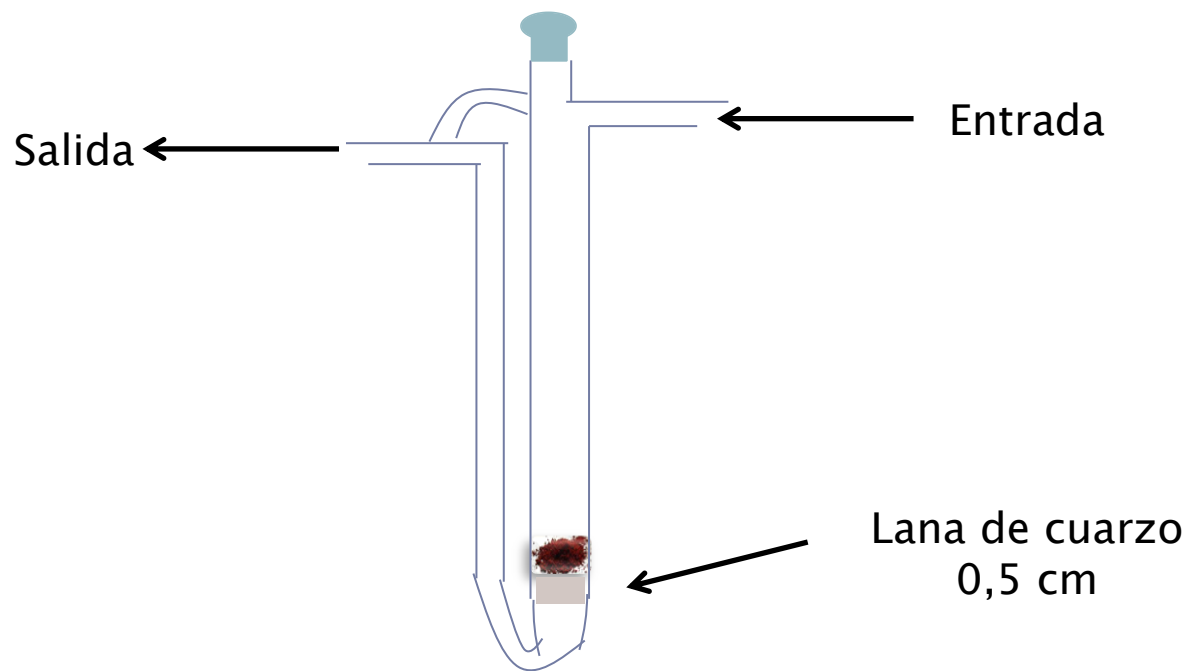
Síntesis de los precursores oxídicos (SOPORTADOS)



Síntesis de los precursores oxídicos (SOPORTADOS)



Síntesis de carburos y nitruros



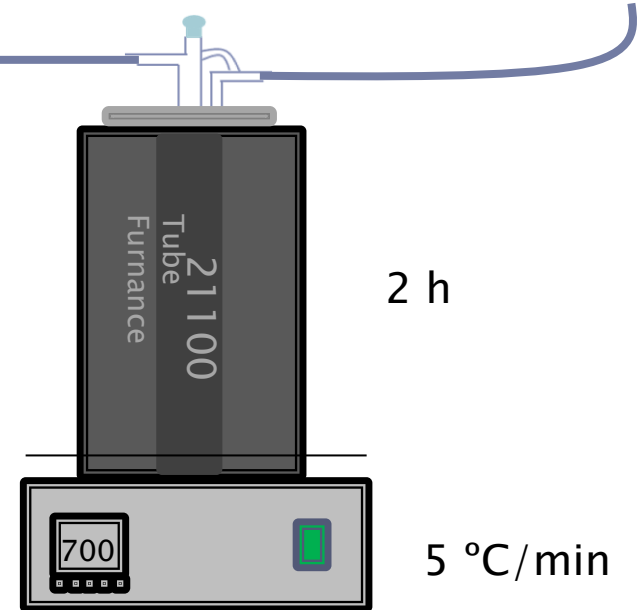
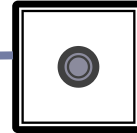
Flujo descendente

Síntesis de carburos y nitruros

Bombona de amoníaco



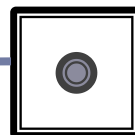
Válvula de aguja
100 mL/min



Horno

Síntesis de carburos y nitruros

Bombona de metano

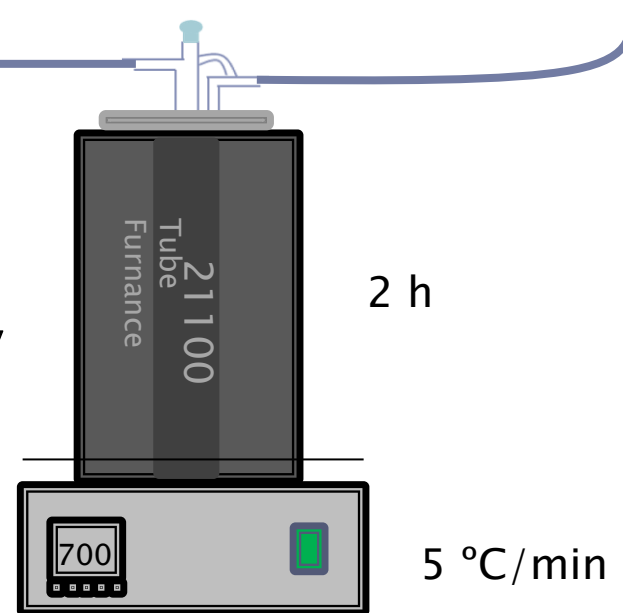


Válvula de aguja

100 mL/min

$\text{CH}_4/\text{H}_2=20\%v/v$

Bombona de hidrógeno



2 h

5 °C/min

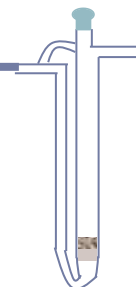
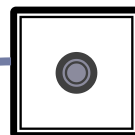
Horno

Síntesis de carburos y nitruros

Bombona de oxígeno y argón al 1%



Válvula de aguja
50 mL/min



45 min

Impedir que la superficie del
catalizador interactúe con el
ambiente

Pirofóricos



Caracterización de carburos y nitruros

Difracción de Rayos X



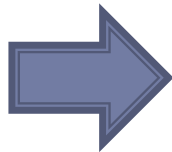
Formación de las fases cristalinas de los sólidos (nitruros, carburos, sulfuros, óxidos)

Análisis Químico Elemental



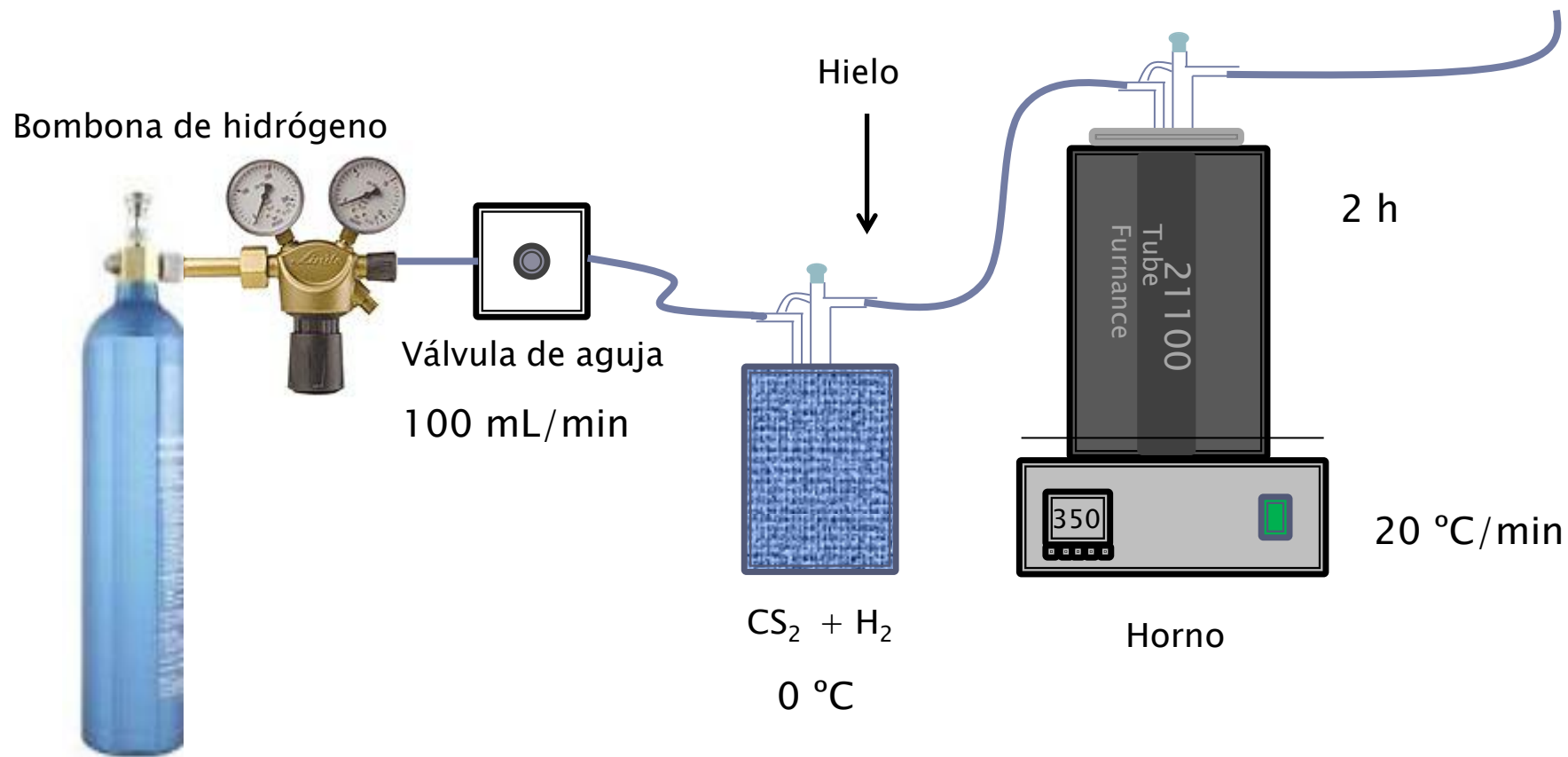
Formación de nitruros y carburos.

Fisorción de Nitrógeno

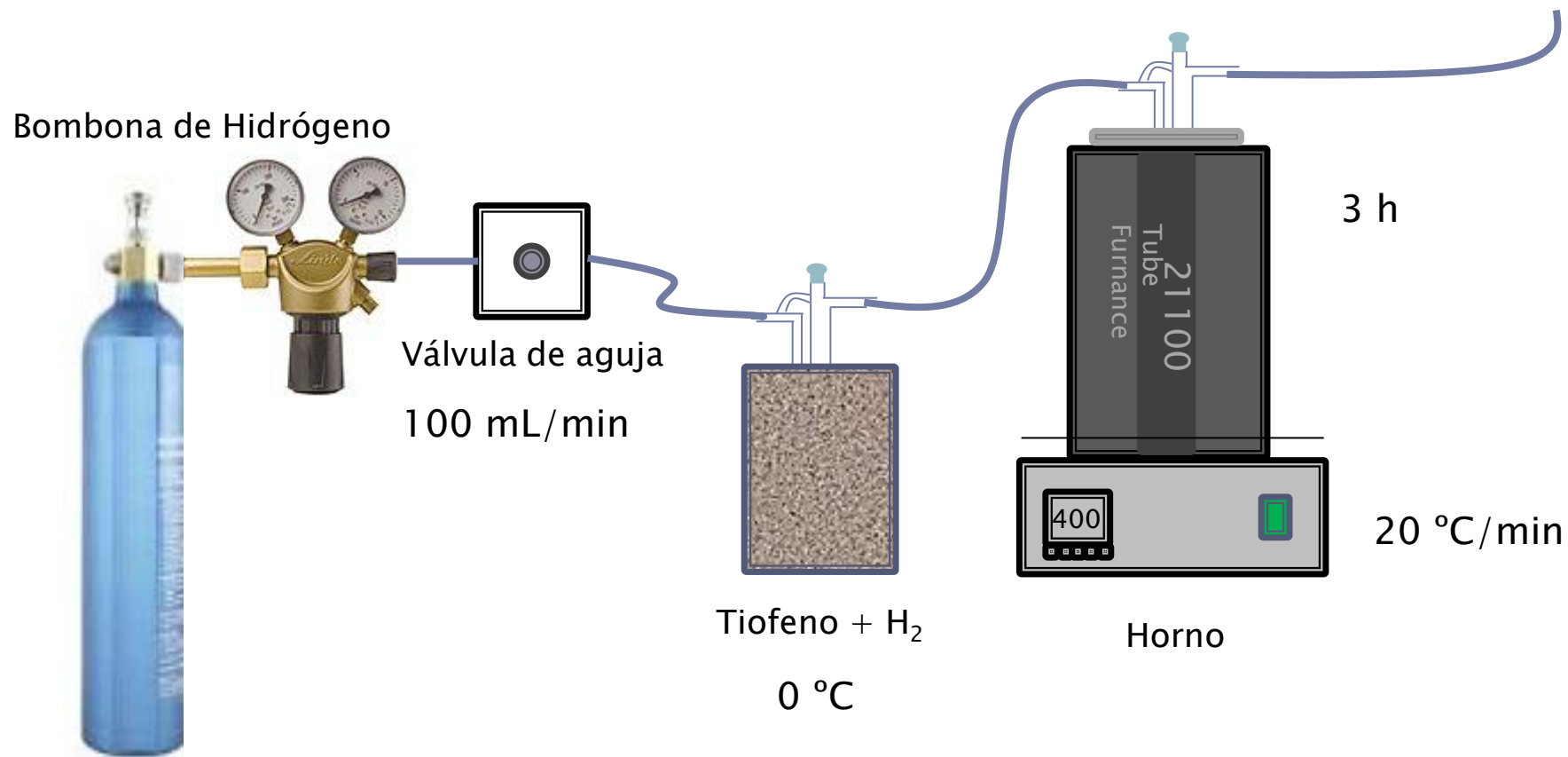


Conseguir las isothermas de adsorción y la distribución y tamaño de poro de los sólidos.

Evaluación catalítica. HDS con tiofeno



Evaluación catalítica. HDS con tiofeno



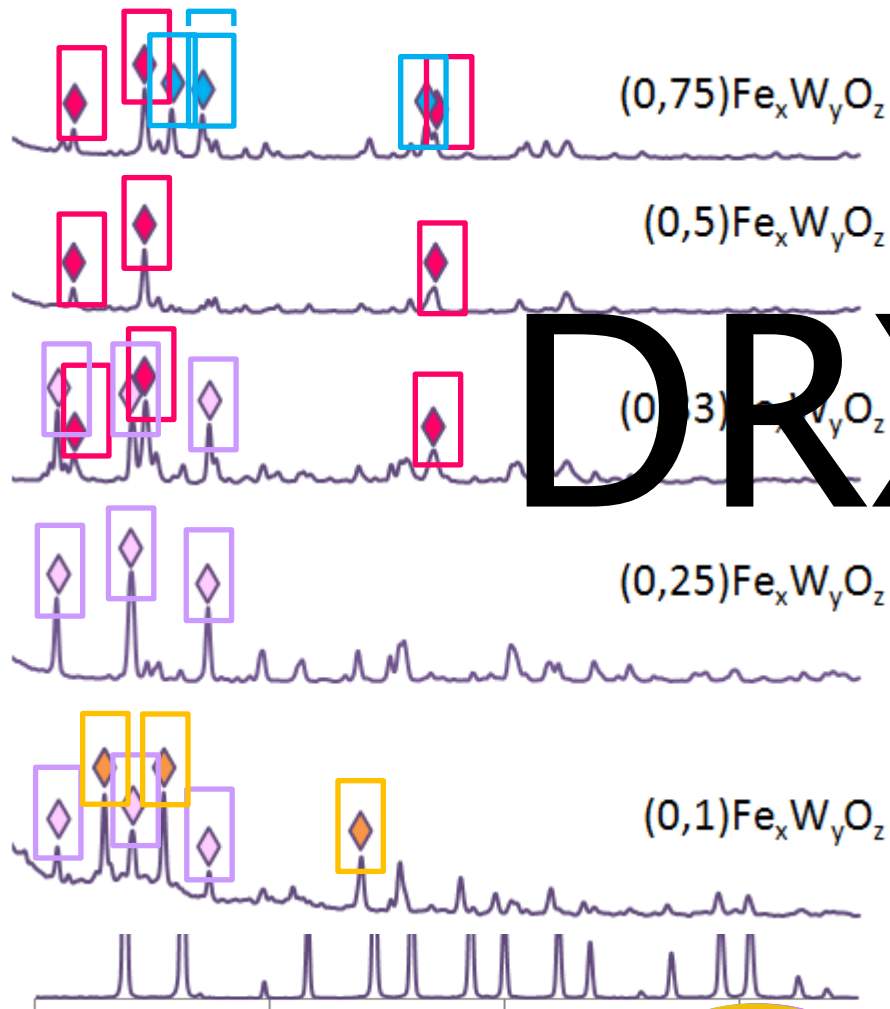
Caracterización Post- evaluación

Análisis Químico
Elemental

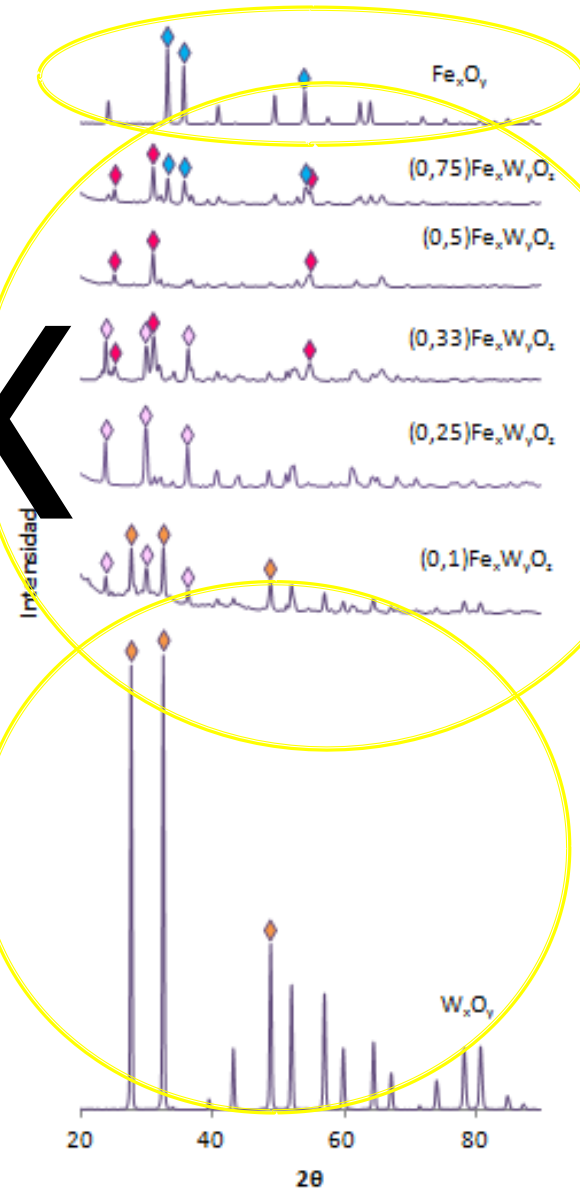


Determinar la composición química elemental (Carbono, Nitrógeno, Hidrógeno y Azufre)

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



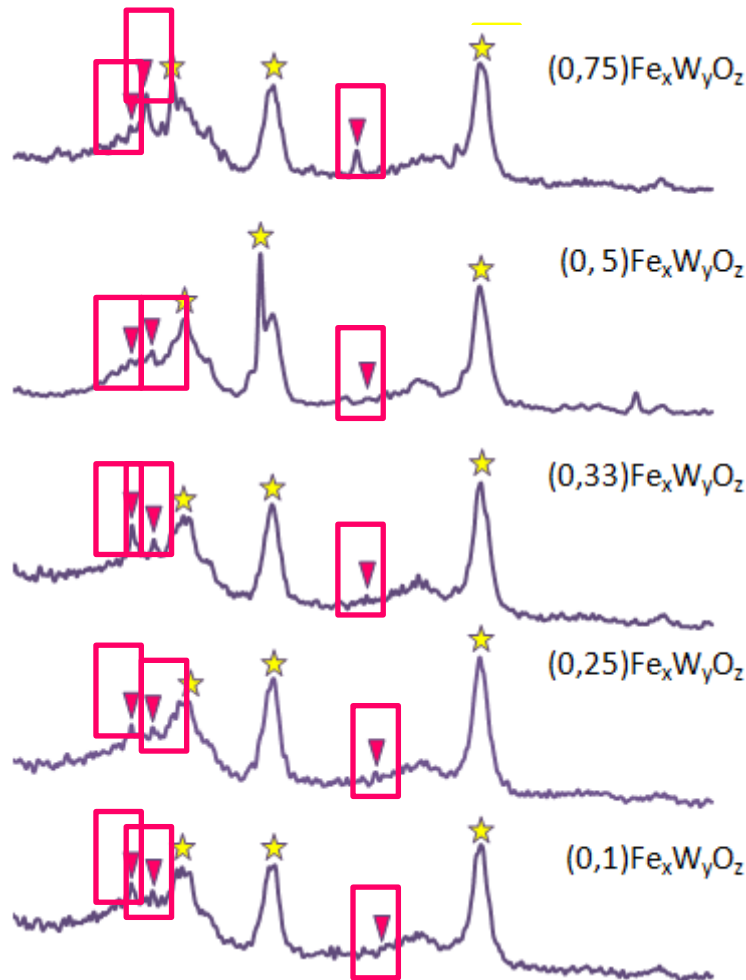
DRX



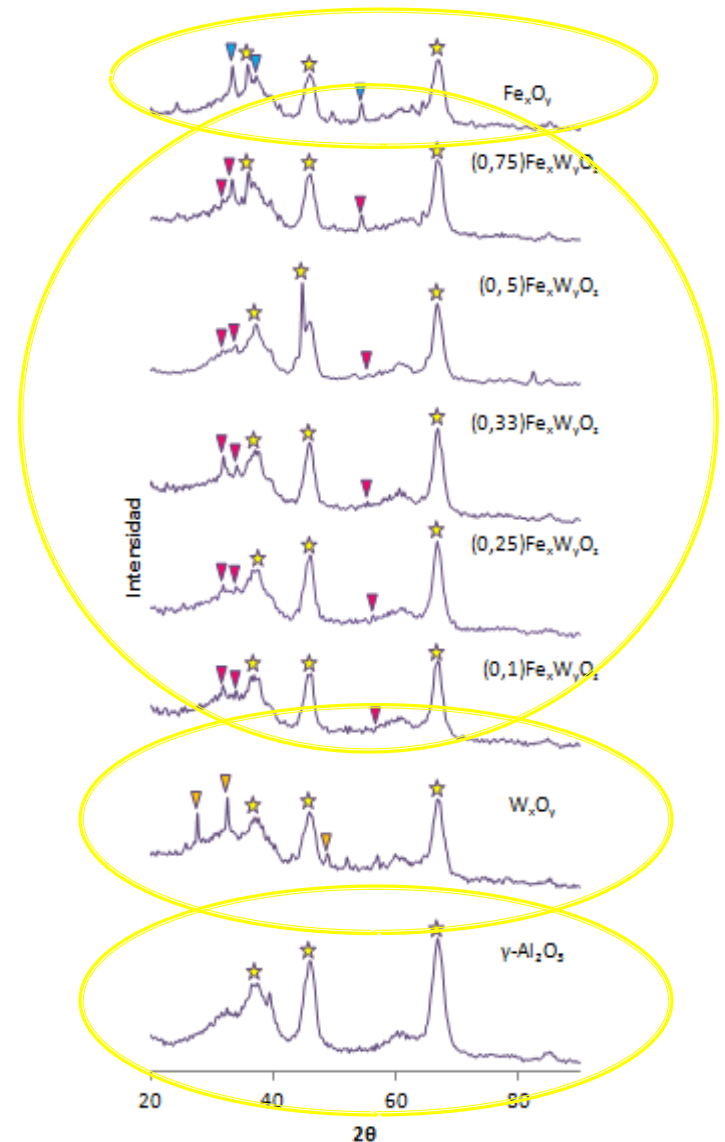
Óxidos
másicos

Phase:
 Fe_2O_3
3564

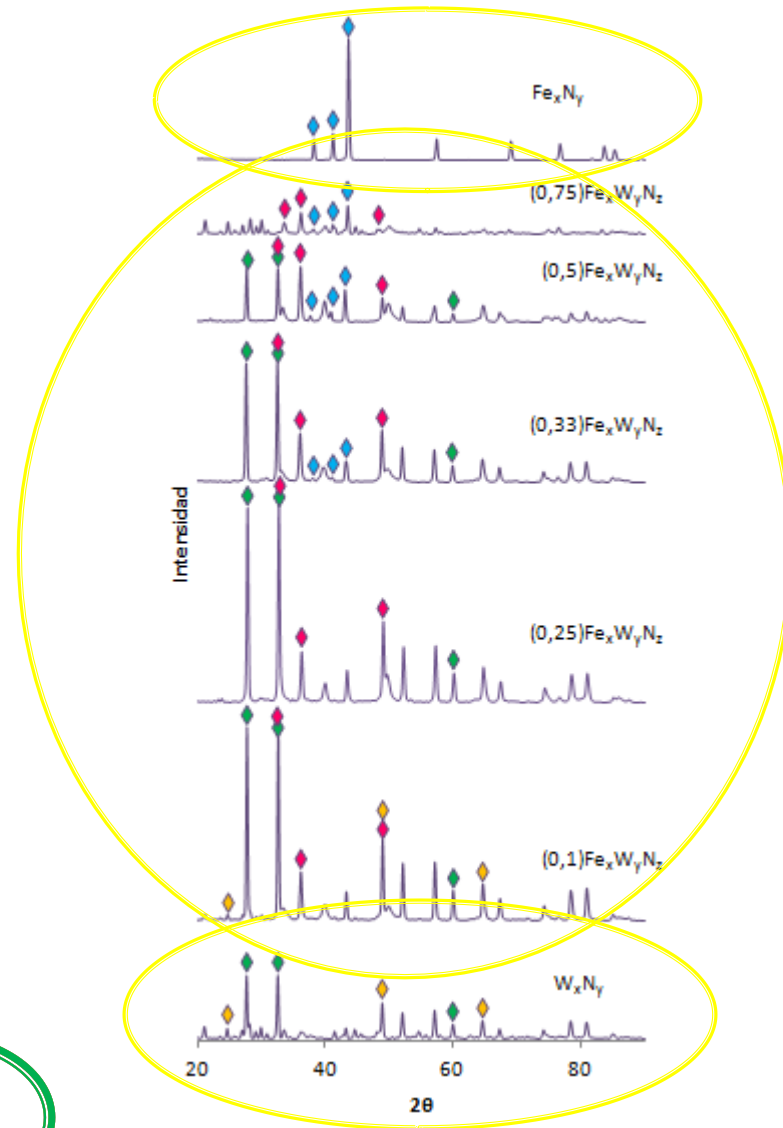
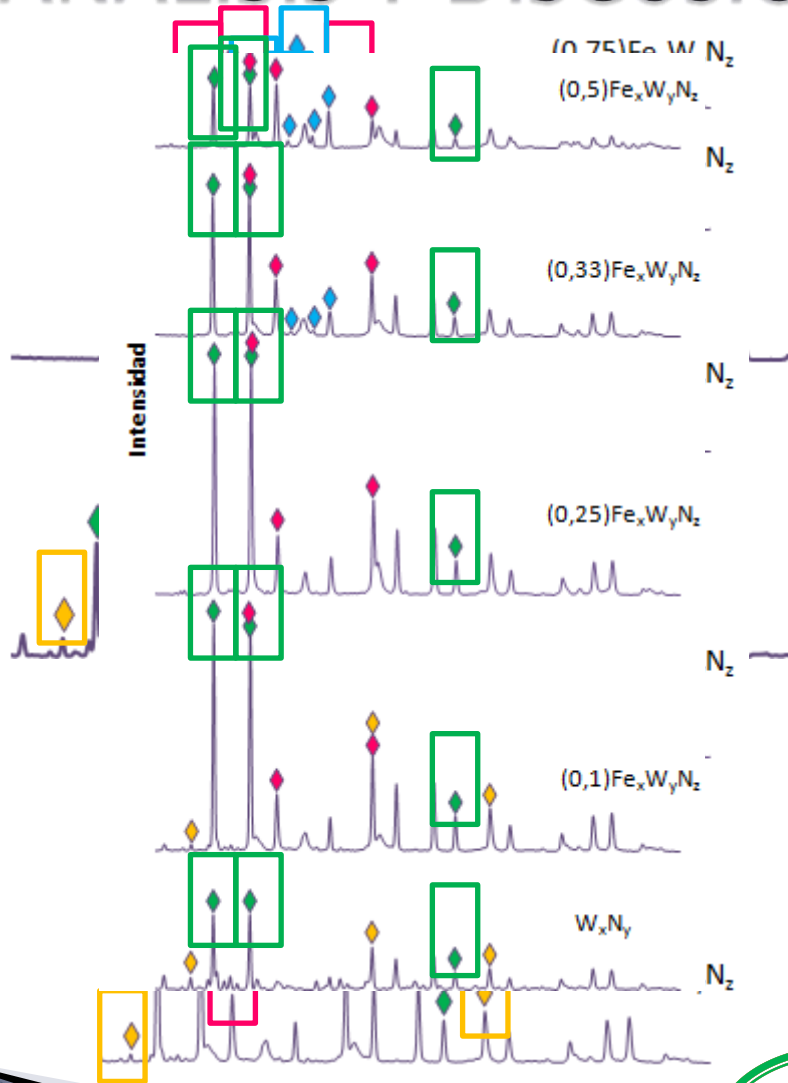
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



Fase:
 Fe_2WO_6



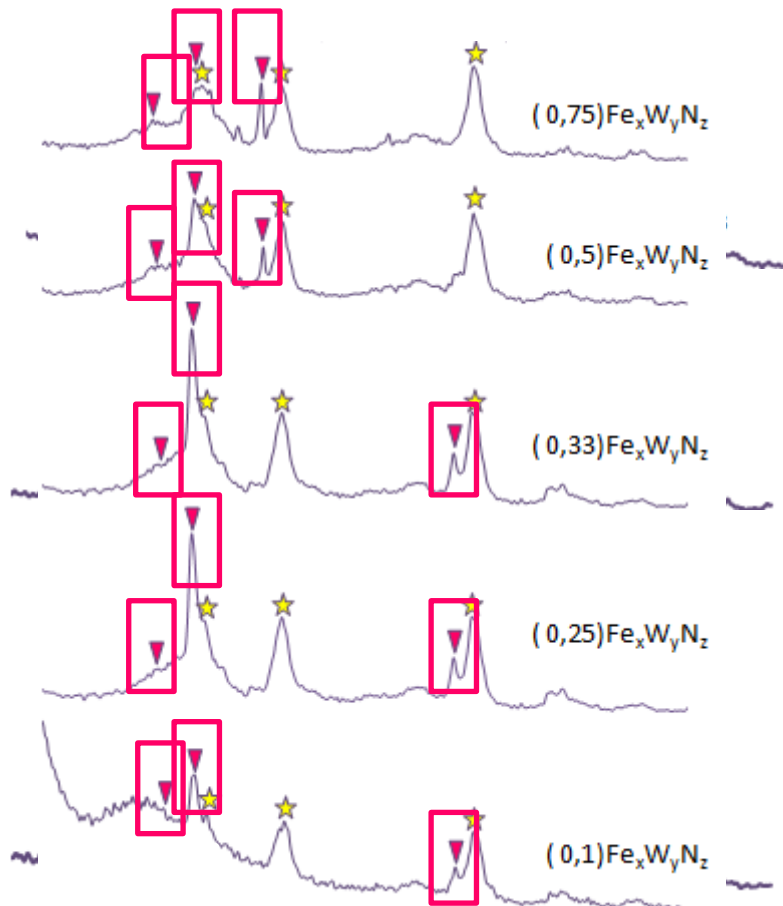
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



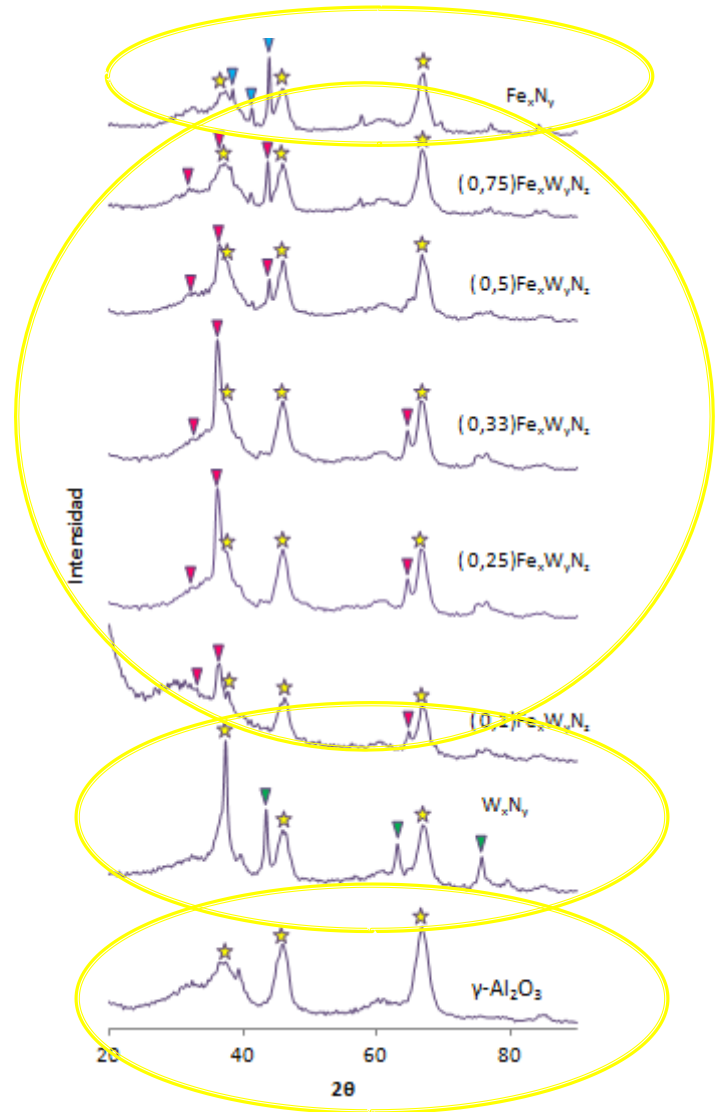
Nitruros
máxicos

Fase:
 Fe_2N_3

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

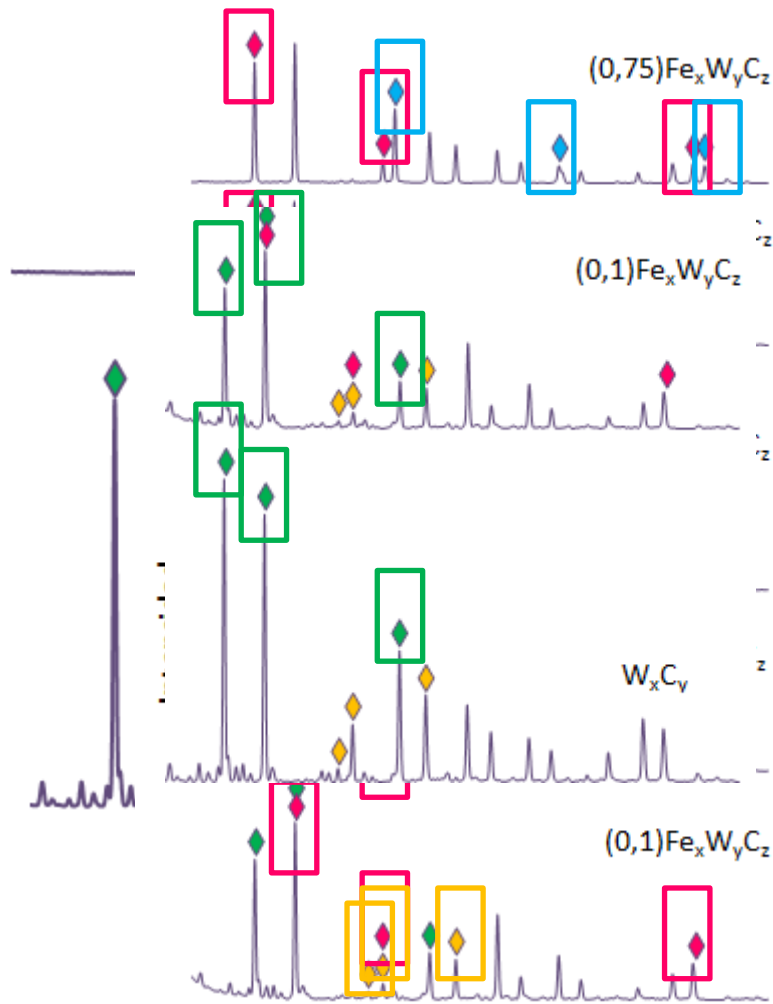


Fase:
 FeWN_2

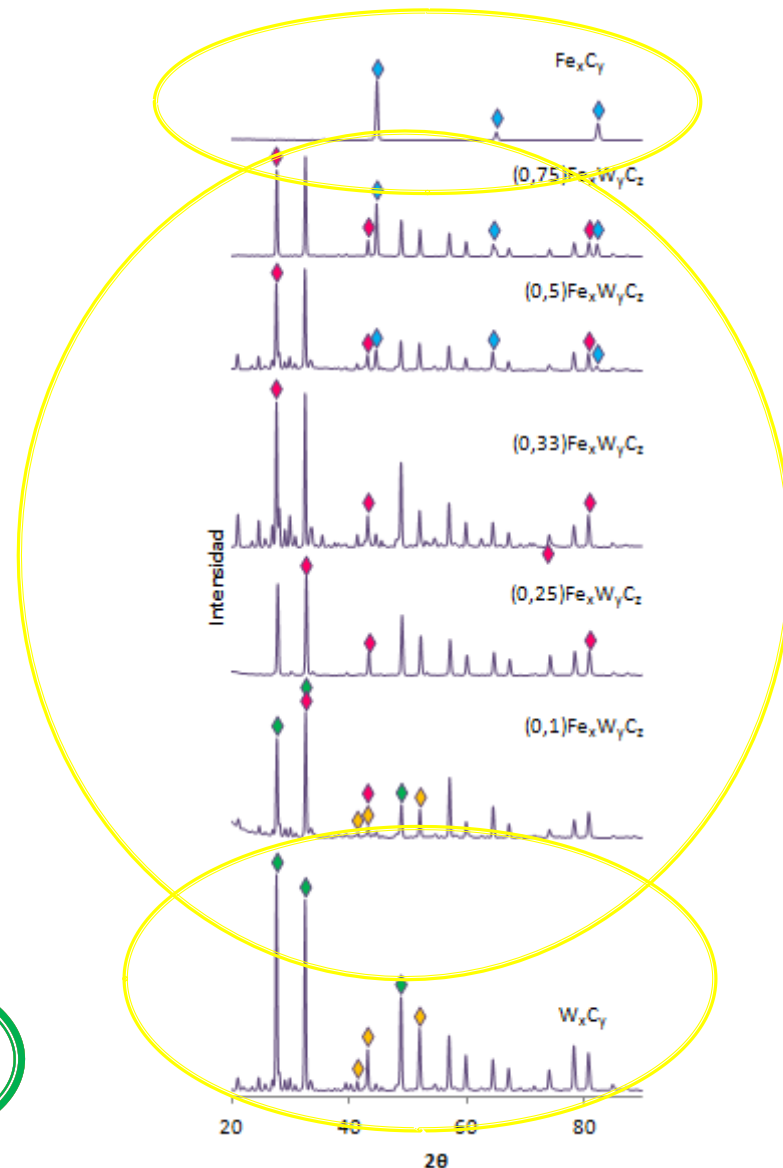


Nitruros
soportados

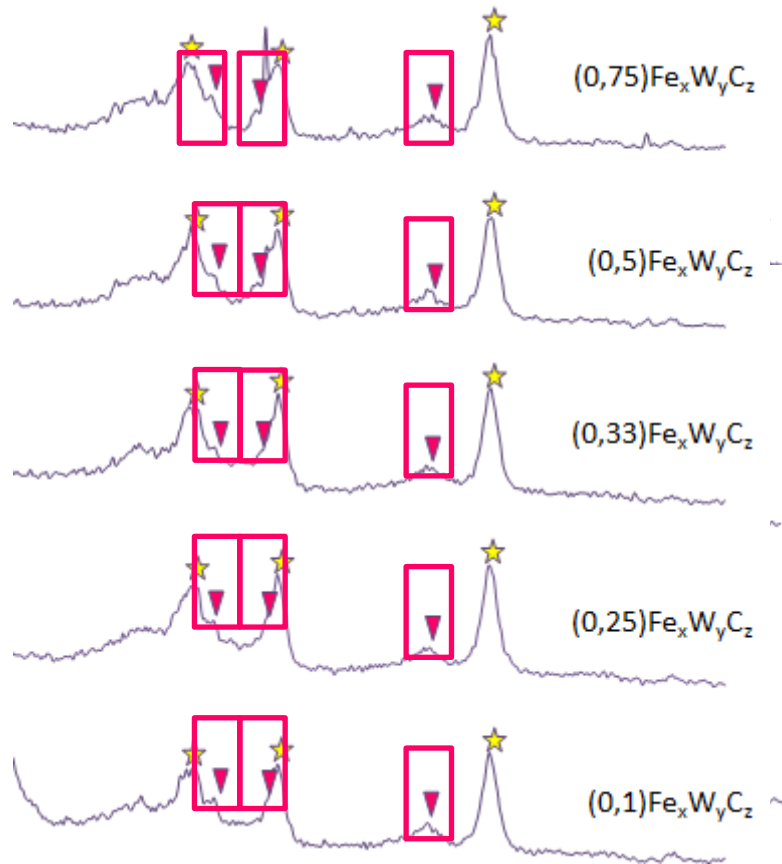
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



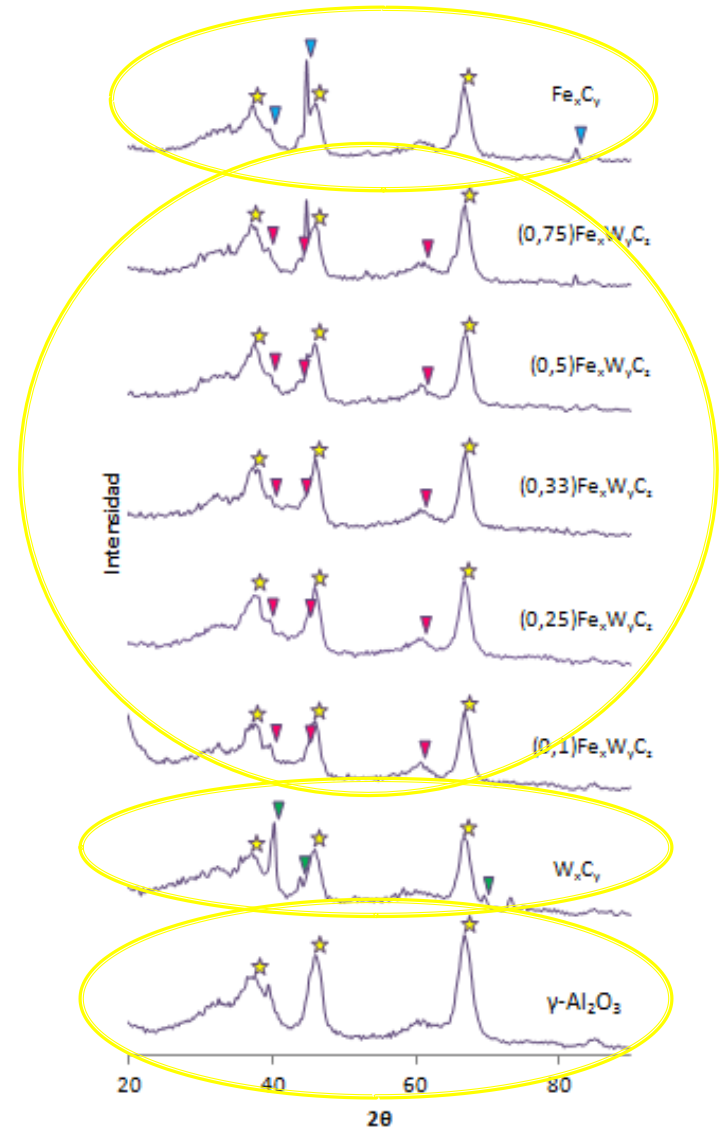
Fase:
 $\text{Fe}_{1,82}\text{W}_{1,12}\text{C}_{12}$



ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



Fase:
 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$



ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

25%

	%N	
Código	Experimental	Teórico
$W_{2,2}N_2$	0,675	0,972
(0,1)FeWN ₂	1,13	1,570
(0,25) FeWN ₂	1,236	1,570
(0,33) FeWN ₂	0,989	1,570
(0,5) FeWN ₂	1,321	1,570
(0,75) FeWN ₂	1,102	1,570
Fe ₃ N	0,951	1,157

16%

	%C	
Código	Experimental	Teórico
W_3C	0,201	0,3197
(0,1)Fe ₃ W ₃ C	0,195	0,2464
(0,25) Fe ₃ W ₃ C	0,233	0,2464
(0,33) Fe ₃ W ₃ C	0,216	0,2464
(0,5) Fe ₃ W ₃ C	0,189	0,2464
(0,75) Fe ₃ W ₃ C	0,228	0,2464
Fe ₃ C	0,708	1,0034

A.Q.E

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A.s

Muestra	Área superficial (Single point) (m ² /g)		
	Óxidos	Nitruros	Carburos
W	212,82	150,38	150,77
0,1	172,53	149,04	148,59
0,25	162,01	146,16	136,98
0,33	152,43	136,40	137,88
0,5	141,82	150,38	145,99
0,75	142,23	153,01	153,31
Fe	127,86	98,91	93,51
Alumina	245,86		

Disminución con respecto al soporte

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A.s

 **Fe**

 **Area superficial**

- Tamaño de partícula
- Sinterización

Muestra	Área superficial (Single point) (m2/g)		
	Óxidos	Nitruros	Carburos
W	212,82	150,38	150,77
0,1	172,53	149,04	148,59
0,25	162,01	146,16	136,98
0,33	152,43	136,40	137,88
0,5	141,82	150,38	145,99
0,75	142,23	153,01	153,31
Fe	127,86	98,91	93,51
Alumina	245,86		

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

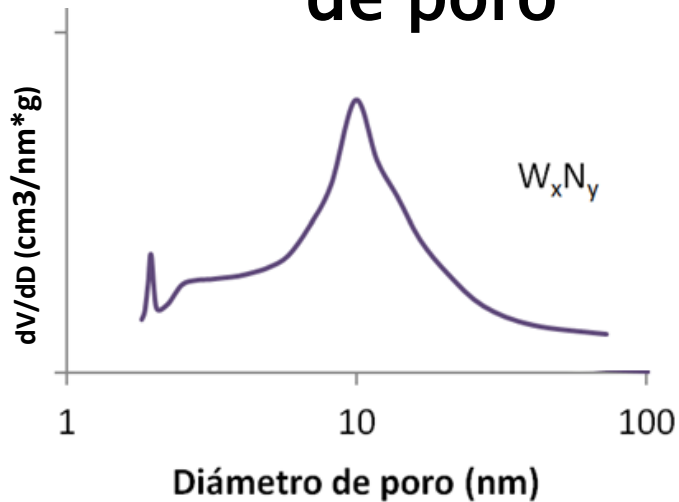
A.s

Muestra	Área superficial (Single point) (m ² /g)		
	Óxidos	Nitruros	Carbuos
W	212,82	150,38	150,77
0,1	172,53	149,04	148,59
0,25	162,01	146,16	136,98
0,33	152,43	136,40	137,88
0,5	141,82	150,38	145,99
0,75	142,23	153,01	153,31
Fe	127,86	98,91	93,51
Alumina	245,86		

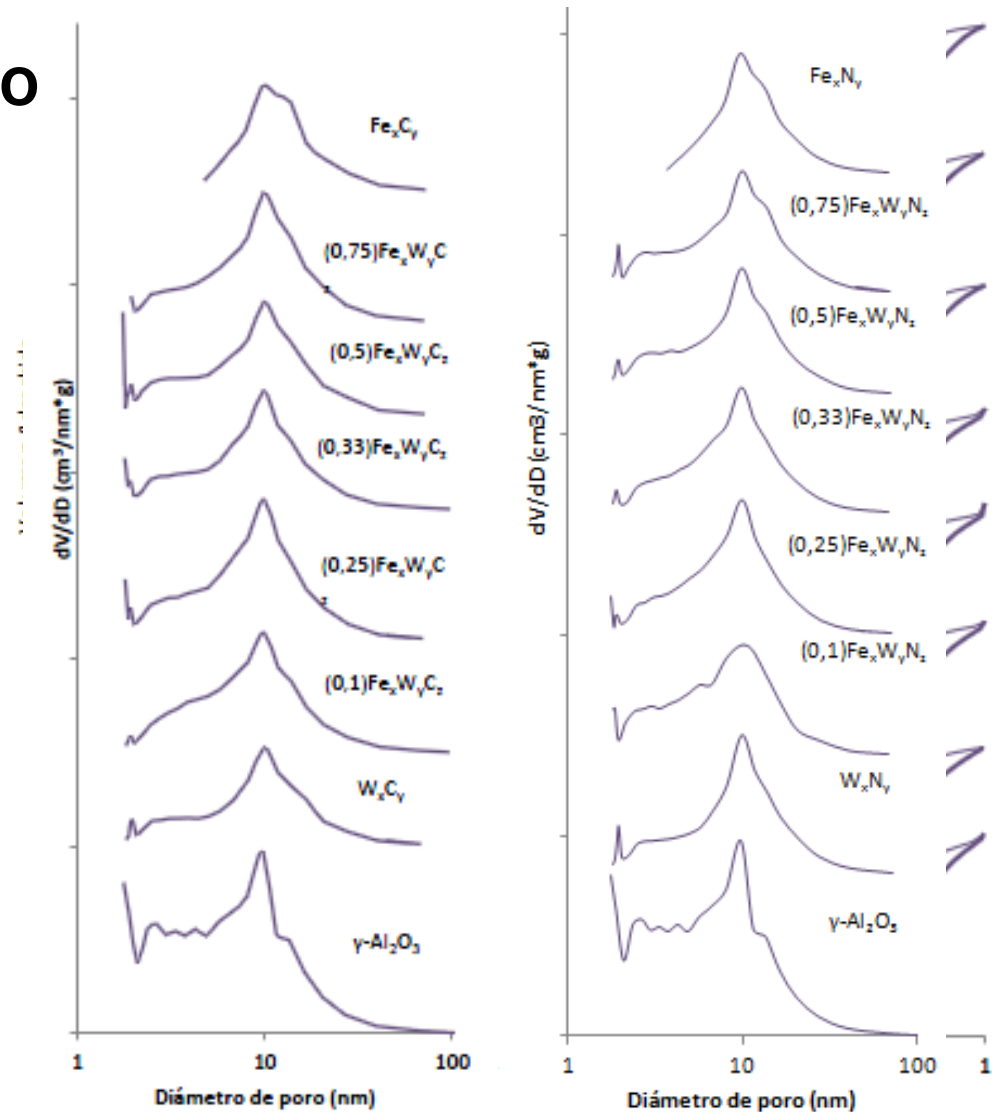


ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Isotermas de adsorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro



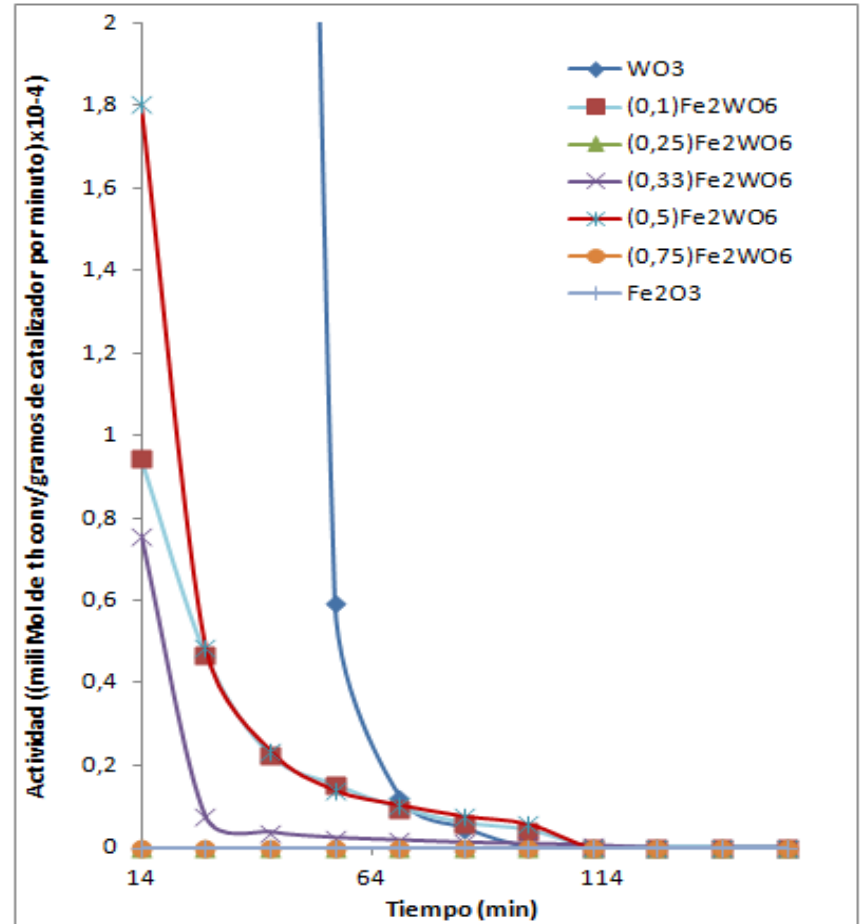
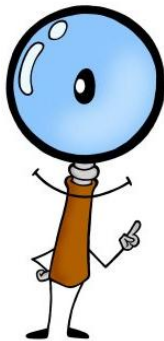
- Tipo IV (Brunauer y Col.)
- Histéresis Tipo E (De Boer)
- $P/P_0=0.6$. Mesoporoso
- D_p [2–50]nm



ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Actividad en hidrodesulfuración de tiofeno

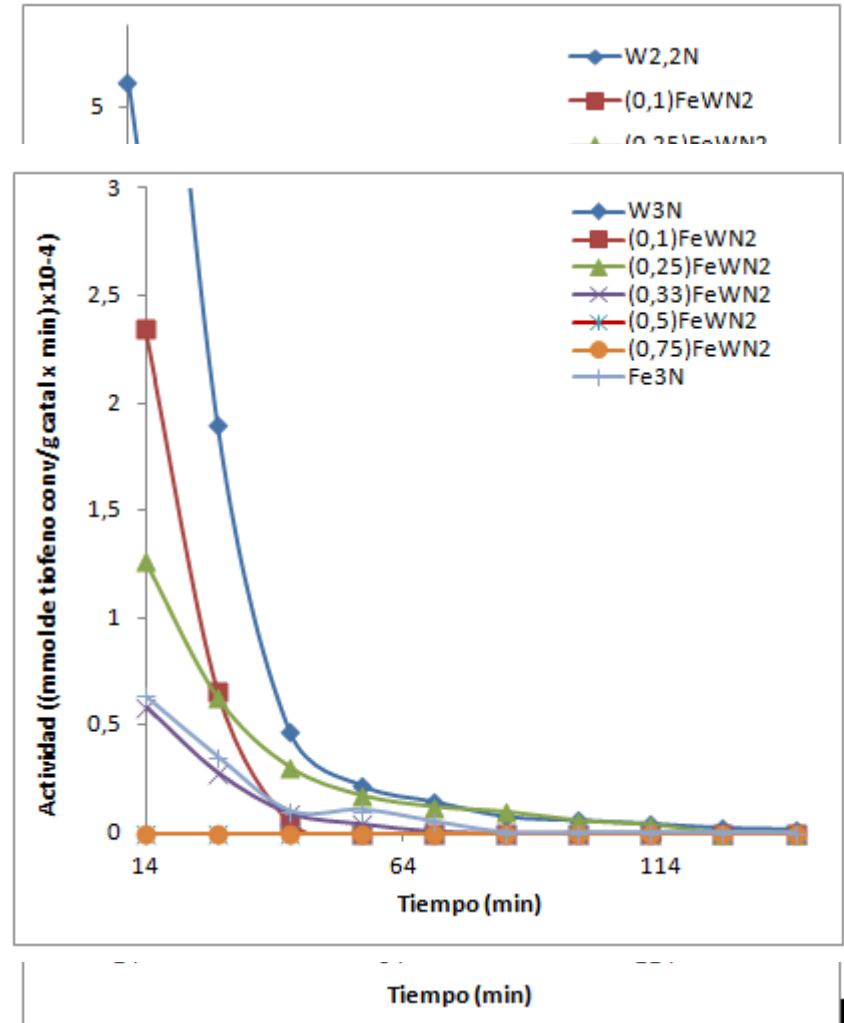
- $(0,1)$ y $(0,5)$ un par de entaron Actividad
- $(0,1) > (0,5 > (0,33)$
- Fe_2O_3 pre Actividad



ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Actividad en hidrodeshulfuración de tiofeno

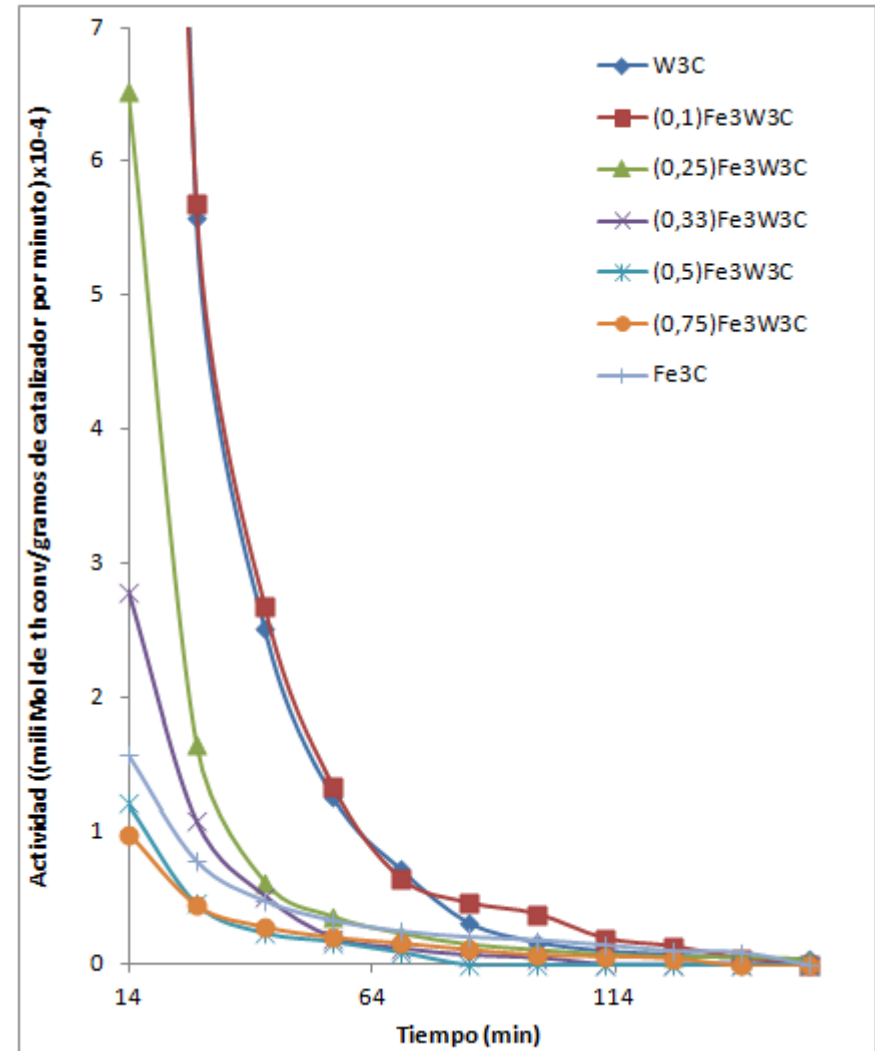
- $(0,5)$ y $(0,75)$ no presentaron Actividad
- $(0,1) > (0,25) > (0,33)$
- Fe_3N presentó actividad mayor al de 0,33



ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Actividad en hidrodeshulfuración de tiofeno

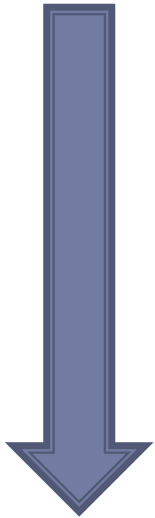
- Todas las relaciones presentaron Actividad
- W_3C presulfurado
- $(0,1) > (0,25) > (0,33) > Fe_3C > (0,5) > (0,75)$
- Poca diferencia entre W_3C y la relación 0,1



ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Análisis post-reacción de tiofeno (A.Q.E)

Aumenta con +Fe



Código	%S	
	Antes	Después
WO ₃	0	0,752
(0,1)Fe ₂ WO ₆	0,971	1,625
(0,25)Fe ₂ WO ₆	1,065	2,057
(0,33)Fe ₂ WO ₆	1,294	2,566
(0,5)Fe ₂ WO ₆	1,956	3,356
(0,75)Fe ₂ WO ₆	2,47	3,942
Fe ₂ O ₃	3,569	5,352



2

Óxidos
soportados

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Análisis post-reacción de tiofeno (A.Q.E)

Código	%C		%S	
	Antes	Después	Antes	Después
W ₃ C	0,201	0	0	2,075
(0,1)Fe ₃ W ₃ C	0,195	0,079	0	2,094
(0,25) Fe ₃ W ₃ C	0,233	0	0	2,153
(0,33) Fe ₃ W ₃ C	0,216	0	0	1,986
(0,5) Fe ₃ W ₃ C	0,189	0,07	0,894	1,675
(0,75) Fe ₃ W ₃ C	0,228	0	0,886	3,135
Fe ₃ C	0,708	0	2,097	4,524

Código	%N		%S	
	Antes	Después	Antes	Después
W _{2,2} N ₂	0,675	0	0	0,498
(0,1)FeWN ₂	1,13	0,26	0	2,652
(0,25) FeWN ₂	1,236	0,17	0	1,953
(0,33) FeWN ₂	0,989	0	0	0,742
(0,5) FeWN ₂	1,321	0,078	0	0,498
(0,75) FeWN ₂	1,102	0	0	1,915
Fe ₃ N	0,951	0	0,809	2,42

EN y Cudienta en y no des pue ca la reaccón

CONCLUSIONES

- Los catalizadores oxídicos de Fe y W, tanto másicos como soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presentaron diversas fases cristalinas, incluyendo WO_3 , Fe_2O_3 , FeWO_4 y Fe_2WO_6 .
- Una vez realizada la nitruración de los precursores oxídicos monometálicos, tanto másicos como soportados, se encontró por DRX la fase Fe_3N , mientras que en el catalizador monometálico másico de W se encontró la fase W_2N , la cual difiere de la encontrada en el soportado, donde resultó ser $\text{W}_{2.2}\text{N}_2$. Los patrones de DRX de los catalizadores bimetálicos revelaron la fase mixta FeWN_2 , y para algunas composiciones se encontraron adicionalmente Fe_3N , y W_2N . En algunos casos se observó la presencia de WO_3 proveniente del precursor.

CONCLUSIONES

- En el caso de los carburos monometálicos mássicos se encontró por DRX que las fases formadas fueron W_2C y $Fe_{1,88}C_{0,12}$ mientras que en los catalizadores soportados se encontraron las fases W_3C y Fe_3C . Para los catalizadores bimetalssicos mássicos, se encontró la fase mixta Fe_6W_6C , mientras que en los soportados se encontró Fe_3W_3C para todas las proporciones, encontrándose en algunas composiciones otras fases como $Fe_{1,88}N_{0,12}$, W_2C , y WO_3 remanente del precursor.
- Según los AQE realizados a los catalizadores nitrurados, los mismos presentan una diferencia promedio de 25% menos con respecto a lo obtenido teóricamente de la fórmula química determinada por DRX en cuanto al porcentaje de N, mientras que en los carburados se encontró que los mismos presentan una diferencia promedio de 16% menor a los valores teóricoss en cuanto al porcentaje de C.

CONCLUSIONES

- En todos los casos (óxidos, nitruros y carburos), el sólido que presentó mejor actividad en la conversión de tiofeno fue el catalizador monometálico de W presulfurado seguido del bimetálico de relación 0,1.
- Al comparar el rendimiento entre los tres tipos de catalizadores sintetizados, se obtuvo mejor resultado con el óxido monometálico de W soportado, seguido por el carburo de monometálico de W y el de relación 0,1 y en último lugar los nitruros.
- En los catalizadores oxídicos sintetizados, se observó que el porcentaje de S antes de la reacción va en aumento de manera proporcional con Fe por otra parte, en los catalizadores nitruros y carburos, se destaca que el porcentaje de nitrógeno y carbono después de la reacción disminuye en todas las proporciones. Por último, en todos los catalizadores sintetizados se observó un aumento en el porcentaje de azufre después de la reacción.

RECOMENDACIONES

- Sintetizar los nitruros y carburos, en las mismas relaciones atómicas utilizadas en el presente trabajo, empleando una sal precursora que contenga Fe en estado de oxidación II, a fin de comparar el desempeño en HDS con el obtenido aquí para el Fe III.
- Aumentar el flujo de los gases (NH_3 y CH_4/H_2), y/o el tiempo de tratamiento en la síntesis de los catalizadores nitruros y carburos másicos, para garantizar la conversión completa de los óxidos a nitruros o carburos.
- Realizar la evaluación catalítica *In situ* sobre catalizadores sintetizados, para evitar problemas asociados a la pasivación y al almacenamiento de los carburos y nitruros.

RECOMENDACIONES

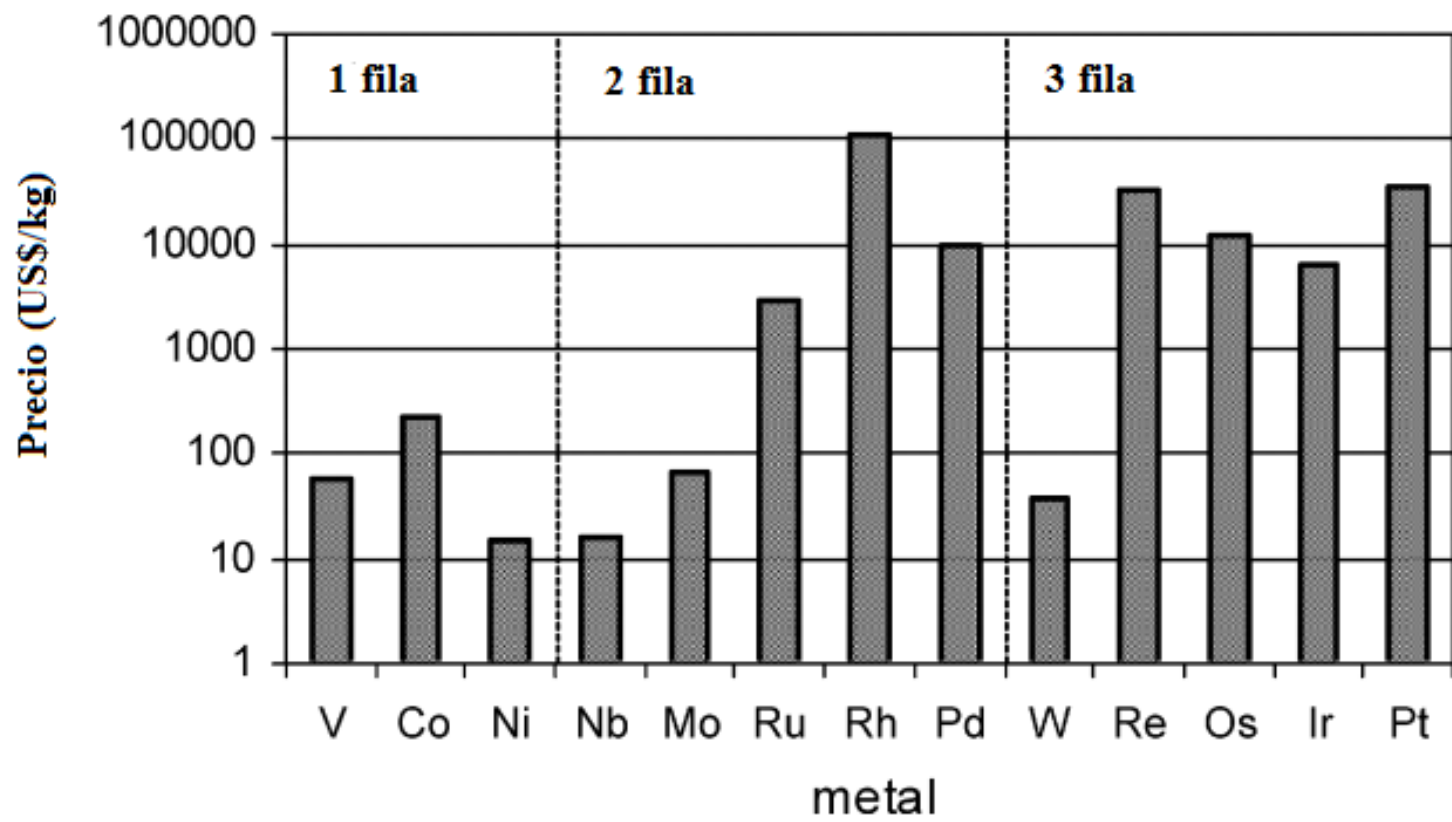
- Analizar los catalizadores después de la reacción de HDS a través de fisisorción de N_2 , DRX y TEM para estudiar su estabilidad bajo estas condiciones de reacción por medio del estudio de cambios en la estructura cristalina, morfología o textura de los catalizadores.

Realizar análisis de DRX y AQE a las muestras después de la presulfuración, para poder verificar las fases que están presentes al momento de llevar a cabo la evaluación catalítica y poder asociarlas con el desempeño obtenido en la reacción de HDS de tiofeno.

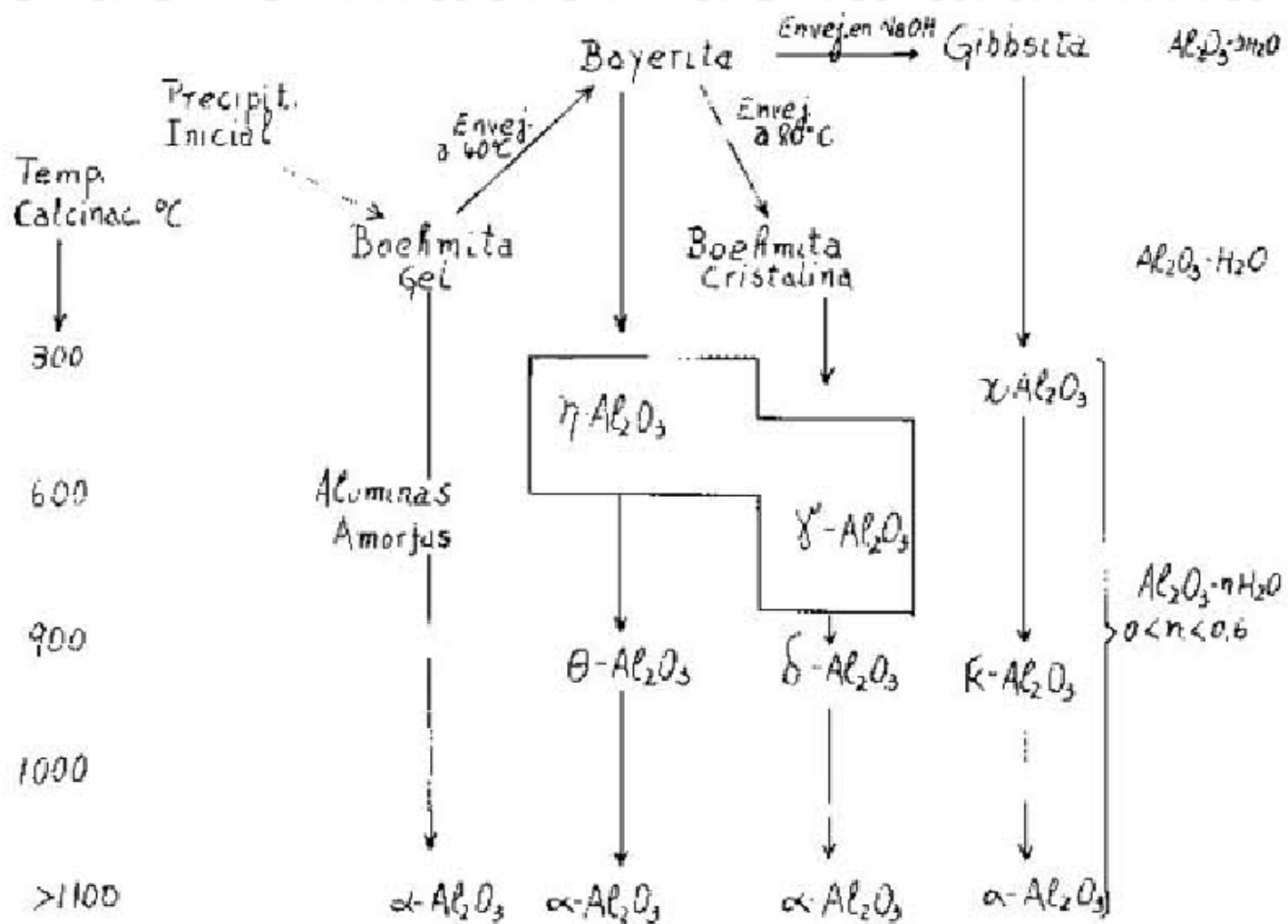
AGRADECIMIENTOS



*Gracias por su
atención....*



Vias de formación de la alúmina



Isotermas

