

Síntesis y caracterización de carburos de molibdeno soportados en materiales arcillo-carbonosos

Synthesis and characterization of molybdenum carbide supported in clay-carbonaceous materials

SUSANA PINTO-CASTILLA^{1,*}, MYLOA MORGADO², PAULINO BETANCOURT³,
JOAQUÍN L. BRITO¹

¹Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies / Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas, Venezuela

²Unidad de Microscopía Electrónica / Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas, Venezuela

³Laboratorio de Desarrollo de Procesos / Escuela de Química / Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas, Venezuela

(*) e-mail: cspc99@gmail.com; cpinto@ivic.gob.ve

RESUMEN

Se variaron las condiciones de síntesis a fin de generar estructuras mixtas arcillo-carbonosas de molibdeno. Para ello, se modificó el contenido metálico y el tiempo de reducción/carburación en los diferentes ensayos. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido-EDX, Difracción de Rayos-X y fisisorción de nitrógeno. Las caracterizaciones realizadas mostraron que la fase predominante de molibdeno en los sistemas fue la carburada. Además, las condiciones de reacción más favorables para la preparación del material híbrido fueron con un tiempo de carburación/reducción de dos (2) horas y contenidos de Mo equivalentes a la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla. Obteniendo así, materiales con interés catalítico en reacciones de hidrotratamiento.

Palabras Clave: Materiales arcillo-carbonosos, carburo de molibdeno, hidrotratamiento catalítico.

ABSTRACT

Synthesis conditions were varied in order to generate mixed clay-carbonaceous structures of molybdenum. For this, the metal content and the reduction/carburation time conditions were modified in the different experiments. The synthesized materials were characterized by Scanning Electron Microscopy-EDX, X-Ray Diffraction and N₂ Physisorption. The characterizations carried out showed that carburized molybdenum phase was the predominant in the systems. In addition, the most favorable reaction conditions for the preparation of the hybrid material were with a carburetion/reduction time of two (2) hours and Mo contents equivalent to the cation exchange capacity of the clay. Therefore, obtaining materials with catalytic interest in hydrotreating reactions.

Keywords: Clay-carbonaceous materials, molybdenum carbide, catalytic hydrotreatment.

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores empleados en las unidades de hidrotratamiento catalítico en las refinerías, están compuestos por sulfuros de molibdeno (o tungsteno) promovidos por fases de cobalto o níquel, soportados en γ -alúmina. Este soporte se ha empleado por excelencia debido a sus excepcionales propiedades mecánicas y texturales, así como por su bajo costo [1]. Sin embargo, debido a las estrictas restricciones ambientales que empujan hacia una reducción significativa en el contenido de azufre y compuestos aromáticos en los combustibles, se ha pensado en desarrollar una nueva generación de catalizadores que sean más activos y selectivos. Así, desde hace varias décadas, se ha generado un creciente interés por estudiar el efecto de diferentes soportes y fases activas sobre las reacciones de Hidrotratamiento Catalítico (HDT) [2,3]. En función de ello, se han desarrollado diferentes estudios en los que se muestra que los carburos metálicos se encuentran entre las potenciales fases activas para estas aplicaciones [4-5].

En cuanto a los soportes, se tiene que tanto las arcillas naturales como las pilareadas han llamado la atención como soportes para los catalizadores de HDT, debido a su alta área específica, resistencia térmica, propiedades ácidas y la posibilidad de incorporar diferentes metales de transición en su estructura. Mostrando un gran potencial para ser empleadas en los procesos catalíticos de la refinación de hidrocarburos [6]. Refiriéndose a estas aplicaciones, se tiene el empleo de catalizadores de sulfuros de hierro/arcillas como soportes en reacciones de Hidrodemetalización (HDM) [7], el hidrocrackeo de residuos de vacío empleando arcillas naturales [8] y la generación de biodiesel a partir de aceites vegetales [9].

Por otro lado, diversos estudios se han realizado para sintetizar materiales híbridos de tipo arcilla-nanotubos de carbono [10], los cuales han mostrado ser promisorios candidatos para la preparación de sólidos con altas conductividades eléctricas y resistencia mecánica.

En función de lo antes expuesto, se plantea la preparación de carburos de molibdeno sobre materiales híbridos arcilla-metalocarbonosas, optimizando las condiciones de síntesis a través de diferentes parámetros experimentales como el contenido metálico y el tiempo de carburación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de los materiales arcillo-carbonosos de molibdeno

Como soporte se empleó una vermiculita (Sigma-Aldrich, C.I.C. 66,4 meq/100g arcilla) que fue sometida a un proceso de intercambio catiónico empleando una solución 1M de NaCl, para propiciar que todos los iones intercambiables fueran Na^+ (arcilla-Na). Posteriormente, la arcilla-Na fue dispersada en una solución de heptamolibdato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\times 4\text{H}_2\text{O})$, estableciendo la relación 6 ml solución de Mo:5g de arcilla. En cuanto al contenido del metal, se tomaron en consideración dos parámetros: (1) Las mismas cantidades de molibdeno impregnado en un catalizador convencional de $\text{Co(4)-Mo(12)/Al}_2\text{O}_3$ (mayor contenido de Mo) y (2) La capacidad de intercambio catiónico de la arcilla (3 %m/m, menor contenido de Mo). Para representar estas variables se emplearán

los códigos Mo1 y Mo2, respectivamente. En cuanto a los tratamientos térmicos, se empleó una mezcla de nitrógeno e hidrógeno (1:1) con un flujo de 120 ml min^{-1} hasta alcanzar los 700°C , manteniendo la temperatura constante por 1 h (C1) o 2 h (C2). Durante ese período de tiempo, la mezcla gaseosa de reacción/carburación estuvo constituida por Gas Licuado de Petróleo (GLP) e hidrógeno en una relación 1:1, manteniendo el mismo flujo en el sistema. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se disminuyó la temperatura hasta alcanzar la ambiental, pero sólo con la circulación de hidrógeno en el sistema de reacción. Finalmente, se pasivó la muestra con una corriente de nitrógeno ($>99\%$ pureza, flujo 60 ml min^{-1}) por 30 minutos. De esta manera se generaron los sistemas: Mo1-C1, Mo1-C2, Mo2-C1 y Mo2-C2. Cabe destacar que se realizó un patrón de referencia al someter a la Arcilla-Na a las mismas condiciones de calentamiento y reacción/carburación, pero sin adicionar molibdeno a la muestra.

Caracterización

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido empleando un equipo FEI Quanta 250, acoplado a un analizador elemental (marca EDAX). Las propiedades texturales se evaluaron con la fisisorción de N_2 a 78 K en un equipo Micromeritics ASAP 2010C. El área específica se determinó por el método BET. Los ensayos por DRX se realizaron con un equipo marca PHILIPS con un generador de rayos X PW 3710, en portamuestra zero background.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido-EDX, permiten apreciar tanto la morfología de los materiales preparados como la distribución elemental en la superficie (Figuras 1 y 2). Puede apreciarse que, dependiendo de las condiciones de reacción, relacionadas con el contenido metálico y el tiempo de carburación, se generan diferentes estructuras en la arcilla.

En las Figuras 1-a y 1-b se aprecian los resultados obtenidos con una (1) hora de carburación. Se aprecia una gran cantidad de estructuras en la superficie. A elevados contenidos metálicos (Mo1) se propicia la formación de estructuras cúbicas y paralelepípedos, constituidas principalmente por molibdeno. Al disminuir la cantidad de molibdeno incorporado (Mo2), estas formas tienden a ser esferoides. Todas estas estructuras se encuentran bien distribuidas en la superficie de la arcilla, en la muestra Mo1-C1, pueden encontrarse incluso entre sus láminas.

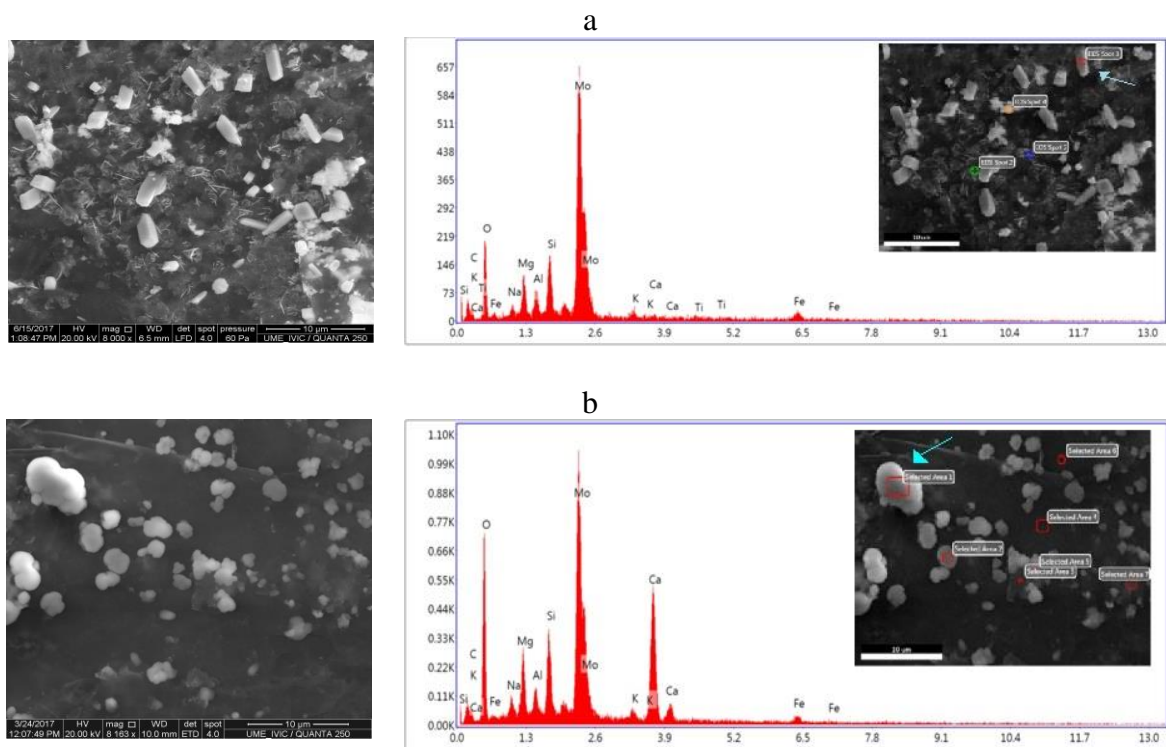


Figura 1. Imágenes de MEB y medidas por EDX: a) Mo1-C1 y b) Mo2-C1, c) Mo1-C2 y d) Mo2-C2

Ahora bien, al aumentar el tiempo de reacción se aprecia una clara formación de estructuras carbonosas asociadas al molibdeno, actuando como catalizador para su formación. A altos contenidos metálicos (Figura 2-a), se generan estructuras tipo “erizo”, las cuales se ubican tanto en la superficie como entre las láminas de la arcilla. En la figura se ejemplifica el crecimiento interlamilar de las mencionadas estructuras. El EDX puntual confirma que estos tubos/barras observados están formados por carbono. Ahora bien, al aumentar el tiempo de carburación (Figura 2-b), se aprecia la formación de estructuras híbridas arcillo-carbonosas, encontrándose distribuido el metal entre los nanotubos, apreciándose éste como puntos brillantes en la imagen. El EDX puntual confirma la ubicación del molibdeno en las mencionadas zonas.

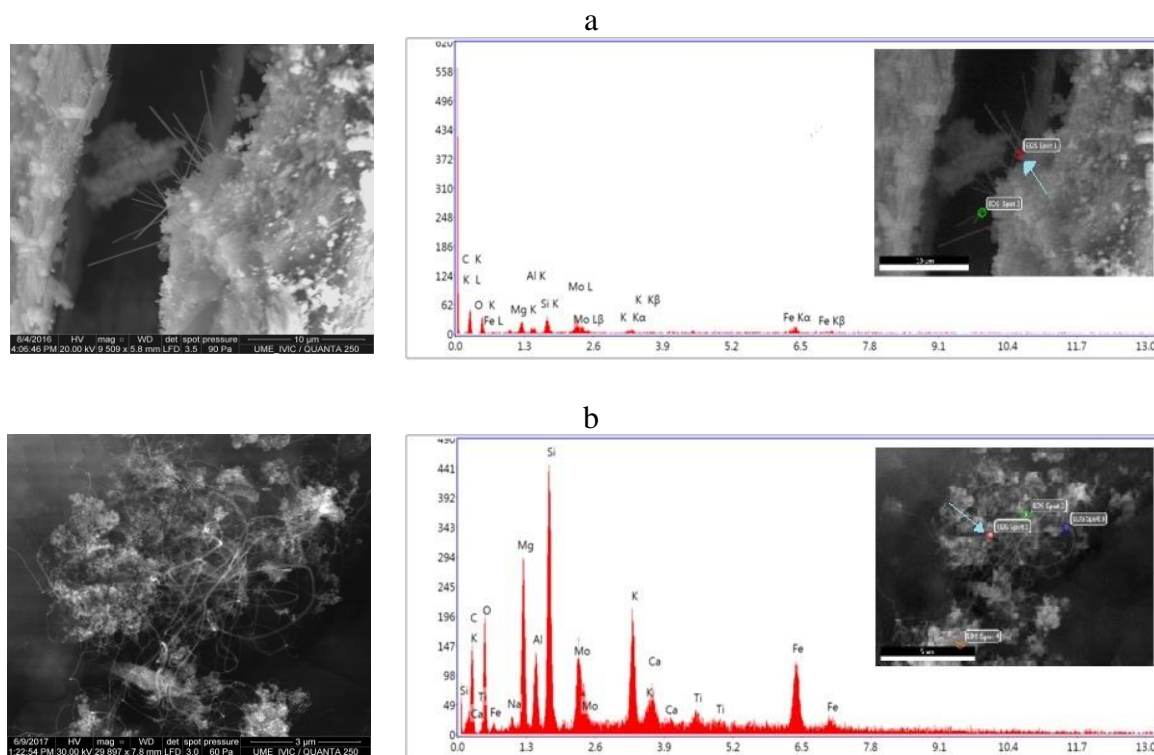


Figura 2. Imágenes de MEB y medidas por EDX: a) Mo1-C2 y b) Mo2-C2

Ahora bien, al evaluar los resultados obtenidos por Difracción de Rayos-X (Figura 3) se aprecian los cambios en las fases cristalinas al someter el material a los diferentes procedimientos. En la Figura 3-a, se aprecia el patrón de difracción de la arcilla-Na. Por comparación con la base de datos (PDFWin) se identificaron las fases correspondientes a la vermiculita (10-0418) e hidrobiotita (13-0233), siendo común la asociación de estos minerales en la naturaleza [11]. También se aprecian pequeñas cantidades de óxido de titanio (85-1059). Al someter al material a una temperatura de 700 °C en un ambiente reductor, se aprecia la clara transformación de las fases cristalinas presentes (Figura 3-b), empleándose éste difractograma como patrón de referencia para el resto de los materiales impregnados con Mo. De esta manera se aprecia en la Figura 3-c, la formación del óxido y el carburo de molibdeno, identificándose las fases MoO_2 (02-0422) y $\alpha\text{-MoC}$ (31-0871), respectivamente. Se ha reportado que bajo una atmósfera reductora/carburante, la formación del MoO_2 precede a la formación del carburo [12]. Se plantea que esta fase intermedia se mantiene debido a los altos contenidos del metal impregnado asociado al corto tiempo de carburación. Esto se reafirma al disminuir el contenido metálico (Figura 3-d), debido a que sólo se detecta la formación del Mo_2C (11-0680) en la arcilla, así como al aumentar el tiempo de carburación en el sistema Mo1-C2 (Figura 3-e), donde sólo se identifica la señal correspondiente al $\alpha\text{-MoC}$ (35-0787). Finalmente, el difractograma correspondiente al sistema Mo2-C2 en el que sólo se aprecian las señales del soporte

(Figura 2-f), sugiere la formación de fases de molibdeno altamente dispersas en la matriz arcillo-carbonosa.

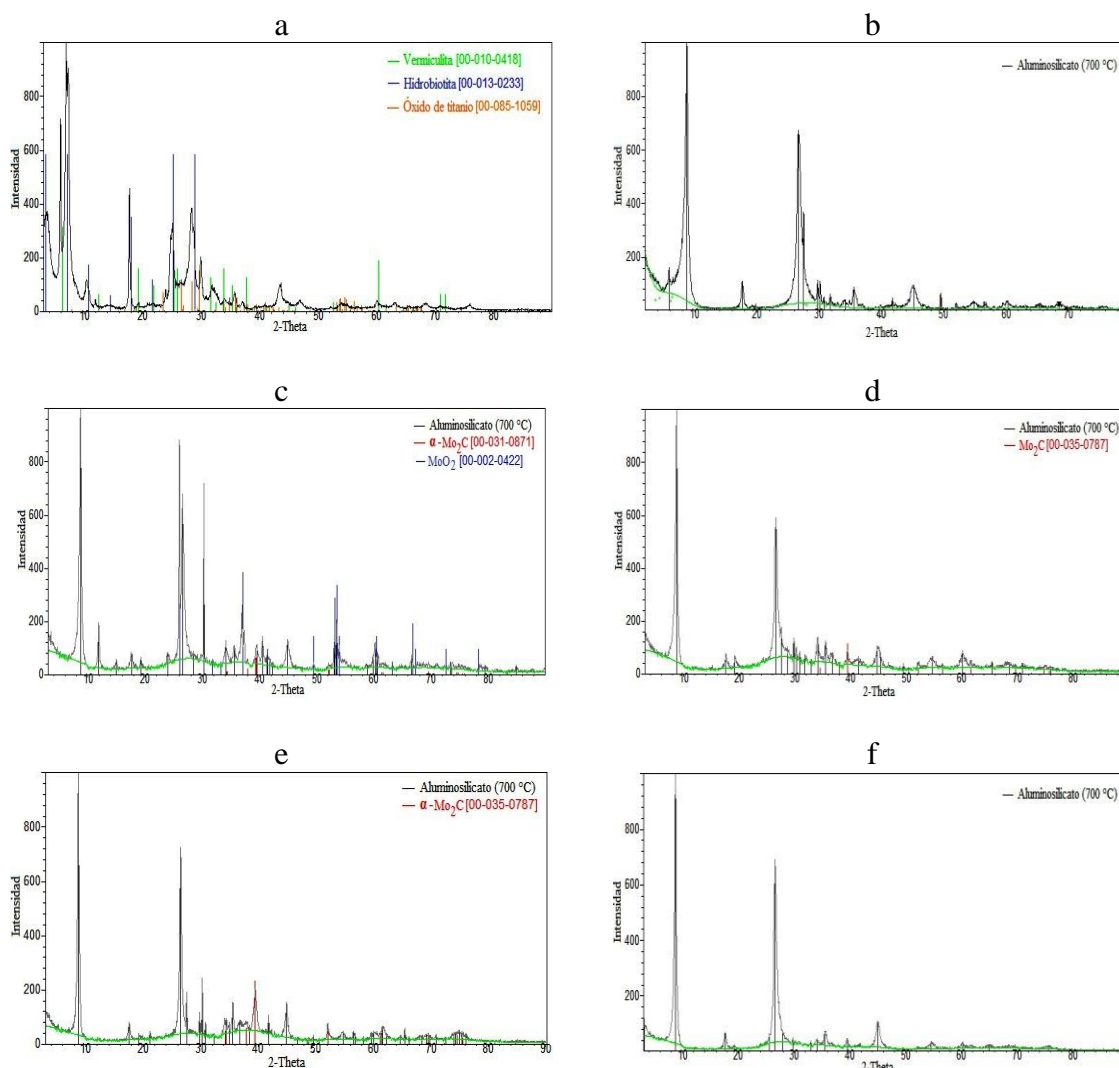


Figura 3. Difractogramas: a) Arcilla-Na, b) Soporte a 700 °C, c) Mo1-C1, d) Mo2-C1, e) Mo1-C2 y f) Mo2-C2.

Por otro lado, al realizar el análisis textural puede apreciarse que se obtienen bajos valores de área específica, tamaño y volumen de poro (Tabla 1). Siendo semejantes para los sistemas que sólo fueron carburados por una (1) hora. Al aumentar el tiempo de carburación, se muestra una importante mejora, llegando a cuadruplicar el valor inicial. Esto puede deberse a la contribución de los nanotubos de carbono generados *in situ*. Sin embargo, se plantea que el aumento en los valores de área mantiene un orden de magnitud bajo debido a que las partículas de Mo podrían ubicarse dentro de los poros de los nanotubos, disminuyendo así sus propiedades texturales [13].

Tabla 1. Resultados obtenidos por la fisisorción de N₂.

Sistema	Área BET, m ² /g	Tamaño de poro, Å	Volumen de poro, cm ³ /g
Arcilla-700	3,1	124,8	0,020
Mo1-C1	3,8	219,2	0,017
Mo2-C1	4,8	146,7	0,020
Mo1-C2	9,2	177,1	0,046
Mo2-C2	12,9	148,9	0,060

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ (no mostradas), exhiben un comportamiento mixto, siendo de Tipo I a bajos valores de presión relativa para luego mostrar una histéresis asociada a una isoterma Tipo IV, a mayores valores de presión. De ésta manera se forma una histéresis Tipo H3, que se caracteriza por mostrar dos rectas asintóticas verticales a $P/P_0 = 1$. Se asocian con agregados de partículas en forma de placas originando “poros” con formas de hendiduras [14].

CONCLUSIONES

Las condiciones de síntesis que se empleen durante la preparación de los sistemas híbridos arcilla-nanotubo de carbono, propician la formación de diferentes estructuras en la superficie de la arcilla. Siendo las condiciones óptimas de preparación el someter el sistema a períodos de reducción/calcinación de dos (2) horas e impregnaciones de bajos contenidos de molibdeno, encontrándose éstos relacionados con la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla. Se obtuvieron bajos valores de área específica, sin embargo, esto puede compensarse al tener la fase metálica dispersa en la red de nanotubos de carbono, externa a la rígida estructura de la arcilla. De esta manera, se obtuvo un material con gran interés en reacciones de hidrotratamiento catalítico.

AGRADECIMIENTOS

A la Ing. Yraida Díaz del Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), por el apoyo en la realización de los estudios texturales y al Lic. Freddy Negron de la Gerencia Técnica de Investigación Estratégica en Exploración y Yacimientos de PDVSA-INTEVEP por los DR-X.

REFERENCIAS

1. El-Nadjar W., Bonne M., Trela E., Rouleau L., Mino A., Hocine S., Payen E., Lancelot Ch., Lamonier C., Blanchard P., Courtois X., Can F., Duprez D., Royer S.; *Microp. Mes. Mat.* 158 (2012) 88–98.
2. Klissurski D., Petridis D., Abadzhieva N., Hadjiivanov K.; *Appl. Clay Sci.* 10 (1996) 451.
3. Breysse M., Afanasiev P., Geantet Ch., Vrinat M.; *Catal. Today* 86 (2003) 5-16.
4. Dhandapani B., St. Clair T., Oyama S.T.; *Appl. Catal. A: Gen.* 168 (1998) 219-228.
5. Hynaux A., Sayag C., Suppan S., Trawczynski J., Lewandowski M., Szymanska-Kolasa A., Djéga-Mariadassou G.; *Catal. Today* 119 (2007) 19-22.
6. Gil A., Gandia L.M., Vicente M.A.; *Catal. Rev-Sci and Eng.* 42 (2000) 145-212.
7. Gonzalez-Jimenez F., Constant H., Iraldi R., Jaimes E., Rosa-Brussin M.; *International Conference on the Application of the Mossbauer Effect* 28 (1986) 927-930.
8. Ito T., Tsuchida Y.; *Appl. Catal.* 51 (1989) 213-222.
9. Klopogge J.T., Duong L.V., Frost R.L.; *Environ Geol.* 47 (2005) 967-981.
10. Stucki, J. W. In *Iron in Soils and Clay Minerals*; Stucki, J. W., Goodman, B. A., Schwertmann, U., Eds.; D. Reidel: Dordrecht, Netherlands (1998) 625-675.
11. Li S., Kim W.B., Lee J.S.; *Chem. Mater.* 10 (1998) 1853-1862.
12. Eswaramoorthi I., Sundaramurthy V., Das N., Dalai A.K., Adjaye J.; *Appl. Catal. A: General* 339 (2008) 187–195.
13. Figueredo J.L., Rivero F.R.; *Catálise Heterogénea. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa* (1987) 77-128.