

Desarrollo de catalizadores base Mo-V-Bi para la oxidación parcial de etano: síntesis, caracterización y evaluación catalítica**MO-V-BI base catalizer desarrollation for ethane partial oxidation: synthesis, characterization and evaluation catalytics**

DOI:10.34117/bjdv6n11-201

Recebimento dos originais: 07/10/2020

Aceitação para publicação: 10/11/2020

Jéssica Valeria Fuentes Santiago

Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, Gustavo A. Madero, C.P. 7730, Ciudad de México, MEXICO.

E-mail: jvfuentes@imp.mx

Roberto Quintana Solórzano

Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, Gustavo A. Madero, C.P. 7730, Ciudad de México, MEXICO.

E-mail: rquintana@imp.mx

Héctor Armendáriz Herrera

Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, Gustavo A. Madero, C.P. 7730, Ciudad de México, MEXICO.

E-mail: harmenda@imp.mx

Jaime Sánchez Valente

Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, Gustavo A. Madero, C.P. 7730, Ciudad de México, MEXICO.

E-mail: jsanchez@imp.mx

RESUMEN

Se investigó la reacción de oxidación parcial de etano a etileno sobre catalizadores de Mo y V dopados con Bi en diferentes concentraciones (Bi/Mo: 0.004-0.01 molar). La mezcla de óxidos mixtos de Mo-V fue sintetizada por el método hidrotérmico, y posteriormente sometida a tratamientos térmicos en distintas atmósferas. La impregnación de Bi se realizó por vía húmeda y, finalmente, las muestras se sometieron nuevamente a tratamiento térmico para su activación y posterior uso como catalizador. Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y adsorción-desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃), y luego evaluados catalíticamente en un micro-reactor. Los patrones de DRX de los materiales sin dopar (Mo-V) y dopados (Mo-V-Bi) muestran solo la presencia de la fase cristalina M1. El TPD-NH₃ mostró que la incorporación de Bi disminuye la acidez de los sólidos. Los catalizadores dopados con Bi exhibieron una mayor actividad catalítica y selectividad a etileno a baja temperatura de reacción (260°C) comparados con el material sin dopar.

Palabras clave: Oxidación parcial, etano, etileno, fase cristalina M1, Mo-V-Bi.

ABSTRACT

The partial oxidation of ethane to ethylene over Mo-V based catalysts, which were doped with different concentration of Bi (Bi/Mo: 0.004-0.01 mole base), was investigated. The Mo-V mixed oxides WERE synthesized by hydrothermal method and thermally treated under different atmospheres. Bi impregnation was performed by incipient wetness and then, for activation, the samples were subjected to another thermal treatment to be later tested as catalysts. After activation, the solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Temperature Programmed Adsorption-Desorption of ammonia (TPD-NH₃), and then catalytically tested in a micro-reactor. The XRD analysis of the undoped (Mo-V) and doped (Mo-V-Bi) materials basically shows the presence of the so-called crystalline phase M1. The TPD-NH₃ indicated that the incorporation of Bi decreases the acidity of the solids. The Bi-doped catalysts exhibited higher activity and ethylene selectivity at low reaction temperature (260°C) compared with the undoped material.

Keywords: Partial oxidation, ethane, ethylene, crystalline phase M1, Mo-V-Bi.

1 INTRODUCCIÓN

El etileno es la molécula base de la industria petroquímica debido a que es la materia prima de mayor demanda para la producción de polímeros. Actualmente, esta olefina se obtiene mayormente mediante la pirolisis de etano en la presencia de vapor de agua, a temperaturas por encima de los 850 °C, siendo un proceso con una alta demanda energética debido a la naturaleza termodinámica de la reacción. Al llevarse a cabo a través de radicales libres como especies intermediarias, es difícil de controlar, durante la pirolisis, la incidencia de reacciones secundarias, lo cual genera una gran cantidad de subproductos que deben separarse corriente abajo [1]. En 2018, la producción global de etileno se estima en unos 150 millones de toneladas métricas, la cual se espera que crezca a 175 millones de toneladas métricas en 2021, lo cual no será suficiente para cubrir la demanda [2]. Por lo anterior, la búsqueda de procesos alternos, menos contaminantes y energéticamente más eficientes para producir etileno, ha sido una de las prioridades en el ámbito académico e industrial.

Una alternativa tecnológica para la producción de etileno que recientemente ha recibido particular atención, es la deshidrogenación oxidativa de etano (DHO-E). La DHO-E, en contraste con el proceso térmico, tiene la ventaja de ser una reacción exotérmica, sin limitaciones termodinámicas, además de que el uso de un catalizador permite realizarla a temperaturas notablemente menores que las del proceso pirolítico, con una alta selectividad a productos los cuales se limitan a etileno, CO, CO₂ y H₂O, anticipando un esquema de separación relativamente simple.

En lo que concierne al catalizador para la ODH-E, el sistema MoVTeNb ha desplegado, a la fecha, el comportamiento más notable en actividad y selectividad. Se han reportado conversiones de etano entre 16 y 88 % con selectividad a etileno de 81 a 96 % [3]. Este catalizador contiene una estructura cristalina ortorrómbica llamada M1, descubierta en 1978 por Thorsteinson [4], y patentada

por Mitsubishi [5]. Sin embargo, la presencia de Te limita la temperatura de operación del reactor debido a su reducción a Te^0 provocando la destrucción parcial de la fase activa [6] y la pérdida irreversible en la actividad. Por lo anterior, es importante enfocar la investigación en otros metales que al ser incorporados a esta estructura modifiquen el entorno químico de los cationes presentes (Mo-V) para mejorar su actividad y orientar la selectividad hacia etileno. Bajo este esquema, la incorporación de Bi como dopante parece atractiva debido a su electronegatividad y capacidad de formar iones positivos.

El dopaje es una forma efectiva de modificar las propiedades ácido-base de un catalizador, mediante la disminución de la densidad de sitios ácidos, aunque también se ha propuesto tiene un efecto sobre los estados de oxidación de los metales que componen la red poligonal de la estructura, aumentando la cantidad de sitios activos disponibles y/o cambiando su naturaleza [7]. El presente estudio se enfoca en la investigación de los cambios que ocurren en el catalizador Mo-V al ser dopado con Bi, así como su impacto en las propiedades estructurales, espectroscópicas y catalíticas.

2 EXPERIMENTAL

2.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

El precursor Mo-V se preparó mediante el método hidrotérmico. Las sales precursoras de los diferentes metales fueron disueltas en agua y la suspensión obtenida se vertió en una autoclave a 190 °C tratando por 48 h. El sólido recuperado se centrifugó, lavó y secó a 80 °C, para luego tratarse térmicamente en aire a 250 °C por 2 h, y activarse en nitrógeno a 350 °C por 2 h. El material activado se impregnó con Bi por vía húmeda, para tener una relación atómica nominal de Mo-V-Bi de 1-0.25-x (con $x=0, 0.004, 0.008, 0.01$) utilizando una solución acuosa de nitrato de bismuto, evaporando a sequedad en un rotavapor. Los sólidos recuperados se secaron 12 horas a 100 °C, y se trataron nuevamente en aire a 250 °C y luego en nitrógeno a 350 °C por 2 h.

2.2 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Los patrones de DRX de las muestras se obtuvieron en un difractómetro marca Siemens D-500, utilizando un haz secundario de grafito monocromático. Las intensidades de difracción se midieron en el intervalo 2θ de 4 a 60 °, con un paso de 0.02° por 8 s en cada punto, usando radiación $K\alpha_{1,2}$ de Cu con longitud de onda 1.5418 Å a 40 V y 40 mA.

La morfología de los catalizadores se determinó colocando la muestra de sólido sobre una cinta de carbón mediante un microscopio electrónico de barrido de doble haz marca Nanolab, modelo Nova-200. El análisis de la composición elemental se llevó a cabo mediante un analizador de energía

dispersiva de rayos X acoplado al microscopio.

La acidez de la superficie de los materiales se determinó mediante la adsorción-desorción de amoníaco. Aunque este método no determina los tipos de sitios ácidos, si permite comparar la acidez total y su fuerza. Para el análisis se utilizó 0.15g de catalizador y se colocaron en un reactor de cuarzo adaptado a un sistema de adsorción-desorción en un espectrómetro FT-IR Thermo Scientific modelo Nicolet 8700, con resolución espectral de 4 cm^{-1} y 32 barridos durante 3.5h. El perfil de desorción se monitoreó en el intervalo 50 - 500 °C.

2.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Los ensayos para medir las propiedades catalíticas de los materiales se realizaron en un micro-reactor de lecho fijo hecho de cuarzo con diámetro de 10 mm, el cual fue operado isotérmicamente y en régimen integral. El reactor fue alimentado con una mezcla de etano (C_2), oxígeno (O_2) y nitrógeno (N_2) con relación molar nominal de 28/17/55. Se cargaron 1.2 g de catalizador mallado ($150\ \mu\text{m}$ de tamaño promedio) al reactor. La temperatura de reacción se fijó entre 250 y 280°C, el espacio velocidad ($W/F^{\circ}\text{C}_2$, donde W es la masa del catalizador y $F^{\circ}\text{C}_2$ es el flujo molar de etano alimentado) se mantuvo en $70\ \text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h mol}^{-1}$ y la presión se ajustó a 0.5 bar – g. El efluente del reactor se analizó en línea por cromatografía de gases. La conversión de etano y la selectividad a los diferentes productos de reacción fueron definidas en base carbono utilizando los flujos de etano a la entrada y de productos a la salida del reactor, estos últimos determinados indirectamente mediante el método del estándar interno.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

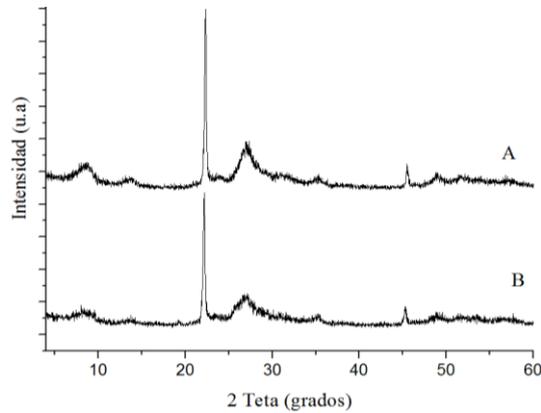
3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los materiales obtenidos de la síntesis presentan la fase nanocristalina M1 pura. En la Figura 1A-B se muestran los patrones de DRX de los materiales sin dopar y dopados con Bi, activados térmicamente. Se observa la presencia de 2 picos de difracción en 22° y 45° que corresponden a la denominada fase M1, en los planos 001 y 002. La presencia de un pico ancho a ángulo bajo ($2\theta < 10^\circ$), confirma la formación de la fase M1 con un tamaño de cristal relativamente pequeño. La muestra dopada Mo-V-Bi0.004 conserva la estructura original de la fase M1, sin reflexiones adicionales correspondientes a fases individuales o binarias con Bi que puedan distinguirse (ver Figura 1-B). El patrón de difracción antes descrito es típico de estructuras tipo bronce, e indica un arreglo de poliedros predominantemente en la dirección [001] para formar cristales tipo aguja.

3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

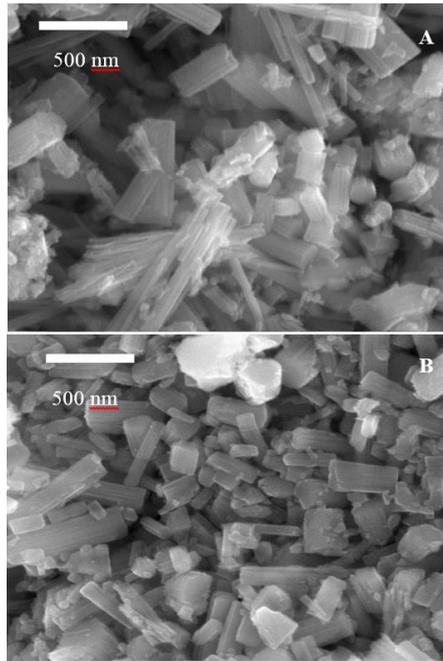
La morfología de los sólidos activados Mo-V y Mo-V-Bi0.01 se observan en las imágenes de la Figura 2A y 2B, respectivamente. En ambos se observa la presencia de cilindros tipo aguja con tamaños heterogéneos.

Figura 1: Patrones de difracción correspondiente a los sólidos: A) Mo-V, B) Mo-V-Bi0.004.



No obstante que las muestras sintetizadas presentan la morfología típica de la fase M1, en la Figura 2-A se distingue una aglomeración de partículas con diferente morfología, lo que se puede explicar como una fase poco cristalina en muy baja proporción que genera el fondo observado en los patrones de DRX de la Figura 1. Por otro lado, en la Figura 2-B las partículas con morfología típica de M1 son de menor tamaño en comparación con las que se observan en la Figura 2-A, lo que concuerda con el patrón de DRX. Al disminuir el tamaño de los cristales, se incrementa la densidad de sitios activos, los cuales han sido asociados al plano 001 [8].

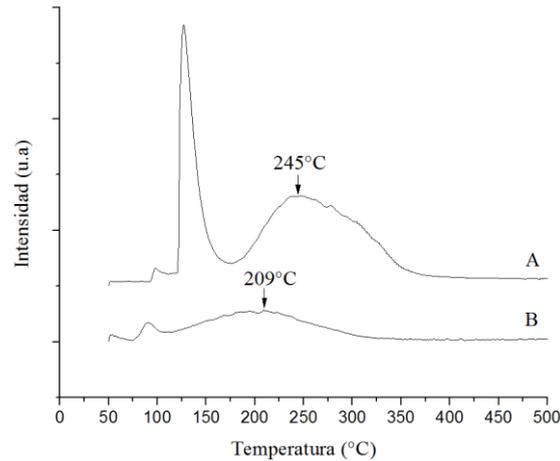
Figura 2: Micrografías SEM. A) Mo-V, B) Mo-V-Bi0.01



La composición química de la muestra Mo-V se determinó mediante EDS y concuerda con lo reportado en literatura para óxidos mixtos binarios [9-12], sin embargo, para las muestras promovidas con Bi, la determinación de la composición mediante EDS no es confiable debido al traslape de las curvas correspondientes a la energía de emisión más intensas del Mo y Bi son muy cercanas (2.29 y 2.52 KeV respectivamente) para discernir entre un elemento y otro, complicando la escena el hecho de que el Bi está en una concentración muy baja respecto al Mo.

3.3 TPD-NH₃

Las propiedades ácidas de los catalizadores Mo-V y Mo-V-Bi0.004 se caracterizaron mediante adsorción-desorción de amoníaco. El perfil de desorción del material Mo-V se presenta en la Figura 3-A, notando que en el intervalo 175 – 390 °C se ubica un máximo en intensidad en 245 °C. El patrón de desorción del Mo-V sugiere la presencia de sitios ácidos de fuerza moderada, a diferencia del perfil de desorción del sólido Mo-V-Bi0.004 (Figura 3-B), en donde se observa que la incorporación de Bi reduce la temperatura de desorción, que comienza en 109 °C y termina en 345 °C, con un máximo en 194 °C. Lo anterior estaría asociado a una disminución en la fuerza de los sitios ácidos, de moderada a débil.

Figura 3: Perfiles de desorción de NH_3 . A) Mo-V; B) Mo-V-Bi0.004.

La cantidad adsorbida de NH_3 es, de hecho, menor en la muestra MoVBi0.004 como puede ser visto en la información que despliega la Tabla 1.

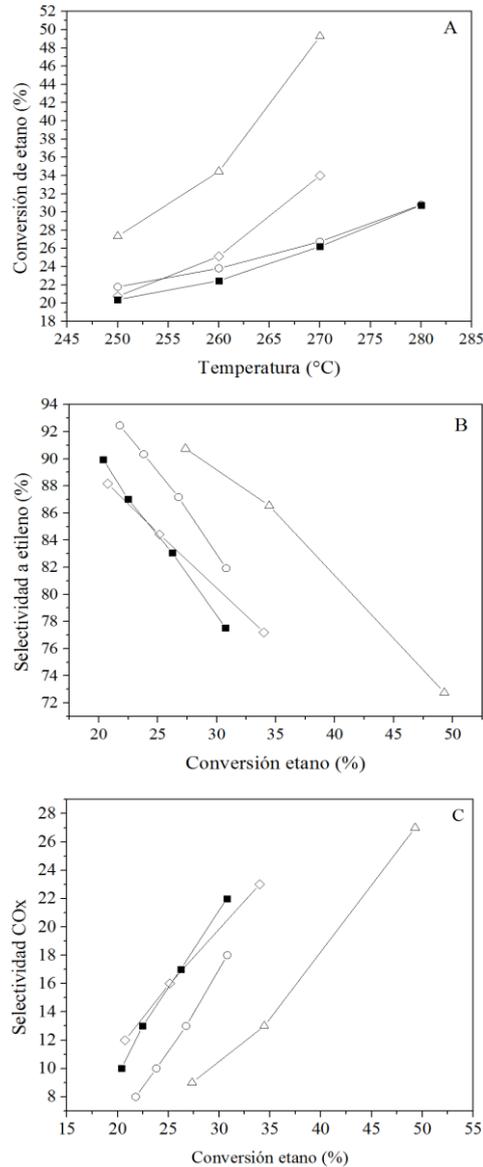
Tabla 1: Acidez de los materiales por TPD- NH_3 .

Catalizador	Amoniaco adsorbido ($\text{mgNH}_3/\text{g}_{\text{cat.}}$)
Mo-V	9.3
Mo-V-Bi0.004	3.2

3.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Los productos de reacción detectados por cromatografía de gas fueron, invariablemente, etileno, CO y CO_2 , con una distribución que depende tanto del material y de las condiciones de reacción. La conversión de etano se incrementa con la temperatura con una tendencia no lineal, como lo muestra la Figura 4-A.

Figura 4: Comportamiento Catalítico. Símbolos: Δ Mo-V-Bi0.004, \circ Mo-V-Bi0.008, \diamond Mo-V-Bi0.01, \blacksquare Mo-V. Selectividad en %C.



Se observa que la conversión de etano asociada a la muestra Mo-V-Bi-0.01 es sensible a la temperatura debido a que, al pasar de 260 a 270 °C se incrementa de 25 a 34 %, con un descenso en la selectividad a etileno de 84 a 77 %C. El catalizador MoVBi0.004 fue el más selectivo a etileno, 91 %, a una conversión de etano de 27 % a una baja temperatura de reacción, 250 °C, un notando que incremento de 10 °C en la temperatura a 260 °C conduce a una conversión de etano de 37 % sin impactar de manera significativa en la selectividad a etileno (88 %C). Sobre este mismo catalizador, un incremento adicional en la temperatura a 270 °C resulta en un aumento adicional en la conversión de etano a 48 %, aunque con un decremento notable en la selectividad a etileno que cae hasta 73 %C,

favoreciendo las reacciones de oxidación total (Figura 4-C). Además, la relación CO/CO_x en todos los materiales se mantiene en 0.6.

4 CONCLUSIONES

Los materiales sintetizados presentan la fase activa M1, con tamaños de cristalitas muy pequeños como se aprecia en los resultados de DRX y SEM. Al dopar con Bi la fase cristalina M1 no se alteran en su estructura, observando una disminución en el tamaño de los cristalitas que promovería la actividad catalítica debido al aumento en la densidad de sitios activos. Por otra parte, los cambios en la selectividad a productos de las muestras promovidas con Bi podrían estar relacionada con la disminución en la fuerza de los sitios ácidos y los cambios en el balance de los estados de oxidación de los cationes. Las mediciones de acidez demuestran que el catalizador Mo-V es más ácido respecto a Mo-V-Bi0.004, lo que permite asumir que la interacción del dopante con la superficie acelera la desorción del etileno evitando su sobre-oxidación a CO_x .

Los materiales dopados en general, son más activos y selectivos a etileno a temperaturas de reacción relativamente bajas, 250 - 270°C. La relación Bi/Mo=0.004 reportó el mejor desempeño catalítico, por ejemplo, a 250 °C exhibió una máxima conversión de etano de 27 % con selectividad a etileno de 91 %C.

La incorporación del Bi tiene un efecto promotor en la DHO-E para la producción de etileno, contrario a lo que se ha reportado hasta ahora [13], ya que se ha reportado que su incorporación no tiene efecto alguno en el comportamiento catalítico, por el contrario, favorecería la formación de oxigenados (e.g. ácido acético) como producto de reacción, por lo cual es importante profundizar en la caracterización de este catión con el fin de entender las diferencias observadas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Instituto Mexicano del Petróleo. Los autores agradecen al personal del laboratorio que prestaron los servicios requeridos.

REFERENCIAS

- [1] R. Meyers, in Handbook of Petrochemicals Production Processes. S. Kapur, New York, McGraw-Hill Education, 2005.
- [2] S. Lewandowaski. IHS Markit. Ethylene-Global. 2016. Asia Chemical Conference.
- [3] J.M. López Nieto, P. Botella, M.I. Vázquez, A. Dejoz, Chem. Commun. 17 (2002) 1906.
- [4] E.Thorsteinson; T. Wilson; F. Young; P. Kasai. J. Catal. 52 (1978) 116.
- [5] T. Ushikubo; K. Oshima; A. Kayo; T. Umezawa; K. Kiyono; I. Sawaki. Process for producing nitriles. Mitsubishi Chemical Industries, JP 10143314, Ene 25, 1994.
- [6] J. S. Valente, H. Armendáriz-Herrera, R. Quintana-Solórzano, P. Del Ángel, N. Nava, A. Massó, J.M. López Nieto. ACS Catal. 4 (2014) 1292.
- [7] E. Ishchenko, R. Gulyaev, T. Kardash, A. Ishchenko, E. Gerasimov, V. Sobolev, V. Bondareva. Appl. Catal. 534 (2017) 58.
- [8] J.L. Dubois; G. Patience; J.M. Millet, in Nanotechnology in catalysis. B. Sels; M. Voorde, Germany, Wiley, 2017, 522.
- [9] W. Ueda. J. Jpn. Pet. Inst. 56 (2013)122.
- [10] A. Celaya; T. Hansen; F. Girgsdies; O. Timpe; E. Rödel; T. Ressler; A. Trunschke; R. Schlögl. Top Catal. 50 (2008)19.
- [11] S.Ishikawa; W. Ueda. Catal. Sci. Technol. 2016, 6 , 617-629.
- [12] T. Konya; T. Katou; T. Murayama; S. Ishikawa; M. Sadakane; D. Buttrey; W. Ueda. Catal. Sci. Technol. 3 (2013)380.
- [13] S. Ishikawa; Y. Goto; S. Inukai; N. Hiyoshi; N. Dummer; T. Murayama; A. Yoshida; M. Sadakane; W. Ueda. Chem. Mater. 29, 2017, 2939.