

Uso de Carbonato de Guanidina en la preparación de Nitruros de Níquel y Vanadio, para ser empleados en Hidrodesulfuración de tiofeno

Carolina Pfaff ^a, Douglas González ^{a, b*}, Joaquín Brito ^b, Luisana Gómez ^{a, b}, Yraida Díaz ^b.

^a Universidad Central de Venezuela (U.C.V.), Caracas, Venezuela, A-1020.

^b Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.), Altos de Pipe, Venezuela, A-1050.

Email: carolina.pfaff@gmail.com, douglasq5986@gmail.com, joabrito_brito@hotmail.com

RESUMEN

Se sintetizaron nitruros máscicos de vanadio y níquel, a partir de Complejos Metal-Orgánicos formados de la interacción entre el vanadato de amonio y/o el sulfato de níquel, con carbonato de guanidina. El método empleado consistió en la Reacción a Temperatura Programada haciendo incrementar, de forma controlada, la temperatura del precursor a razón de 20 °C/min hasta llegar a temperaturas que oscilan entre 500 y 750 °C; haciendo pasar un flujo de 100 mL/min de amoniaco o nitrógeno. Estos sólidos fueron posteriormente tratados con una mezcla oxígeno-argón (1 % mol) a temperatura ambiente a fin de oxidar levemente la superficie de los sólidos nitrados, debido a su poder pirofórico. El análisis fisicoquímico se realizó por: Difracción de Rayos X, Análisis Químico Elemental, Análisis TermoGravimétrico, Microscopía Electrónica de Barrido y Área Superficial Específica, evidenciando principalmente la formación de fases oxídicas; aunque los difractogramas mostraron la presencia de picos anchos de baja intensidad aludiendo a la formación de fases dispersas de los nitruros y sulfuros metálicos. Finalmente los sólidos fueron evaluados en la Hidrodesulfuración de tiofeno a 350 °C y 1 atm; obteniendo conversiones máximas de 90 % (pero poco estables) para el sólido mixto NiV; y valores estables cercanos a 60 % para los sólidos monometálicos.

Palabras clave: Complejos; Nitruros; Níquel; Vanadio; RTP; Hidrodesulfuración.

1. INTRODUCCIÓN

La incorporación de elementos como el nitrógeno y el azufre en la estructura de los metales de transición producen compuestos con propiedades fisicoquímicas y catalíticas únicas [1], siendo requeridos métodos de síntesis con altas áreas superficiales, lo que no se puede obtener por métodos metalúrgicos [2]. Dichos compuestos han sido empleados en una gran variedad de reacciones, como hidrogenación, isomerización e hidrotratamiento. Este último de suma importancia en la industria petrolera, ya que determina la calidad ambiental de sus productos, regulando el contenido de heteroátomos contaminantes como el nitrógeno, el azufre y las porfirinas (ricas en níquel y vanadio), siendo el catalizador empleado actualmente, fases NiMoS y CoMoS [3, 4]. Sin embargo se estudia la posibilidad de sustituir los átomos de azufre por nitrógeno, ya que la interacción entre este y los contaminantes podría ser más eficiente [5]; adicionalmente se ha determinado que si ambos elementos (metal y nitrógeno) se encuentran presentes en un mismo precursor, las condiciones de presión y temperatura de la síntesis serán menos severas; por lo que se plantea el estudio de precursores metal-orgánicos (a partir del carbonato de guanidina) para su uso en la hidrodesulfuración.

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Reactivos: Hidrógeno y nitrógeno al 99,9 % (AGA); mezcla oxígeno/argón 1 % mol. y amoníaco al 99,5 % (BOC), tiofeno al 99,9 % y vanadato de amonio al 99,9 % (Aldrich); disulfuro de carbono al 98 % y sulfato de níquel II al 98 % (Riedel de Haën); y carbonato de guanidina al 90,00% (Merck).

Síntesis de los Complejos Híbridos Metal-Orgánicos: Se realizó por el mezclado de soluciones acuosas de las sales metálicas (NiSO₄ y/o HN₄VO₃) con carbonato de guanidina ([C(NH₂)₃]₂CO₃), en una relación Ni/V/Complejo de 1/1/10, buscando la co-precipitación, variando: la temperatura (-2 a 50 °C), polaridad (agregando etanol o acetona) y el nivel de pH (con ácido oxálico o hidróxido de amonio).

Síntesis de los Nitruros Metálicos: Se realizó por Reacción a Temperatura Programada, calentado hasta 500 o 750 °C de forma lineal y controlada a razón de 20 °C/min por 2 h. Durante este tiempo se hizo fluir una corriente de 100 mL/min de NH₃ o N₂. Una vez finalizada la reacción de nitración, se pasivó a temperatura ambiente con una mezcla O₂/Ar por 30 min. Ver diagrama del proceso en la Figura 1.

Evaluación Catalítica en Hidrodesulfuración: Se evaluó en la reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno, estudiando tres casos: el efecto de una etapa inicial de reducción con hidrógeno (100 mL/min) a 350 °C para evaluar el nitruro; el efecto de una etapa de sulfuración con disulfuro de carbono a 350 °C para evaluar el sulfuro; y uno sin tratamiento (o blanco) para evaluar el óxido. Una vez realizado el tratamiento se evaluó la Hidrodesulfuración midiendo la conversión mediante Cromatografía Gaseosa.

La caracterización de los sólidos se realizó a través de: Difracción de Rayos X (equipo SIEMENS D5005), Análisis Químico Elemental (equipo FISON 1108 con automuestreador EAGER 200SC), Microscopía Electrónica de Barrido (equipo HITACHI S-2400 con EDX marca THERMO), Análisis Termo Gravimétrico (equipo DUPONT945) y Área Superficial Específica BET (equipo QUANTASORB OS-17).

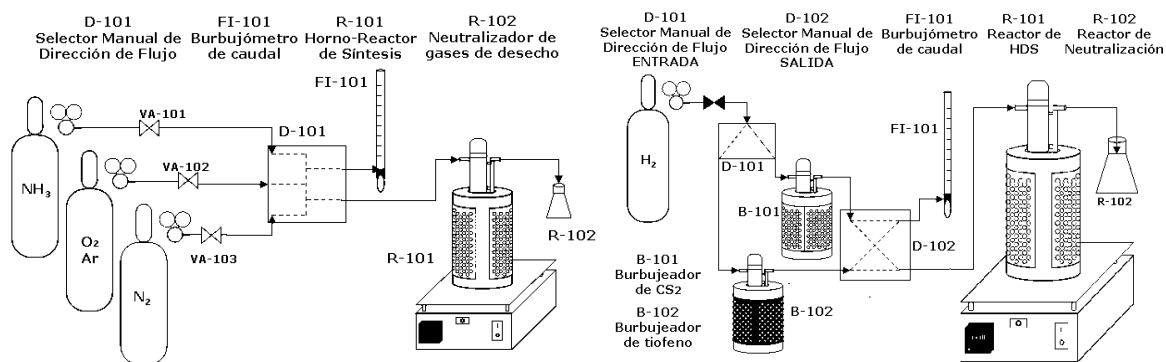


Figura 1. Diagramas del Proceso de Síntesis (izquierda) y Evaluación (derecha) de los nitruros.

3. Resultados y discusión

En la síntesis de los precursores metal-orgánicos, se corroboró que la adición de carbonato de guanidina, incrementó el contenido de nitrógeno, observando también la permanencia del ión sulfato en aquellos sólidos formados a partir de la sal de níquel, por lo que dependiendo de las condiciones de síntesis estudiadas en la presente investigación se pudiese dar lugar a la formación de fases sulfuradas. Adicionalmente, al observar los perfiles de descomposición térmica mostrados en la Figura 2, se aprecia para todos ellos (excepto el V-Sin ligando) en primera instancia, un par de picos a temperaturas inferiores a los 200 °C, correspondientes a la humedad y al agua intrínseca dentro del precursor; el tamaño de este pico (ATD) o escalón (ATG), representará el grado de hidratación de la muestra, siendo los sólidos a base del ligando, los que arrojaron mayor valor. En segundo lugar se tiene la

descomposición del ión amino (para los sólidos de vanadio) a temperaturas cercanas a los 550 °C; o del ión sulfato (para los sólidos de níquel) a casi 800 °C. En aquellos sólidos preparados a partir del ligando se aprecia una serie de picos adicionales atribuidos a la liberación de amoníaco y oxidos de carbono proveniente de la guanidina y del carbonato respectivamente. Se determina que la temperatura para la nitración del vanadio es de 500 °C mientras para el níquel y los sólidos mixtos es de 750 °C.

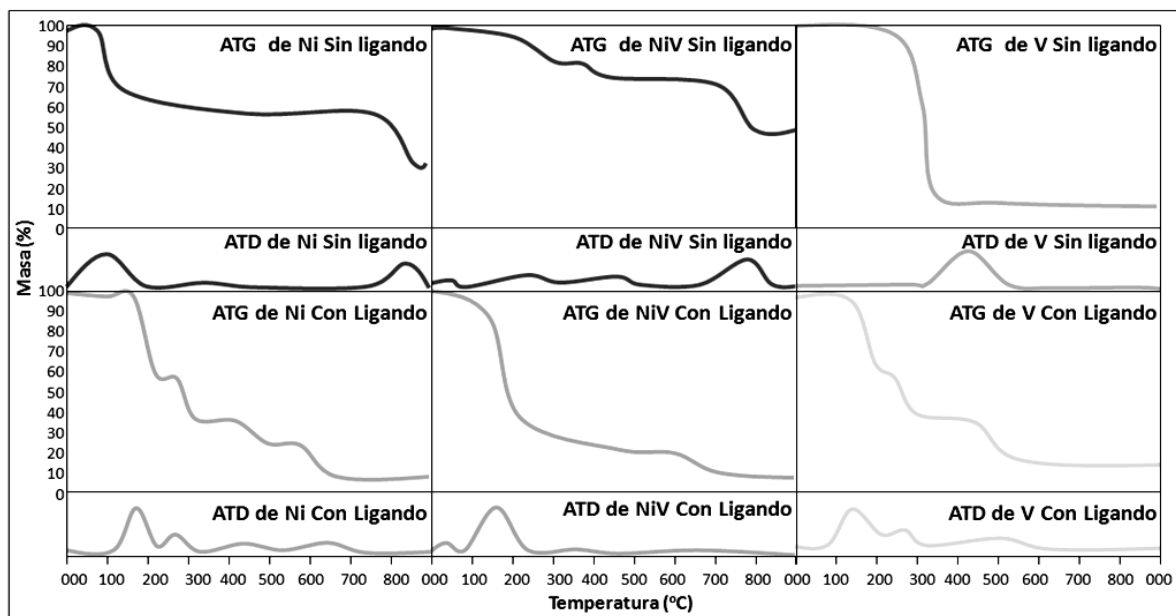


Figura 2. Curvas de descomposición térmica de los precursores.

En la Figura 3 se observan los patrones de DRX de los diversos sólidos, incluyendo su precursor metálico, así como el producto de la nitración con los dos gases de estudio (NH_3 y N_2). Se aprecia que a partir del NH_4VO_3 se obtiene la mezcla VN- V_2N con un grado de cristalinidad mayor a aquellos nitruros obtenidos a partir del complejo con el vanadio; para el primer caso, se tiene que pese a que el N_2 es considerado inerte, se dió la formación del VN debido al nitrógeno aportado por el ión amino de la sal. En general estos sólidos resultaron tener conversiones estables y bajas (Ver Figura 4), demostrándose que la fase sulfurada (con CS_2) es la más activa (60% de conversión), seguida por la reducida (nitruro).

Para el caso de los sólidos a base de Ni y NiV, se evidencia en la Figura 3, la formación de diversas fases entre las cuales están: las oxídicas (con picos característicos por debajo de $35^\circ 2\theta$) presentes en los sólidos sin complejo; NiN_4 (en los sólidos Sin Complejo, con mayor cristalinidad al utilizar NH_3), NiC (en

el sólido Sin Complejo a partir de N_2), NiS (en el sólido mixto NiV Con Complejo preparado con NH_3), entre muchos más ausentes en la base de datos; pero que ciertamente no encajan con los picos de los precursores, estando la mayoría de estos picos en los sólidos mixtos NiV, por lo que podría inferirse a la formación de fases mixtas metálicas (NiVX con X:C, N, S) o no metálicas (oxinitruros, oxisulfuros, etc.).

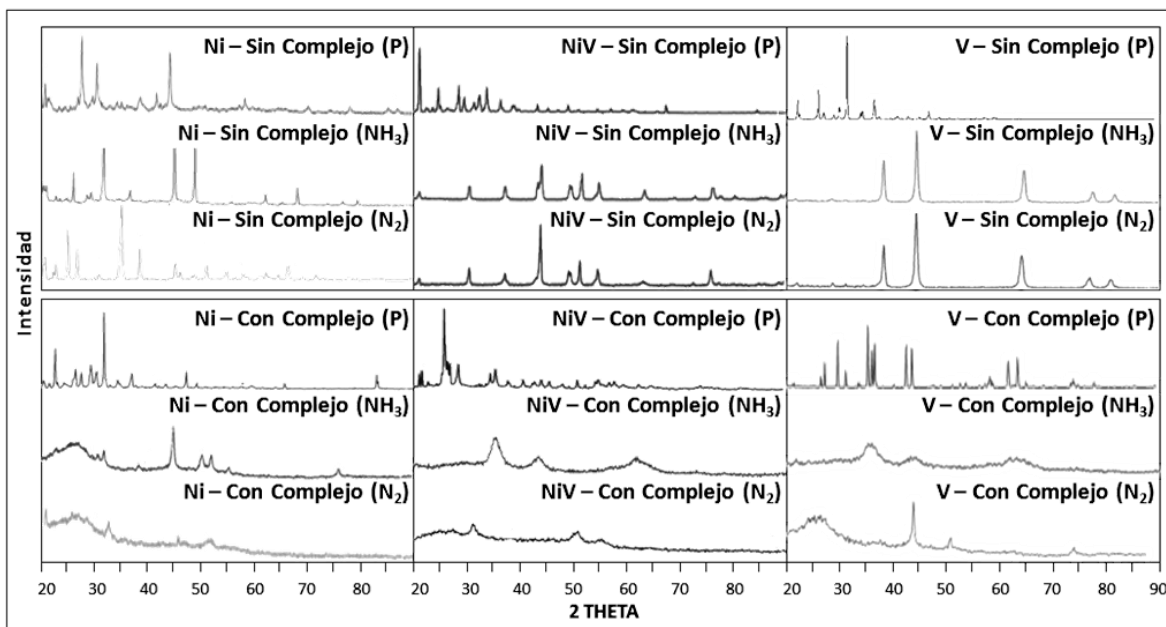


Figura 3. Patrón de DRX de los nitruros sintetizados y sus respectivos precursores.

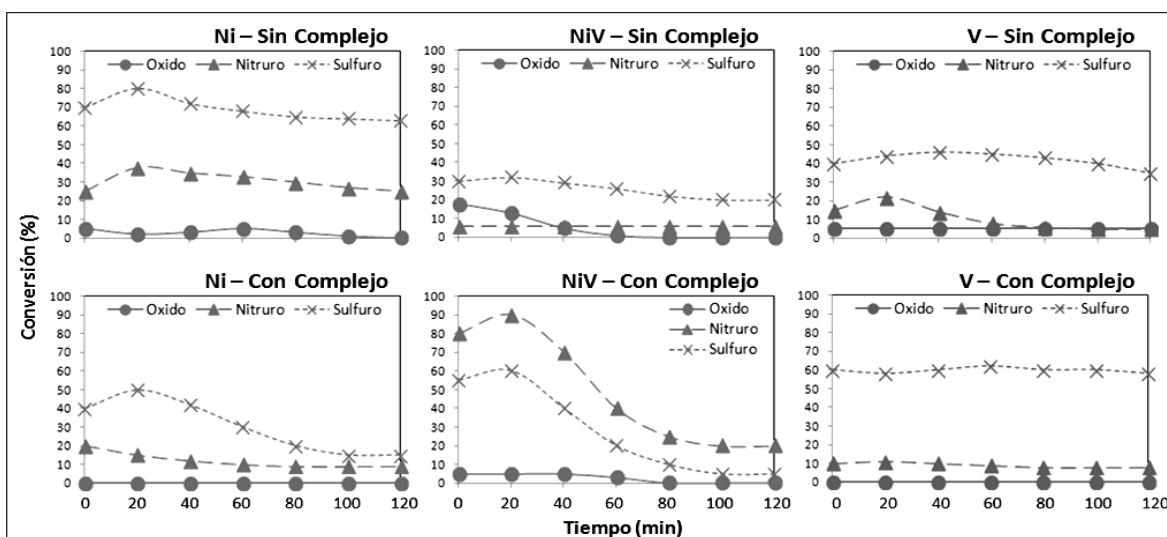


Figura 4. Perfil de conversión catalítica en el tiempo para los principales nitruros estudiados.

La actividad de estos sólidos a base de níquel, presentaron conversiones estables en valores superiores a los arrojados por el vanadio (hasta 90 %), sin embargo, estos no se vieron favorecidos por las fases presentes en el sólido formado a partir del ligando. En el caso de los sólidos bimetálicos, se tiene que el empleo del ligando si favorece la actividad catalítica del nitruro y del sulfuro, siendo inclusive la del primero mayor que la del segundo. Este sólido es el único en el cual la actividad del nitruro supera a la del sulfuro, pese a su pronta desactivación a los 40 minutos de reacción.

4. Conclusiones

De la presente investigación se concluye que: **1.-** Se evidencia la formación de óxidos cristalinos y posibles sulfuros, carburos y nitruros de baja cristalinidad, en especial en aquellos donde se empleó el carbonato de guanidina, infiriendo la presencia de material ultradisperso. **2.-** En la Hidrodesulfuración, los NiV mostraron la mayor conversión (90 %), pero la menor estabilidad; mientras que los sólidos monometálicos lograron conversiones menores (60-70 %) pero mucho más estables. **3.-** Se presume la formación de fases mixtas metálicas (NiV) y/o no metálicas (oxinitruros, oxisulfuros, etc.). **4.-** El uso del ligando, incrementa sustancialmente la actividad y estabilidad del VN y NiVN.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias a los fondos aportados por el CDCH-UCV en el marco del proyecto PI-08-8336-2011/1; y a la colaboración prestada en el Lab. de FQS a cargo del Dr. Joaquín Brito (IVIC).

6. Referencias

- [1] S. Oyama, *Industrial Engineering Chemical* 27, 1639 (1988)
- [2] L. Volpe y M. Boudart, *Catalysis Review Science Eng.* 27, 515 (1985).
- [3] H. Topsøe y col., *Hydrotreating Catalysts*, Catalysis Science and Technology 11 (1996)
- [4] Perry, *Manual de Ingeniero Químico vol 2*, Mc Graw Hill (2001)
- [5] P. Afanasiev, *Inorganic Chemistry* 47, 5317 (2011)