

Síntesis de CoN, VN y CoVN a partir de Híbridos Metal-Orgánicos a base de Carbonato de Guanidina, para ser empleados en Hidrodesulfuración

Carolina Pfaff ^a, Douglas González ^{a, b*}, Emily Rico ^{a, b}, Joaquín Brito ^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 másicos de vanadio y cobalto, a partir de Complejos Metal-Orgánicos formados de la interacción entre el vanadato de amonio (NH_4VO_3) y/o el sulfato de cobalto (CoSO_4), con carbonato de guanidina ($[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{CO}_3$). Estos sólidos fueron preparados por el método de Reacción a Temperatura Programada empleando 100 mL/min de amoníaco (NH_3) o nitrógeno (N_2), con rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta llegar a temperaturas entre 500 y 800 °C; y posteriormente pasivados a temperatura ambiente con una mezcla oxígeno (O_2) en argón (Ar) (1 % mol). La caracterización se hizo empleando: Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Químico Elemental (AQE), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDX) y Área Superficial Específica (ASE-BET), evidenciando la formación de fases oxídicas, nitradas y sulfuradas de los diversos metales estudiados y observando mayor grado de cristalinidad en aquellos sólidos preparados sin el ligando. Finalmente los sólidos fueron evaluados en la Hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno a 350 °C y 1 atm; obteniendo conversiones de hasta 100% (por el CoV), sin embargo las mismas decaían pasada la hora de reacción; mientras que los sólidos monometálicos (V y Co) arrojaron conversiones estables, favoreciéndose el uso del ligando en los sólidos de vanadio.

Palabras clave: Complejos; Nitruros; Cobalto; 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, electrónicas y catalíticas únicas [1], siendo requeridos métodos de síntesis con altas áreas superficiales, lo que no se puede obtener por vía metalúrgica. Sin embargo en los años ochenta se desarrolló un método de síntesis a partir de los óxidos metálicos y amoníaco, aumentando la temperatura de la reacción de manera controlada [2]. Dichos compuestos han sido empleados en una gran variedad de reacciones, como hidrogenación, isomerización, síntesis de amoníaco e hidrotratamiento. Este último de vital importancia en la industria petrolera, ya que determina la calidad ambiental de sus productos, regulando el contenido de heteroátomos contaminantes (como el nitrógeno y el azufre), siendo el catalizador empleado actualmente, fases NiMoS y CoMoS [3, 4]. Sin embargo se estudia la posibilidad de sustituir parcial o totalmente 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 catalítica serán menos severas y económicas; 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 (H_2) y nitrógeno (N_2) al 99,99 % (AGA); mezcla oxígeno en argón 1% molar (O_2/Ar) y amoníaco (NH_3) al 99,50 % (BOC), tiofeno (C_4H_4S) al 99,90 % y metavanadato de amonio (NH_4VO_3) al 99,90 % (Aldrich); disulfuro de carbono (CS_2) al 98,00 % y sulfato de cobalto II ($CoSO_4 \cdot 6H_2O$) al 98,00 % (Riedel de Haën); y carbonato de guanidina ($[C(NH_2)_3]_2CO_3$) al 90,00% (Merck).

Síntesis de los Complejos Híbridos Metal-Orgánicos: Se realizó por el mezclado de soluciones acuosas de las sales metálicas ($CoSO_4$ y/o NH_4VO_3) con carbonato de guanidina ($[C(NH_2)_3]_2CO_3$), en una relación Co/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 la Reacción a Temperatura Programada, calentado a temperaturas entre 500 y 800 °C de forma lineal y controlada a una rampa de 20 °C/min; y dejando a esa temperatura por 120 min. 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 50 mL/min de la mezcla O₂/Ar por 30 min, debido a su carácter pirofórico. (Ver esquema en la Figura 1).

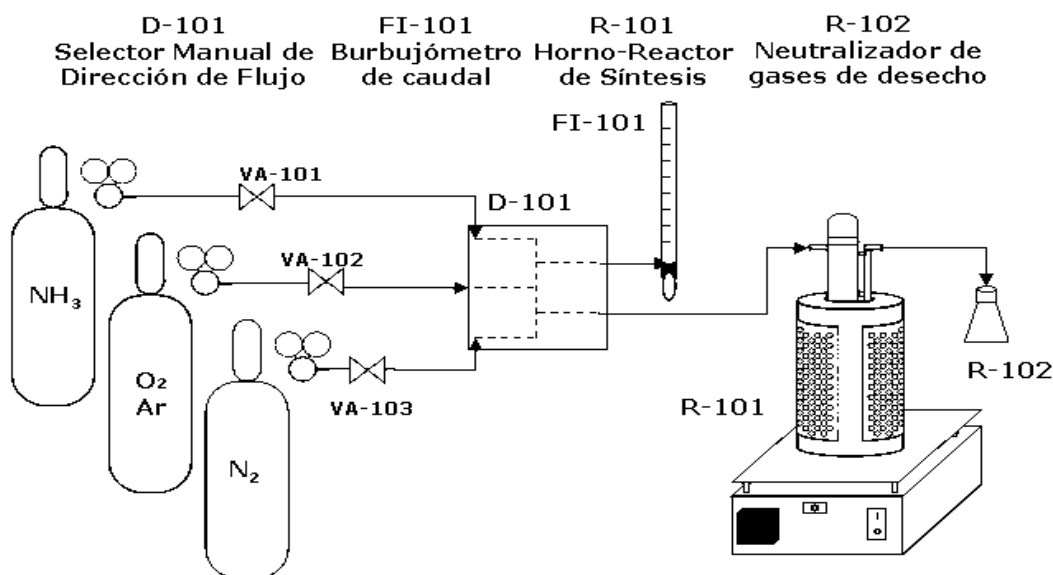


Figura 1. Diagrama del sistema empleado para la síntesis catalítica.

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 (en equipo SIEMENS D5005 con K α -Cu), Análisis Químico Elemental (en equipo FISON 1108 con automuestreador EAGER 200 ScripChart), Microscopía Electrónica de Barrido (en equipo HITACHI S-2400 con detector de EDX marca THERMO) y Área Superficial Específica BET (en equipo QUANTASORB modelo OS-17).

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presenta un resumen de las principales propiedades de los diversos sólidos estudiados a lo largo de las tres etapas de estudio: Formación del Precursor, Síntesis del Nitruro y Evaluación Catalítica en Hidrodesulfuración de tiofeno.

Tabla 1. Principales propiedades de los diversos sólidos estudiados.

SOLIDO	SÍNTESIS DEL PRECURSOR HÍBRIDO			SÍNTESIS DEL NITRURO					EVALUACIÓN			
	Formula Empírica Calculada por A.Q.E.	A.Q.E. (%)		T (°C)	Gas	A.Q.E. (%)			Área (m ² /g)	Conversión (%)		
		N	S			H	N	S		ST	H ₂	CS ₂
V	NH ₄ VO ₃	13,1	0,0	700	N ₂	0,2	14,0	0,0	-	-	-	-
					NH ₃	0,0	15,9	0,0	27	8	20*	45
Co	CoSO ₄ .6H ₂ O	0,0	11,0	700	N ₂	0,8	0,2	9,9	-	-	-	-
					NH ₃	0,9	0,6	11,7	41	3*	25	69
CoV	(NH ₄)CO ₂ (VO ₃) ₂ (SO ₄)	5,6	11,8	700	N ₂	1,2	0,1	9,3	-	-	-	-
					NH ₃	0,0	5,9	10,6	54	25	98*	99*
V CG	(NH ₄)(VO ₃) ₂ (C(NH ₂) ₃) ₂	31,7	0,0	500	N ₂	4,1	18,2	0,0	-	-	-	-
					NH ₃	1,0	12,9	0,0	12	0	0	60
Co CG	Co ₃ (SO ₄)(C(NH ₂) ₃) ₃ . 3(H ₂ O)	47,5	1,7	600	N ₂	2,2	20,7	2,6	7	0	3	15
					NH ₃	2,2	11,8	6,5	-	-	-	-
CoV CG	(NH ₄)Co(VO ₃)(CO ₃) (C(NH ₂) ₃) ₄ .6(H ₂ O)	32,1	2,9	600	N ₂	2,5	21,1	5,4	4	2	5	9
					NH ₃	2,2	13,2	2,8	-	-	-	-

CG: Carbonato de Guanidina. H: Hidrógeno. N: Nitrógeno. S: Azufre. T: Temperatura.

A.Q.E.: Análisis Químico Elemental. * Sólidos con actividad poco estables.

ST: Sin Tratamiento. H₂: Trat. de Reducción. CS₂: Tat. de Sulfuración.

Al comparar el contenido tanto de azufre como de nitrógeno, para los diversos precursores estudiados, podemos observar que al emplear carbonato de guanidina, el contenido de nitrógeno se incrementa, mientras que el de azufre disminuye, debido al aporte significativo de átomos de nitrógeno que hace el ligando (relación 1:1:10), por lo que se podría asociar este contenido, a posibles y futuras fuentes de átomos de nitrógeno para formar los diversos nitruros metálicos, tras el proceso de nitración. Por otra parte, para los sólidos de Co y CoV sin el uso del ligando, se esperaría, como proceso del tratamiento térmico con gas nitrógeno, la formación predominante de las fases sulfuradas, frente a las nitradas, ya que su contenido atómico es ligeramente mayor, siendo esto corroborado por DRX.

Al comparar los dos gases de síntesis empleados (NH_3 vs N_2), si asociamos el contenido de hidrógeno del catalizador final con el grado de avance de las reacciones de formación de nitruros, óxidos, sulfuros y similares (exentos de hidrógeno), que el mejor gas nitrante es el amoníaco, presentando menores contenido de hidrógeno; excepto para los sólidos de Co y CoV con el ligando, donde a pesar de tener similares cantidades de hidrógeno, la cantidad del nitrógeno es superior cuando se emplea nitrógeno como gas de síntesis. Recordemos que el nitrógeno es considerado un gas inerte, por lo que en las síntesis donde se emplea, se puede asociar que el nitrógeno que forma los nitruros, proviene por completo del mismo precursor, funcionando el nitrógeno gaseoso como medio de transporte local de las diversas especies involucradas; mientras que el amoníaco, por ser un gas medianamente reductor, aportará átomos de nitrógeno adicionales a la estructura final, por lo que en este caso, sería difícil distinguir la cantidad de nitrógeno aportado por el gas y la aportada por el precursor, en la formación de nitruros.

Al analizar los resultados obtenidos de la evaluación catalítica, se aprecian los valores señalados con el símbolo (*), que representan a aquellos nitruros cuya estabilidad catalítica fue pobre, pese a los valores altos de conversión observados para el sólido bimetálico; mostrando adicionalmente una sinergia entre el cobalto y el vanadio, que individualmente presentan conversiones estables y cercanas al 60 %; pero que unidos en un mismo sólido, incrementan la actividad a valores de 100 %, sin embargo, la alta actividad e inestabilidad de este sólido hizo que su conversión bajaran a 0 % como producto del posible envenenamiento o taponamiento ocasionado por las altas velocidades difusionales llevadas a cabo durante el lapso inicial de la reacción. En materia del tratamiento realizado, podemos decir que en

líneas generales las fases nitradas son mucho más activas que las fases oxídicas, pero inferiores a las sulfuradas. De igual forma se corrobora lo expresado en la teoría en relación al área superficial específica de los entes catalíticos, ya que a mayor área, se obtuvieron mayores conversiones para cada uno de los experimentos realizados.

4. Conclusiones

De la presente investigación se concluye que: **1.-** Se evidencia por la formación óxidos, sulfuros y nitruros de los diversos metales estudiados; siendo el amoniaco el mejor agente nitrante. **2.-** El uso del ligando da como resultado fases poco cristalinas (material ultradisperso). **3.-** En la Hidrodesulfuración, los CoVN(S) mostraron conversiones del 100 %, sin embargo estas se desactivaron rápidamente; mientras que los VN(S) y CoN(S) lograron conversiones menores (60 %) pero estables. **4.-** Se puede presumir que los sulfuros proporcionan la actividad de los sólidos, mientras que los nitruros proveen la estabilidad. **5.-** El uso del ligando, incrementa sustancialmente la actividad y estabilidad del VN.

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. Topsoe 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)