

# Preparación y evaluación catalítica en hidrodesulfuración de nitruros mixtos de cobalto y vanadio usando carbonato de guanidina como acomplejante

## Preparation and catalytic evaluation in hydrodesulfuration of cobalt and vanadium mixed nitrides using guanidine carbonate as complexing agent.

Carolina Pfaff<sup>1</sup>, Douglas González<sup>1,2</sup>, Emily Rico<sup>1</sup>, Joaquín Brito<sup>2</sup>, Yraida Díaz<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela (U.C.V.), Caracas, Venezuela. Correo: [douglasg5986@gmail.com](mailto:douglasg5986@gmail.com)

<sup>2</sup> Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Altos de Pipe, Venezuela. Correo: [joalbrito@gmail.com](mailto:joalbrito@gmail.com)

Recibido 4/2/2016

Aceptado para publicación 26/4/2019

### Resumen

Se sintetizaron nitruros de vanadio y cobalto, a partir de Complejos Metal-Orgánicos por la interacción con carbonato de guanidina ( $[(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2\text{CO}_3]$ ) por el método de Reacción a Temperatura Programada empleando 100mL/min de amoníaco o nitrógeno a 500-800°C; y posteriormente pasivados a temperatura ambiente con una mezcla oxígeno/argón (1% molar). Se caracterizaron por: Difracción de Rayos X, Análisis Químico Elemental, Microscopía Electrónica de Barrido y Área Específica, evidenciando formación de fases oxídicas, nitradas y sulfuradas de los metales, con mayor cristalinidad en aquellos preparados sin ligando. Finalmente, los sólidos fueron evaluados en la Hidrodesulfuración de tiofeno (350°C, 1atm); obteniendo conversiones cercanas al 100% con poca estabilidad para el CoV; mientras que los monometálicos fueron estables, favoreciéndose el uso de ligando con vanadio.

**Palabras Claves:** Cobalto, Vanadio, Carbonato de Guanidina, Hidrodesulfuración.

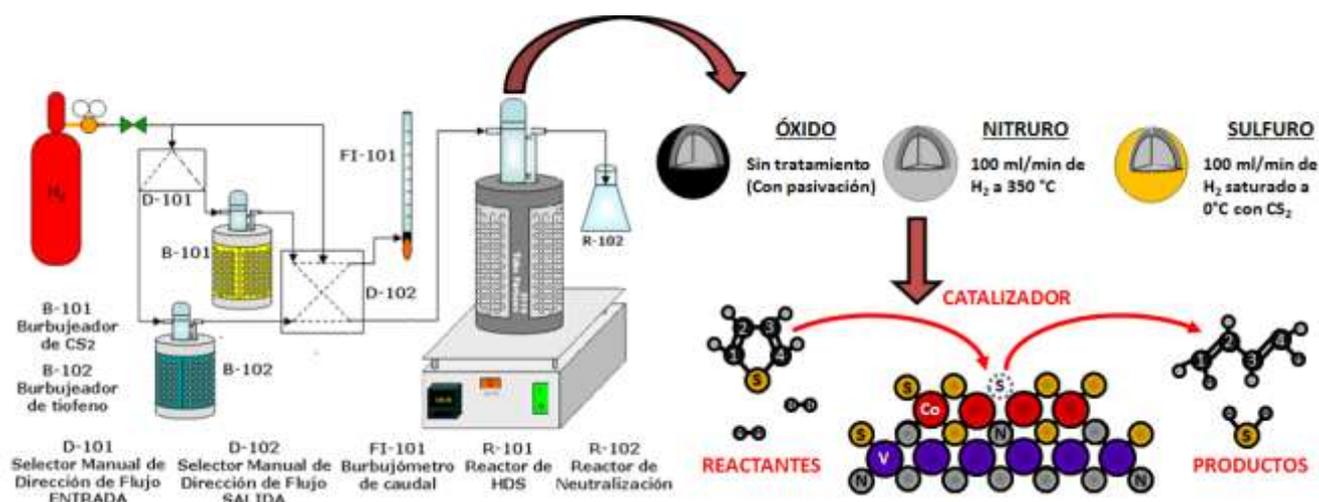
### Abstract

Vanadium and cobalt nitrides were synthesized, from Metal-Organic Complexes, with guanidine carbonate ( $[(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2\text{CO}_3]$ ) by the Reaction to Programmed Temperature method using 100ml/min of ammonia or nitrogen at 500-800°C; and then it is passed to an ambient temperature with an oxygen/argon mixture (1% mol). It is characterized by: X-ray Diffraction, Elemental Chemical Analysis, Scanning Electron Microscopy and Specific Area, evidencing the formation of oxidic, nitrated and sulphided phases of metals, with high crystallinity in those prepared without ligand. Finally, the solids were evaluated in thiophene hydrodesulfurization (350°C, 1atm); obtaining conversions close to 100% with little stability for the CoV; While the monometallics were stable, we favored the use of ligand with vanadium.

**Keywords:** Cobalt, vanadium, guanidine carbonate, hydrodesulfurization.

### Highlights

- 1.- 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.
- 2.- 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 99%.
- 3.- Los sulfuros proporcionan la actividad de los sólidos, mientras que los nitruros proveen la estabilidad.



## 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].

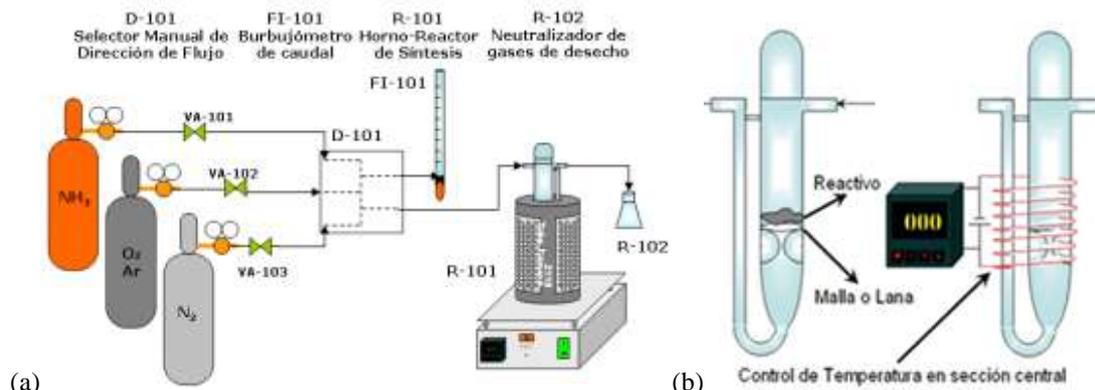
Dichos compuestos han sido empleados en una gran variedad de reacciones, como hidrogenación, isomerización, síntesis de amoníaco e hidrotreamiento. Este último de vital importancia en la industria petrolera, ya que determina la calidad ambiental de sus productos, regulando el contenido de heteroátomos 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. Metodología Experimental

**2.1.- 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).

**2.2.- 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).

**2.3.- 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  $NH_3$  o  $N_2$ . Una vez finalizada la reacción de nitración, se pasivó a temperatura ambiente con  $50$  mL/min de la mezcla  $O_2/Ar$  por  $30$  min, debido a su carácter pirofórico. (Ver esquema en la Figura 1).



**Figura 1.** Diagrama del sistema empleado para la síntesis catalítica de los nitruros  
(a) Esquema del Equipo (b) Reactor – Sistema de control.

**2.4.- 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 (Figura 2).

La caracterización de los sólidos se realizó a través de: Difracción de Rayos X (en equipo SIEMENS D5005 con  $K\alpha$ -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. (%) N S		T (°C)	Gas	A.Q.E. (%) H N S			Área (m <sup>2</sup> /g)	Conversión (%) ST H <sub>2</sub> CS <sub>2</sub>		
V	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	13,1	0,0	700	N <sub>2</sub>	0,2	14,0	0,0	-	-	-	-
					NH <sub>3</sub>	0,0	15,9	0,0	27	8	20*	45
Co	CoSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,0	11,0	700	N <sub>2</sub>	0,8	0,2	9,9	-	-	-	-
					NH <sub>3</sub>	0,9	0,6	11,7	41	3*	25	69
CoV	(NH <sub>4</sub> )CO <sub>2</sub> (VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )	5,6	11,8	700	N <sub>2</sub>	1,2	0,1	9,3	-	-	-	-
					NH <sub>3</sub>	0,0	5,9	10,6	54	25	98*	99*
V CG	(NH <sub>4</sub> )(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	31,7	0,0	500	N <sub>2</sub>	4,1	18,2	0,0	-	-	-	-
					NH <sub>3</sub>	1,0	12,9	0,0	12	0	0	60
Co CG	Co <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3(H <sub>2</sub> O)	47,5	1,7	600	N <sub>2</sub>	2,2	20,7	2,6	7	0	3	15
					NH <sub>3</sub>	2,2	11,8	6,5	-	-	-	-
CoV CG	(NH <sub>4</sub> )Co(VO <sub>3</sub> )(CO <sub>3</sub> ) (C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)	32,1	2,9	600	N <sub>2</sub>	2,5	21,1	5,4	4	2	5	9
					NH <sub>3</sub>	2,2	13,2	2,8	-	-	-	-

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

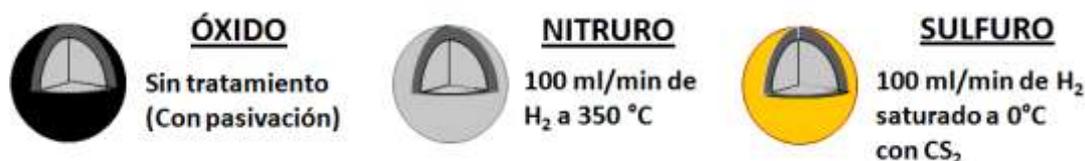
A.Q.E.: Análisis Químico Elemental. \* Sólidos con actividad poco estables.

ST: Sin Tratamiento. H<sub>2</sub>: Trat. de Reducción. CS<sub>2</sub>: Tat. de Sulfuración.

Al analizar 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 ( $\text{NH}_3$  vs  $\text{N}_2$ ), 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 inertes, 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.



**Figura 2.** Esquema de los sólidos evaluados en Hidrodesulfuración.

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 bimetalúco; 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

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; siendo el amoníaco el mejor agente nitrurante. Adicionalmente el ligando da como resultado fases poco cristalinas (material ultradisperso).

En la Hidrodesulfuración, los CoVN(S) mostraron conversiones cercanas al 99%, sin embargo estas se desactivaron rápidamente; mientras que los VN y CoN lograron conversiones menores (60 %) pero estables, presumiéndose que los sulfuros proporcionan la actividad de los sólidos y nitruros proveen la estabilidad; incrementando sustancialmente la actividad y estabilidad del VN.

#### Agradecimientos

- 1.- Al Consejo de Desarrollo Científico Humanístico (CDCH-UCV), bajo el Proyecto Nro PI-08-8336-2011/1.
- 2.- Al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONACIT), bajo el Proyecto PEI Nro. 2011000336.
- 3.- Al Centro de Estudios Avanzados del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas.

#### Referencias

1. S. Oyama, J. Schlatter, J.E. Metcalfe, J. Lambert. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27 (1988) 1639-1648.
2. L. Volpe y M. Boudart, *Catalysis Review Science Eng.* 27 (1985) 515-538.
3. H. Topsøe y col., *Hydrotreating Catalysts, Catalysis Science and Technology*, vol. 11. New York, 1996.
4. Perry, *Manual de Ingeniero Químico vol 2*, Mc Graw Hill, 2001.
5. P. Afanasiev, *Inorganic Chemistry* 41 (2002) 5317-5319.