

# Síntesis y evaluación HDS de nitruros mixtos de níquel y vanadio usando carbonato de guanidina como acomplexante

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

Carolina Pfaff<sup>1</sup>, Douglas González<sup>1,2</sup>, Joaquín Brito<sup>2</sup>, Luisana Gómez<sup>1</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 1/5/2016

Aceptado para publicación 15/4/2019

### Resumen

Se sintetizaron nitruros de vanadio y níquel, 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 500-750°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 principalmente, junto con nitruradas y sulfuradas. Finalmente, los sólidos fueron evaluados en la Hidrodesulfuración de tiofeno (350°C, 1atm); obteniendo conversiones cercanas al 90% con poca estabilidad para el NiV; mientras que los monometálicos fueron estables (60%), favoreciéndose el uso de ligando con vanadio.

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

### Abstract

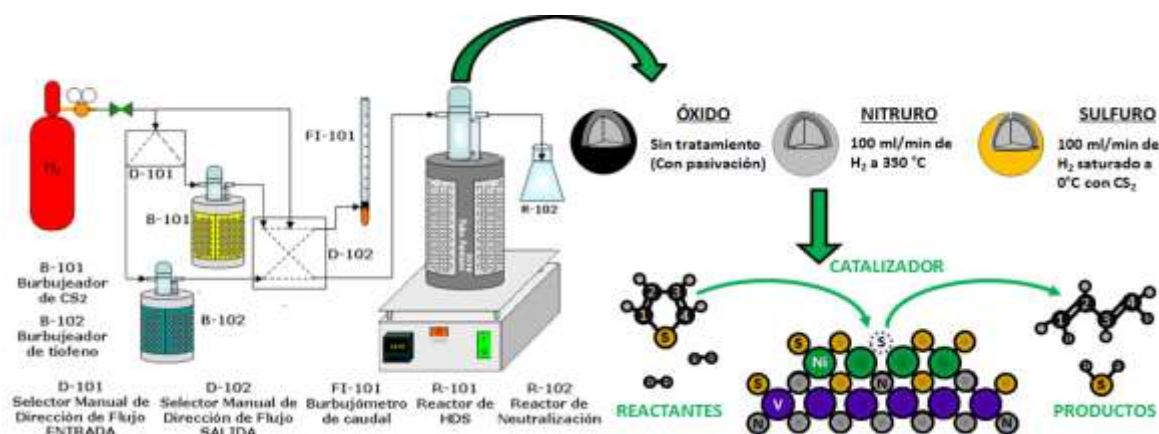
Vanadium and nickel nitrides were synthesized, from Metal-Organic Complexes, with guanidine carbonate ( $[(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2\text{CO}_3]$ ) by the Reaction to Programmed Temperature method using 100ml/min of ammonia or nitrogen at 500-750°C; and then it is passed to an ambient temperature with 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 90% with little stability for the NiV; While the monometallics were stable, we favored the use of ligand with vanadium (60%).

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

### Highlights

- 1.- La adición de carbonato de guanidina, incrementó el contenido de nitrógeno, observando también la permanencia del ión sulfato.
- 2.- Estos sólidos tienen conversiones estables y bajas, demostrándose que la fase sulfurada es la más activa, seguida por la reducida.
- 3.- 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.

## Resumen Gráfico / Graphical Abstract



## 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 hidrodeshulfuración.

## 2. Metodología Experimental

**2.1.- 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).

**2.2.- Síntesis de los Complejos Híbridos Metal-Orgánicos:** Se realizó por el mezclado de soluciones acuosas de las sales metálicas (NiSO<sub>4</sub> y/o HN<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) con carbonato de guanidina ([C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 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).

**2.3.- 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 NH<sub>3</sub> o N<sub>2</sub>. Una vez finalizada la reacción de nitración, se pasivó a temperatura ambiente con una mezcla O<sub>2</sub>/Ar por 30 min. Ver diagrama del proceso en la Figura 1.

**2.4.- Evaluación Catalítica en Hidrodeshulfuración:** Se evaluó en la reacción de Hidrodeshulfuración 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 Hidrodeshulfuración midiendo la conversión mediante Cromatografía Gaseosa.

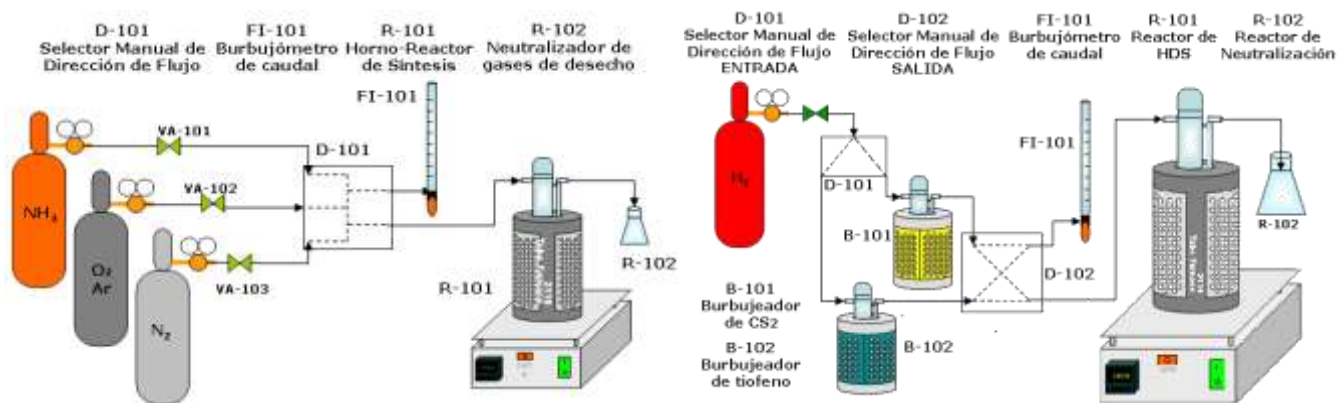


Figura 1. Diagramas del Proceso de Síntesis (izquierda) y Evaluación (derecha) de los nitruros.

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).

### 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 óxidos 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.

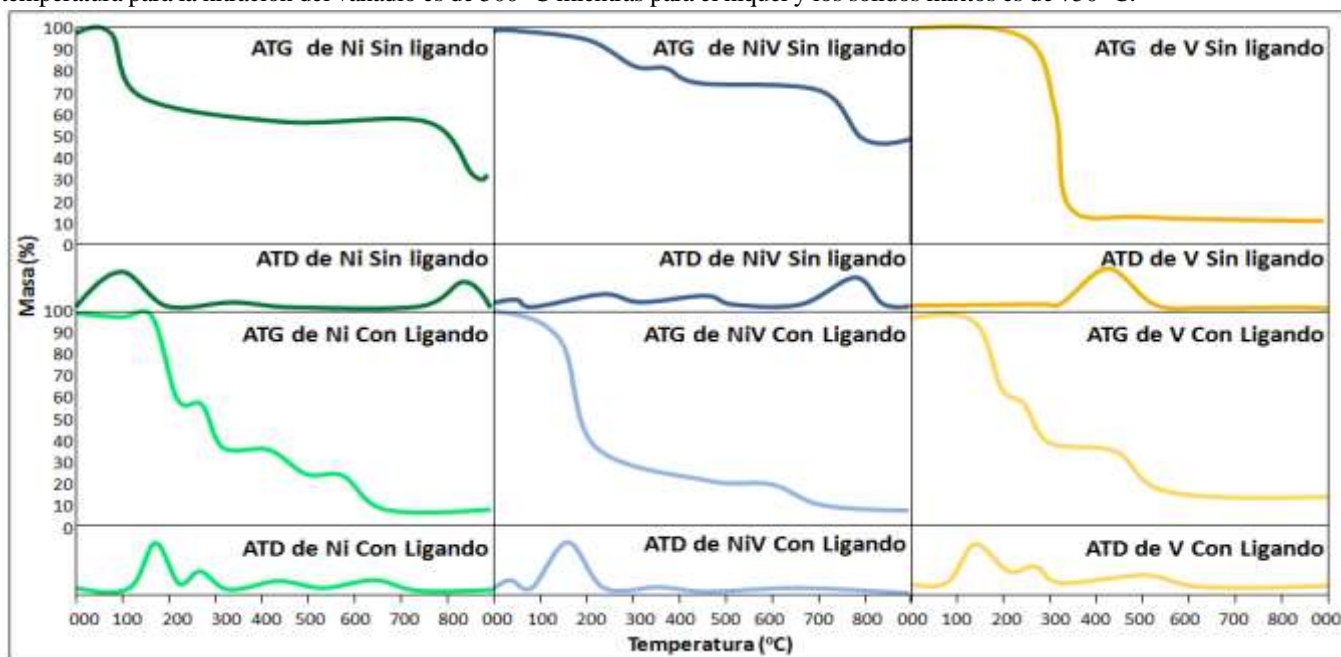


Figura 2. Curvas de descomposición térmica de los precursores.

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<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>).

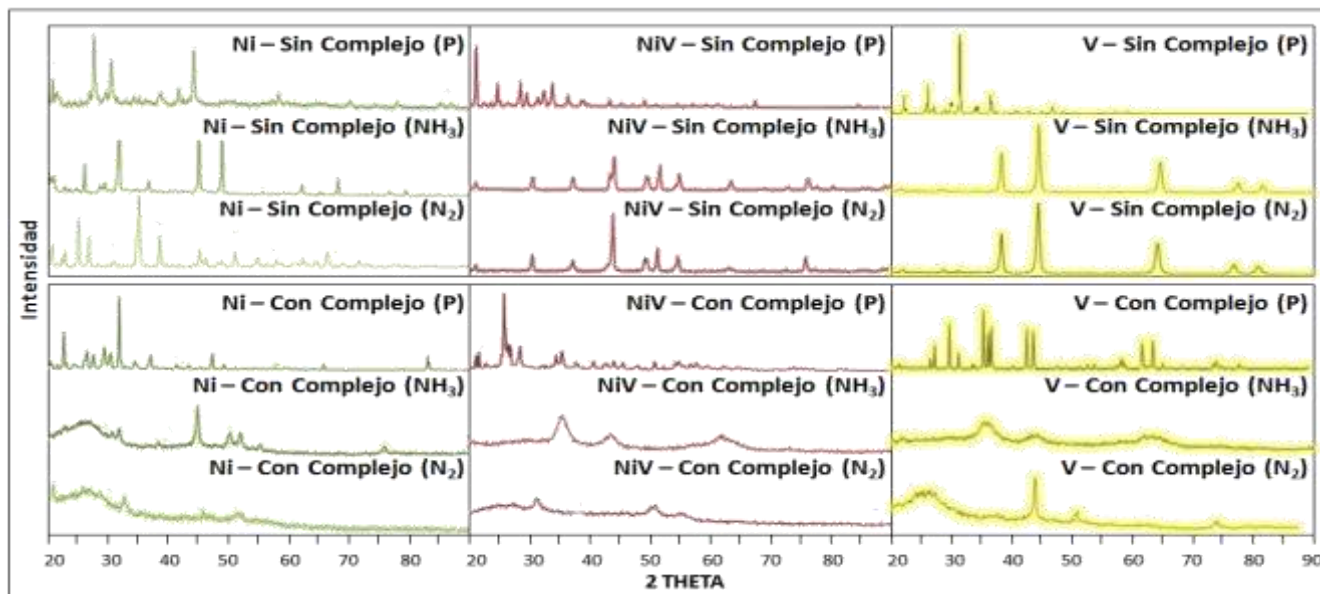


Figura 3. Patrón de DRX de los nitruros sintetizados y sus respectivos precursores.

Se aprecia que a partir del NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> se obtiene la mezcla VN-V<sub>2</sub>N 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>) 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° 2Theta) presentes en los sólidos sin complejo; NiN<sub>4</sub> (en los sólidos Sin Complejo, con mayor cristalinidad al utilizar NH<sub>3</sub>), NiC (en el sólido Sin Complejo a partir de N<sub>2</sub>), NiS (en el sólido mixto NiV Con Complejo preparado con NH<sub>3</sub>), 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.).

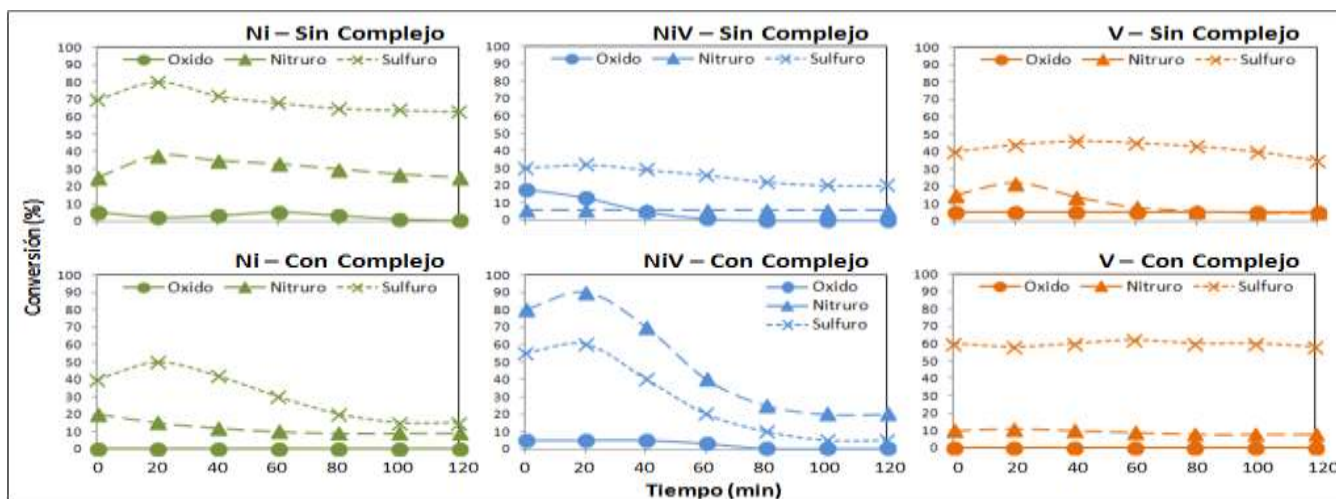


Figura 4. Perfil de conversión catalítica en el tiempo para los principales nitruros estudiados.

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

La adición de carbonato de guanidina, incrementó el contenido de nitrógeno, observando también la permanencia del ión sulfato; evidenciando 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.

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; presumiéndose la formación de fases mixtas metálicas (NiV) y/o no metálicas (oxinitruros, oxisulfuros, etc.). Finalmente, el uso del ligando, incrementa sustancialmente la actividad y estabilidad del VN y NiVN.

#### 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. Topsoe 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.