

Caracterización de la morfología y estructura del sulfuro de níquel

A. Vázquez, S. Fuentes y F. Pedraza

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado postal 20-364, 01000 México, D.F.*

(Recibido el 14 de julio de 1989; aceptado el 14 de febrero de 1991)

Resumen. Se sintetizaron cristales de sulfuro de níquel a partir del método de precipitación homogénea del sulfuro (HSP = Homogeneous Sulfide Precipitation) [1]. Las muestras fueron estudiadas por difracción de rayos X y se detectaron varias fases de sulfuro de níquel. Después de un tratamiento de sulfhidración a 673 K en un flujo de H_2/H_2S (20%) se observó por medio de difracción de rayos X una única fase que correspondió a $NiS_{1.03}$. Adicionalmente se utilizaron diversas técnicas para la caracterización tales como: microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, energía dispersada de rayos X y adsorción de gases. Estos estudios se hicieron antes y después del tratamiento térmico de sulfhidración.

PACS: 61.10.-i; 61.14.-x; 61.16.Di

1. Introducción

La preparación de catalizadores fue manejada durante cierto tiempo a nivel de arte, ya que la reproducibilidad de las propiedades catalíticas de un sólido dependen de un gran número de factores como concentración, temperatura y tratamientos en diferentes atmósferas, entre otros. Un mejor dominio de los catalizadores ha surgido en los últimos tiempos del estudio sistemático de los factores que influyen en la preparación. Una gran parte de ese conocimiento es consecuencia del estudio cuidadoso del sólido.

Los sulfuros de algunos metales de transición (Ni, Co, Mo, W) son utilizados ampliamente como catalizadores en procesos de hidrot ratamiento de los combustibles y fracciones pesadas del petróleo.

El término hidrot ratamiento incluye una variedad de procesos de hidrogenación catalítica usados en el refinado de combustibles o para la purificación de productos tales como solventes industriales. El sulfuro de níquel es uno de los principales componentes de estos catalizadores, el cual funciona como "promotor" de la fase activa de los sulfuros de molibdeno y tungsteno. Existen varias formas de preparación del sulfuro de níquel [2] las cuales conllevan a obtener sólidos con diferente estequiometría.

Entre los diferentes compuestos reportados en la bibliografía que forman los sulfuros de níquel, el NiS y el Ni₃S₂ son los más importantes en términos de preparación de catalizadores [2-10]. El NiS existe en tres modificaciones:

α-NiS, que es una fase amorfa;

β-NiS (millerita), con estructura trigonal;

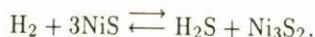
γ-NiS, con estructura hexagonal.

La fase hexagonal es estable a temperaturas superiores a 396°C en tanto que la forma trigonal es estable abajo de esta temperatura. A temperaturas intermedias se establece un equilibrio entre ambas fases (β y γ). Cuando se utilizan temperaturas elevadas e hidrógeno en el tratamiento del NiS, éste se convierte en el subsulfuro Ni₃S₂ [11]. Esta fase es rombohédrica, muy cercana a la estructura cúbica ($a = 4.04 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.3^\circ$). El Ni₃S₂ puede existir en dos formas, la β' que es la fase de baja temperatura (hasta 553°C), y la fase β estable en el intervalo 620-818°C.

En condiciones de reacción catalítica, por ejemplo 350° C en una mezcla de hidrógeno y ácido sulfhídrico se tiene que 50 ppm de H₂S son suficientes para evitar la reducción al metal de acuerdo a la siguiente reacción:



en tanto que valores mucho mayores se requieren para estabilizar NiS



De acuerdo con los diagramas de reducción, la fase más estable es el Ni₃S₂ [7]. La velocidad de reducción del NiS al subsulfuro es grande a temperaturas arriba de 300° C.

En estudios recientes [13] con catalizadores de níquel se encontró que existe una mezcla de fases incluyendo Ni₃S₂ y NiS, sin embargo, la actividad catalítica de estas muestras fue elevada. En este trabajo se efectuó un estudio de caracterización con el objeto de poner en evidencia la presencia de otras fases no reportadas previamente en catalizadores de sulfuro de níquel.

2. Procedimiento experimental

a) Preparación del sulfuro de níquel

El sulfuro de níquel fue preparado por el método de HSP (homogeneous sulfide precipitation) [1], descrito a continuación:

Una solución de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂, 6H₂O) de concentración 1×10^{-2} molar, se calienta a 353 K, en agitación continua, luego se le agrega lentamente una

solución de sulfuro de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}]$, al 5%. La mezcla se mantiene en estas condiciones por espacio de 4 horas, luego este sólido es enfriado y filtrado al vacío hasta completa sequedad (Muestra A).

Posteriormente la muestra se somete a un proceso de sulfhidración en un flujo de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ al 20% a 673 K durante 3 horas (muestra B). Este proceso es típico de un procedimiento de activación de catalizadores sulfhidrados.

b) Caracterización

Para la caracterización por microscopía electrónica de transmisión se utilizó un microscopio electrónico JEOL-100CX con una resolución de 3.5 Å. Las muestras de sulfuro de níquel fueron pulverizadas en un mortero de ágata y depositadas en rejillas de cobre cubiertas con una capa de carbón. Se usaron imágenes de campo claro y técnicas de difracción de electrones para determinar la morfología y las fases cristalinas.

Para obtener las imágenes de barrido se utilizó un microscopio JEOL-JEMCX.

La difracción de los rayos X se realizó con un equipo Siemens D500 con radiación monocromática de cobre $\text{K}\alpha$, calibrado con un patrón de oro. Para calcular el porcentaje de error se usó un blanco de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum). El análisis se realizó en alta resolución determinándose un porcentaje de error de 1%.

Los espectros de la energía dispersada de rayos X fueron obtenidos utilizando un equipo de análisis Ortec 5000 acoplado a un microscopio de barrido.

El análisis de adsorción-desorción de nitrógeno se realizó con un equipo Meritics Digisorb 2600 automático.

3. Resultados

Microscopía electrónica de transmisión

El patrón de difracción obtenido de la muestra A (antes de sulfhidrar) Fig. 1, se observó policristalino y su indexación mostró que se tiene la fase de NiS millerita (hexagonal).

En la siguiente tabla se muestra la indexación del patrón de difracción.

Distancias Calculadas	Distancias Interplanares (ASTM 2-1274)	Elemento o Compuesto
$d_1 = 2.96 \text{ \AA}$	2.96 Å	NiS millerita
$d_2 = 2.54 \text{ \AA}$	2.58 Å	NiS millerita
$d_3 = 1.91 \text{ \AA}$	1.97 Å	NiS millerita
$d_4 = 1.72 \text{ \AA}$	1.71 Å	NiS millerita
$d_5 = 1.57 \text{ \AA}$	1.51 Å	NiS millerita
$d_6 = 1.42 \text{ \AA}$	1.48 Å	NiS millerita

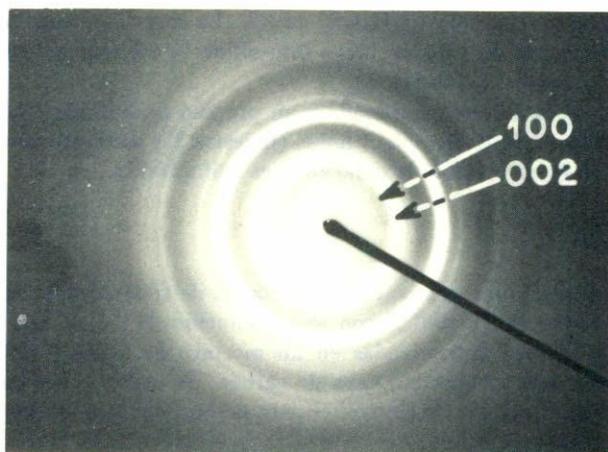


FIGURA 1. Patrón de difracción de la muestra antes de sulfhidrar.



FIGURA 2. Campo oscuro de la misma zona; se aprecian franjas de Moiré.

El patrón de anillos sugiere que tenemos partículas relativamente pequeñas de NiS aun cuando existen zonas de la muestra que no difractan y por lo tanto, son amorfas. Se observó un ensanchamiento de los anillos de difracción que sugiere la presencia de varias fases. En la Fig. 2 se presenta una fotografía de campo oscuro, la cual presenta franjas de Moiré debido al traslape de varios cristales.

La morfología de las partículas en esta muestra fue muy irregular no presentando orientaciones cristalinicas definidas.

La muestra B (sulfhidrada) presenta algunos cambios con relación a la anterior como se puede apreciar en la fotografía de campo claro de la Fig. 3. En este caso se presentan cristales con planos bien definidos, aun cuando algunos agregados irre-



FIGURA 3. Campo claro de la muestra sulfhidrada.

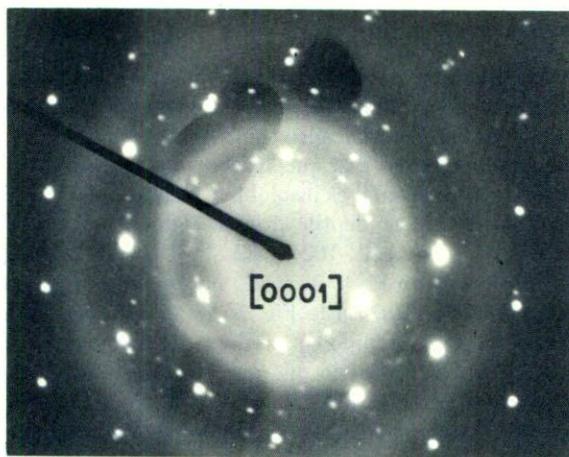


FIGURA 4. Patrón de difracción de la muestra sulfhidrada.

gulares quedan en su superficie. El tamaño promedio de los cristales medido por microscopía electrónica es de 400 Å. El patrón de difracción del cristal de la figura anterior muestra un arreglo hexagonal de puntos correspondiente a la orientación [0001] del $\text{NiS}_{1.03}$, Fig. 4.

Comparando estos resultados de las muestras A y B se concluye que una reordenación estructural ocurre cuando se efectúa el tratamiento de sulfhidración del sulfuro de níquel, se incrementa el tamaño de los cristales y se forman nuevas fases cristalinas.

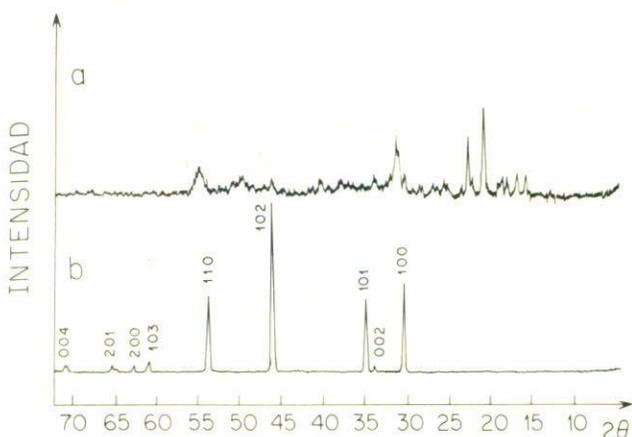


FIGURA 5. a) Difractograma de rayos X, muestra sin sulfhidrar. b) Difractograma de rayos X, muestra sulfhidrada.

Difracción de rayos X

La Fig. 5 muestra los difractogramas de las muestras A y B. En la Fig. 5a, que corresponde al compuesto no-sulfhidrado, se aprecian una gran cantidad de picos de difracción que no pueden ser identificados como una fase única sino a una mezcla de ellas. Del diagrama podemos observar que aparece el pico más intenso que corresponde al nitrato de Ni anhidro, el cual es insoluble y proviene del reactivo. Por comparación con los patrones ASTM se identificaron las siguientes fases Ni_3S_2 (2-0772), Ni_3S_4 (8-106), $\alpha\text{-(Ni}_7\text{S}_6)_{x\text{o}}$ (α o δ) [24-1021 y 22-1193] en este espectro se observa ensanchamiento de los picos, y un ruido de fondo notable que sugieren la presencia de fases amorfas y microcristalinas. En la Fig. 5b observamos el difractograma de la muestra B. En este espectro obtenido con el doble de atenuación que el espectro anterior los picos están bien definidos lo que nos dice que este sólido aumentó su cristalinidad con respecto a la muestra A, el ruido de fondo en esta muestra no fue significativo. Estos resultados confirman lo observado por microscopía en relación a que se produce un cambio de estructura en el sulfuro de níquel por el tratamiento de sulfhidración.

Microscopía de barrido

A través de esta técnica se observan cualitativamente los cambios morfológicos de la superficie del sólido.

En la Fig. 6a, que corresponde al compuesto sin sulfhidrar observamos la presencia de aglomerados de forma y tamaño irregular. Comparativamente, la Fig. 6b, que corresponde a la muestra sulfhidrada, presenta la formación de partículas más homogéneas y que tienen menor porosidad que en el caso anterior.

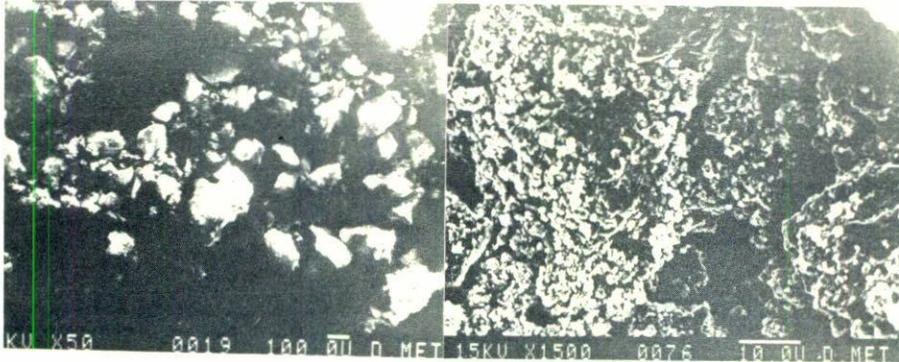


FIGURA 6. a) Muestra sin sulfhidrar. b) Muestra sulfhidrada.

Adsorción de nitrógeno

La adsorción de nitrógeno se utilizó para medir la superficie por unidad de masa y el volumen promedio de los poros en las muestras.

Los resultados de adsorción muestran lo siguiente:

Muestra	Area m^2g^{-1}	ϕ_{ccg}^{-1}
Muestra A	21	0.0900
Muestra B	4	0.0217

El área superficial disminuyó en un factor de cinco debido al tratamiento de sulfhidración, al mismo tiempo que el volumen promedio de poro decreció en un factor similar. Este resultado sugiere un crecimiento de cristales por coalescencia que elimina los espacios entre las partículas. Los diagramas de distribución del volumen de poro que se muestran en las Figs. 7a y 7b nos indican que los poros que contribuyen más a la superficie total tienen entre 20 y 50 Å de diámetro, sin embargo el compuesto sulfhidrado tiene un volumen por gramo disminuido en un factor 10. En la práctica esto representa una pérdida aproximada de 9 de cada 10 poros que existían en la superficie del NiS sin sulfhidrar. Adicionalmente a la desaparición de los poros de 20 a 50 Å se forman macroporos de 500 a 1000 Å en la muestra sulfhidrada. Estos cambios observados en la porosidad pueden ser muy importantes en algunas propiedades del catalizador tales como la selectividad.

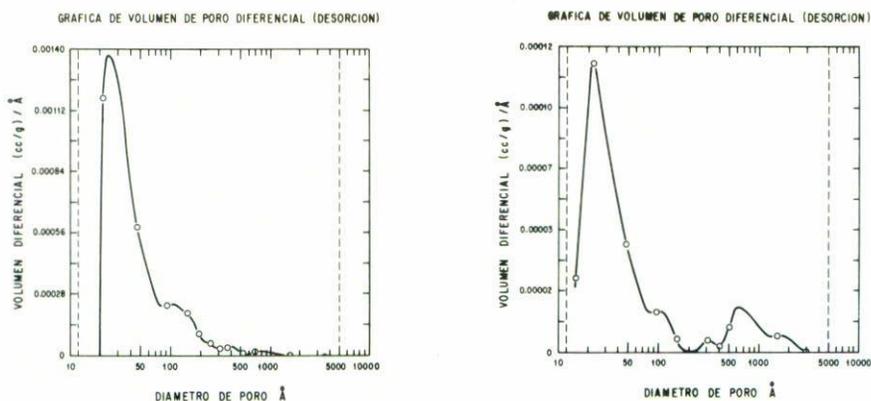


FIGURA 7. a) Muestra sin sulfidar. b) Muestra sulfidada.

Análisis elemental

Los resultados de EDX de las muestras A y B se observan en la tabla siguiente.

Muestra	Elemento	Peso%	Peso atómico normalizado
Muestra A	S	31.23 ± 4.8	45.26 ± 5.46
	Ni	68.76 ± 4.8	54.74 ± 5.46
Muestra B	S	31.06 ± 1.41	45.18 ± 1.63
	Ni	68.94 ± 1.41	54.82 ± 1.63
Valor teórico	S	35.32	50.00
	Ni	64.67	50.00

De estos resultados se observa que las dos muestras son deficientes en azufre, lo cual corrobora la presencia de fases ricas en níquel, que se observaron en difracción de rayos X. La muestra A presenta una mayor desviación del promedio en los análisis, debido a la presencia de fases con diferente estequiometría S/Ni.

4. Discusión

Los resultados de caracterización del sulfuro de níquel obtenido por precipitación (método HSP) muestran que durante la primera etapa de preparación se obtienen varias fases cristalinas identificadas por difracción de rayos X. La mayoría de estas fases son deficientes en azufre con respecto a la fase NiS estequiométrica, como se observó al efectuar el análisis promedio de varias zonas de la muestra usando EDX.

En esta etapa de la preparación, la muestra es muy heterogénea con variaciones en composición de $\pm 5\%$ en peso, la morfología de las partículas es muy irregular y porosa. Esto último se puede comprobar por la adsorción de nitrógeno, encontrándose una área de $21 \text{ m}^2/\text{g}$ con una mayoría de mesoporos de 20 a 50 \AA .

Después de la segunda etapa de preparación (sulfhidración) se aprecian cambios notables en la muestra. Se observa la aparición de una sola fase cristalina $\text{NiS}_{1.03}$. Junto con esta reconstrucción cristalina se disminuye el área superficial a $4 \text{ m}^2/\text{g}$. La causa de esta disminución se piensa que es la coalescencia de las partículas que provoca disminución de los huecos o poros entre ellas. El volumen de poro disminuye drásticamente en la zona de 20 a 50 \AA y aparecen macroporos de $500\text{--}1000 \text{ \AA}$.

La reconstrucción y pérdida de superficie durante los tratamientos térmicos es clásico de los sulfuros como el MoS_2 preparados a bajas temperaturas [14]. En este caso se observa el mismo fenómeno durante la sulfhidración a 400° C . La diferencia entre estos dos sulfuros es que en el caso del sulfuro de molibdeno existe un crecimiento de cristales de la misma fase ($\text{MoS}_2 \text{ hcp}$), y en el caso del sulfuro de níquel, se observan reordenamientos de diferentes estructuras cristalinas hacia $\text{NiS}_{1.03}$. La morfología de los cristales después de la sulfhidración es definida y se aprecia la aparición de planos en la superficie (Fig. 3). La composición promedio por EDX es muy similar a la muestra sin sulfhidrar, sin embargo más homogénea en promedio, sugiriendo que la presencia de la mezcla reductora $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ tiene el efecto de evitar la pérdida de azufre, tendiendo a estabilizar la muestra hacia la relación $\text{Ni/S} = 1$.

En resumen, podemos concluir que existe un reordenamiento cristalográfico después del tratamiento térmico del sólido, el cual se manifiesta en la tendencia a formar una fase única $\text{NiS}_{1.03}$. Este reordenamiento implica la reducción del área superficial por el aumento del tamaño de poro.

Estos resultados difieren de estudios anteriores que proponen que la fase mayoritaria en catalizadores de sulfuro de níquel es el Ni_3S_2 . Nuestro trabajo experimental pone en evidencia que existe una mezcla de fases en la muestra A (antes de sulfhidrar) y que la muestra B (después de sulfhidrar) corresponde a una fase única $\text{NiS}_{1.03}$. La continuación de esta investigación será estudiar las modificaciones del sólido producidas por las reacciones catalíticas.

Agradecimientos

Agradecemos al Dr. Pedro Bosch y al Ing. Federico Manríquez por su cooperación en la obtención de algunos resultados presentados en este trabajo.

Referencias

1. Candia R., Clausen B.S., Topsoe H., *Bull. Soc. Chim. Belg.* **90** (1981) 1225.
2. Alsén N., *Geol. För. Föhr.* **47** (1925) 19.
3. Biltz W., *Z. Anorg. Chem.* **228** (1936) 275.
4. Harcourt G.A., *Am. Mineralogist* **27** (1942) 91.
5. Kolkmeijer H.H., Moesveld A.L.T., *Z. Kryst. A* (1931) 80.

6. Strunz H., *Mineralogische Tabellen*, Ausg. Geest. u. Portig, Leipzig (1958), III, p. 93.
7. Burmistrov V.A., Startsev A.N., Yermakov Y., *React. Kin. Catal. Lett.* **22** (1983) 107.
8. Yermakov Y., Startsev A.N., Burmistrov V.A., *Appl. Catal.* **11** (1984) 1.
9. Yanaka K.I., Okuhara T., *Catal. Rev. Sci. and Eng.* **15** (1977).
10. Pecoraro T.A., Chianelli R.R., *J. Catal.* **67** (1981) 430.
11. Kirkpatrick W.J., *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York, Vol. III (1951) p. 329.
12. Westgren A., *Z. Anorg. Chem.* **239** (1938) 82.
13. F. Pedraza, A. Vázquez and S. Fuentes, *Catal. Letters*. (1990) in press.
14. M. Lacroix, N. Boutarfa, C. Guillard, M. Vrinat, M. Brysse, *J. of Catalysis* **120** (1989) 473.

Abstract. Nickel sulfide crystals were synthesized following the Homogeneous Sulfide Precipitation (HSP) method. The samples were analyzed by X ray diffraction and they showed poor crystallinity, several nickel sulfide phases were detected before a sulfiding treatment. After the sulfiding treatment in a H_2/H_2S (20%) flow, a unique phase that corresponds to $NiS_{1.03}$ is observed by X-ray diffraction. For their characterization before and after the thermal treatment we used different techniques as transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, energy dispersive X-ray and nitrogen adsorption.