

DESULFURACIÓN Y DENITROGENACIÓN ADSORTIVA UTILIZANDO MATERIALES ORGANOMETÁLICOS NANOESTRUCTURADOS

Solís López María Concepción (1), Martínez Rosales Merced (2), Del Ángel Soto Julio (3)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad de San Carlos de Guatemala] | Dirección de correo electrónico:
[2323551930501@ingenieria.usac.edu.gt]

2 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato]
| Dirección de correo electrónico: [mercedj@ugto.mx]

3 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [jasoto@ugto.mx]

Resumen

Las características del crudo maya y el incremento en el uso de combustibles fósiles despierta el interés por la búsqueda de métodos de reducción del contenido de azufre de los combustibles para reducir las emisiones SO_x y NO_x a la atmósfera y evitar lluvia ácida. Una de las metas es buscar una alternativa al proceso de la hidrodeshulfuración tradicional para reducir el uso de la adición de hidrógeno y condiciones drástica de operación. En este trabajo se realizó la remoción de azufre a presión atmosférica y temperaturas bajas utilizando fumarato de Ni-Cu como adsorbente. Para la desulfuración adsortiva se utilizó como fuente de azufre la molécula modelo de dibenzotiofeno. Una solución estándar de dibenzotiofeno con 450 ppm de azufre se trató con una concentración de 2 g/L de fumarato de Ni-Cu en agitación constante a 220 rpm variando el tiempo de contacto. El porcentaje de remoción fue de 32,89%, 19,67% y 20% para el tiempo de contacto de 12, 24 y 72 horas respectivamente, siendo el tiempo de 12 horas el de mayor porcentaje de remoción de azufre. El efecto de la temperatura se estudió a 50 °C, el porcentaje de remoción de azufre fue de 31,11%.

Abstract

The characteristics of Mayan crude and the increase in the use of fossil fuels arouse interest in the search for methods to reduce the sulfur content of fuels to reduce SO_x and NO_x emissions to the atmosphere and prevent acid rain. One of the goals is to search for an alternative to the traditional hydrodesulfurization process to reduce the use of hydrogen addition and drastic operating conditions. In this work the removal of sulfur at atmospheric pressure and low temperatures was performed using Ni-Cu fumarate as adsorbent. For the desulfurization adsorptive, was used the model molecule of dibenzothiophene as a source of sulfur. A standard solution of dibenzothiophene with 450 ppm of sulfur was treated with a concentration of 2 g/L of Ni-Cu fumarate in constant agitation at 220 rpm, varying the contact time. The percentage of removal was 32.89%, 19.67% and 20% for the contact time of 12, 24 and 72 hours respectively, being the time of 12 hours the highest percentage of removal of sulfur. The effect of the temperature was studied at 50 °C, the percentage of removal of sulfur was 31.11%.

Palabras Clave

MOF; remoción; fumarato Ni-Cu; azufre; combustibles

INTRODUCCIÓN

Actualmente el incremento en el uso de combustibles fósiles con componentes que contienen azufre, involucra daños a la salud e impactos al medio ambiente; ya que con la combustión se obtienen compuestos SO_x y NO_x , estos son la causa de contaminación severa del aire y agua, calentamiento global por la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera, efectos adversos en la flora y la fauna [1]. Además, cuando se combina con agua de en la atmósfera, estos compuestos producen lluvia ácida, que producen un deterioro en el medio ambiente y daños a construcciones e infraestructuras [2].

En México se cuenta con un petróleo denominado "Petróleo Maya", las características de este son que contiene como mínimo 3,3 % en peso de azufre, elevados contenidos de vanadio y alta viscosidad [3]. Los principales compuestos que contienen azufre (CCS) en combustibles fósiles disponibles naturalmente son el tiofeno y sus derivados, entre estos tenemos, el benzotiofeno, dibenzotiofeno, 4-metilbenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno, 3,7-dimetildibenzotiofeno, y 2,8-dimetildibenzotiofeno [1]. La EPA-2004 y la Euro IV han definido que los productos derivados del petróleo deben tener niveles ultra bajos de azufre de 15 ppm en peso, la Unión Europa ha establecido que los niveles de azufre en la gasolina y el diesel sean de 10 ppm de azufre [4]. Es por ello que se busca reducir el contenido de azufre de los combustibles.

El proceso que actualmente se utiliza en la industria del petróleo para obtener combustibles con bajo contenido en azufre es a través de los hidrotratamientos [5]. Estos procesos se pueden subdividir en hidrodesaromatización, hidrodesnitrogenación, hidrodesmetalización, hidrodesoxigenación e hidrodesulfuración dependiendo de los compuestos a saturar o elementos a remover [6].

El proceso de la hidrodesulfuración consiste en la adición de hidrógeno, esto induce a las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis de tal modo que satura los compuestos aromáticos o remueve elementos como el azufre, nitrógeno y metales pesados. Este proceso tiene un alto rendimiento en la eliminación de tioles, sulfuros y disulfuros, pero encuentra dificultades para eliminar los compuestos de azufre refractarios como el tiofeno y sus derivados, que son los contaminantes del combustible [6].

Se han investigado alternativas a la hidrodesulfuración, entre ellas están los métodos que incluyen adsorción, oxidación, extracción y la combinación de ellos [7]. Un método que es atractivo y prometedor es la desulfuración adsorptiva; esto se debe por sus condiciones moderadas y que no requiere la adición de hidrógeno [8]. Para este método se han utilizado materiales porosos como los carbones activados, las zeolitas y los aerogeles de carbono, que han sido probados para la eliminación adsorptiva de compuestos organosulfurados [4].

Actualmente se han desarrollado las estructuras organometálicas (MOF's), que también son conocidas como polímeros de coordinación porosa. Son una clase emergente de materiales porosos construidos a partir de nodos que contienen metal u enlazadores orgánicos. Los MOF's se hacen generalmente en un procedimiento de un solo recipiente, donde los nodos que contienen metal se forman in situ. La estabilidad de los MOF también depende del tipo de combinación de metal-enlazador. Un sello distintivo de los MOF es su cristalinidad, que permite la caracterización estructural fácil a través de la difracción de rayos X [9]. Debido a la reciente surgimiento de estos materiales en el presente trabajo se evaluará la capacidad de adsorción del fumarato de Ni-Cu (MOF) para remover el azufre contenido en la molécula modelo de dibenzotiofeno.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron los siguientes materiales: dibenzotiofeno (pureza 98%) y heptano anhidro (pureza 99%) adquiridos de Sigma Aldrich y fumarato de Ni-Cu (MOF) sintetizado en el laboratorio de materiales.

Para las pruebas de adsorción se preparó una solución estándar de 450 ppm de azufre contenido en dibenzotiofeno y utilizando como solvente heptano. El procedimiento consiste en adicionar 0,15 gramos de

fumarato de Ni-Cu (MOF) en 10 mL de la solución estándar. Esta mezcla se colocó en agitación constante a 220 rpm a temperatura ambiente por un tiempo de 12, 24 y 72 horas. El efecto de la temperatura en la adsorción fue estudiado a 50 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Imagen 1 se observa el patrón de DRX del fumarato de Ni-Cu con picos definidos lo que indica que el material es cristalino dada la intensidad de los picos similares a los ya reportados anteriormente[10].

En la Imagen 2 se observa la isoterma de adsorción-desorción del fumarato de Ni-Cu. El análisis de la muestra del material sintetizado se realizó utilizando el equipo TriStar II PLUS Micromeritics. Esta representa a una Isoterma tipo III con lazo de histéresis tipo H3. Lo que implica fuertes interacciones entre la capa adsorbida y el adsorbato.

El área superficial que se obtuvo del material sintetizado fue de 10 m²/g, con un volumen de poro de 0,1 cm³/g y un diámetro de poro de 50 angstroms. Esto indica que el fumarato de Ni-Cu se trata de un material mesoporoso.

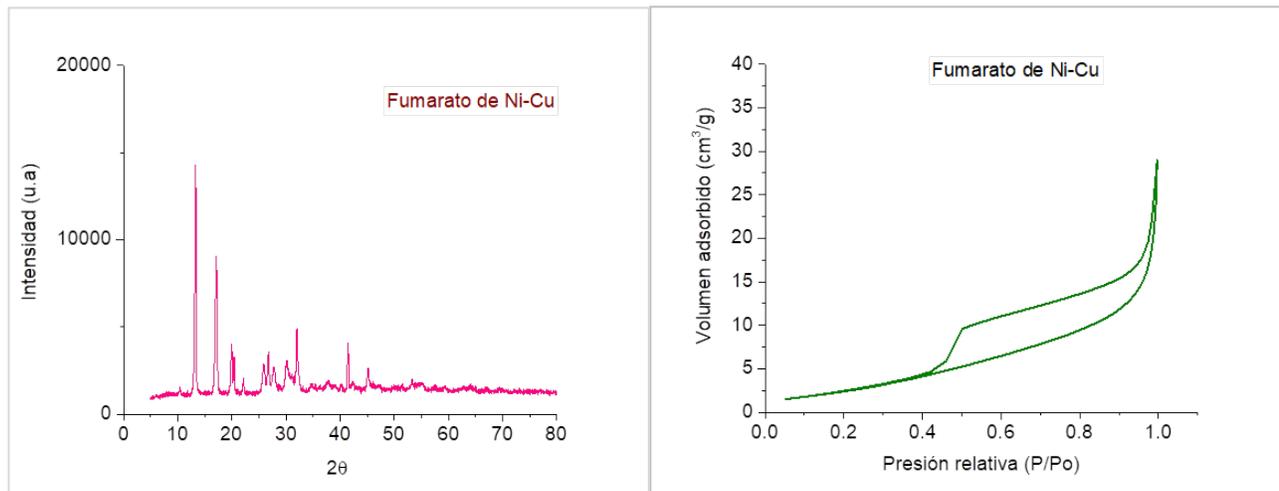


IMAGEN 1: Patrón de DRX del fumarato de Ni-Cu.

IMAGEN 2: Isoterma de adsorción-desorción del fumarato de Ni-Cu.

Se observa en la Imagen 3 el porcentaje de remoción de azufre en la molécula modelo de dibenzotiofeno en función del tiempo de contacto. El análisis de las muestras tratadas se realizó con la técnica de fluorescencia de rayos X utilizando el equipo Rigaku Nex CG. Los resultados muestran que para un tiempo de contacto de 12 horas, es mayor el porcentaje de remoción de azufre, siendo este de 32,89%, mientras que para los tiempos de 24 y 72 horas el porcentaje fue de 19,67% y 20% respectivamente.

El estudio del efecto de la temperatura se observa en la Imagen 4. A temperatura ambiente se obtuvo un mayor porcentaje de remoción de azufre que el obtenido a 50°C, que fue de 31,11%. Se esperaba un aumento en la remoción de azufre con un incremento en la temperatura, pero debido al bajo punto de ebullición del solvente (98°C) posiblemente la disminución del porcentaje de remoción de azufre se debe a la evaporación parcial del solvente.

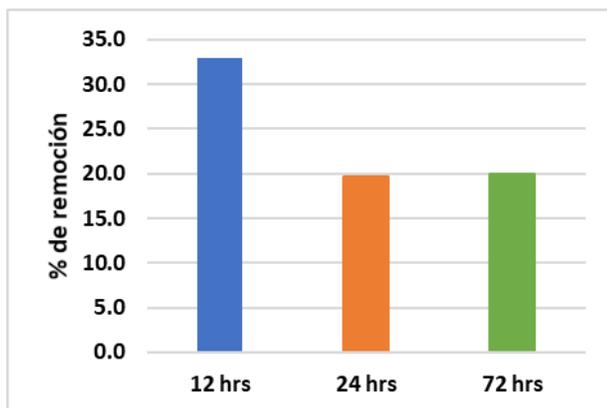


IMAGEN 3: Porcentaje de remoción de azufre en función del tiempo.

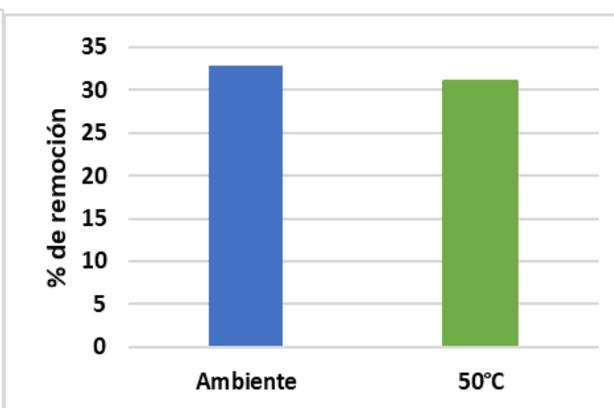


IMAGEN 4: Porcentaje de remoción de azufre en función de la temperatura.

CONCLUSIONES

La Imagen 1 y 2 demuestran las características de cristalinidad y mesoporosidad respectivamente, del fumarato de Ni-Cu. Nos indica un área superficial relativamente baja y fuertes interacciones entre la capa adsorbida y el adsorbato, de acuerdo a la forma de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno.

Los resultados de la Imagen 3 y 4 demuestran que el mayor porcentaje de remoción de azufre se obtuvo para un tiempo de contacto de 12 horas de 33%, en comparación con los tiempos de 24 y 72 horas, pero a su vez el efecto de aumentar de temperatura ambiente a 50 °C se obtuvo un mayor porcentaje de remoción de azufre de 31% que aumentando el tiempo de contacto. Por lo tanto se puede obtener un aumento del porcentaje de remoción con el incremento de temperatura, pero para el análisis de dicho efecto se debe considerar la elección de otro solvente con un mayor punto de ebullición para evitar la evaporación parcial del mismo.

El fumarato de Ni-Cu es una alternativa económica y con condiciones bajas de operación, para la remoción de azufre contenido en componentes de los combustibles fósiles, lo cual queda a consideración puesto que se utilizó una solución estándar.

AGRADECIMIENTOS

Al Programa Verano de la Investigación Científica de la Universidad de Guanajuato, por abrirme las puertas de su programa. Al Laboratorio de Investigación y Caracterización de Minerales y Materiales de la Universidad de Guanajuato (LICAMM UG). Así como a los profesores Merced Martínez Rosales y Julio del Ángel Soto por darme la oportunidad de trabajar en este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] Ahmed, I. & Jhung, S.H. (2015). Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks. *Journal of Hazardous Materials*, 301(30), 259-276. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.08.045.
- [2] Pawelec, B., Navarro, R.M., Campos-Martin, J.M. & Fierro, J.L.G. (2010). Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. *Catalysis Science & Technology*, 1(3), 23-42. DOI: 10.1039/c0cy00049c.

- [3] Salinas, V.M., Diego, A. & Porcayo, J. (2001). Uso de crudo Maya despuntado como combustible alternativo al combustóleo, Boletín IIE, 25, 25, 3., 126-130. Recuperado de <https://www.ineel.mx/2001c/tenden.pdf>.
- [4] Jia, S.-Y., Zhang, Y.-F., Liu, Y., Qin, F.-X., Ren H.-T. & Wu, S.-H. (2013). Adsorptive removal of dibenzothiophene from model fuels over one-pot synthesized PTA@MIL-101 (Cr) hybrid material. *Journal of Hazardous Materials*, 262(70), 589-597. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.08.056.
- [5] Blanco-Brieva, G., Campos-Martin, J.M., Al-Zahrani, S.M. & Fierro, J.L.G. (2013). Efficient solvent regeneration of Basolite C300 used in the liquid-phase adsorption of dibenzothiophene. *Fuel*, 113 (25), 216-220. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.05.065.
- [6] Barbosa, A. L., Vega, A. F. & De Rio Amador, E. (2014). Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: Base para el mejoramiento de combustibles. Una revisión. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(3), 37-60.
- [7] Shan, J.-H., Liu, X.-Q., Sun, L.-B. & Cui, R. (2008). Cu-Ce bimetal ion-exchanged Y zeolites for selective adsorption of thiophenic sulfur. *Energy Fuels*, 22 (6), 3955-3959. DOI: 10.1021/ef800296n.
- [8] Khan, N.A. & Jhung, S.H. (2012). Adsorptive removal of benzothiophene using porous copper-benzenetricarboxylate loaded with phosphotungstic acid. *Fuel Processing Technology*, 100 (7), 49-54. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.03.006.
- [9] Zhou, H.-C. J. & Kitagawa S. (2014). Metal-organic Frameworks (MOFs). *Royal Society of Chemistry*, 43, 5415-5418. DOI: 10.1039/c4cs90059f.
- [10] Zheng, S., Liu, B.S., Wang, W.S., Wang, F. & Zhang, Z.F. (2015). Mesoporous and Macroporous Alumina-Supported Nickel Adsorbents for Adsorptive Desulphurization of Commercial Diesel. *Adsorption Science & Technology*, 33 (4), 337-353. DOI: 10.1260/0263-6174.33.4.337.