

DESULFURACIÓN Y DENITROGENACIÓN ADSORTIVA UTILIZANDO MATERIALES ORGANOMETÁLICOS NANOESTRUCTURADOS

Ventura Hernandez Karla Irazú (1), Martinez Rosales J. Merced (2), Del Ángel Soto Julio (3)

¹ [Licenciatura en Química, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico:
[ki.venturahernandez@ugto.mx]

² [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, 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: [tjasoto@ugto.mx]

Resumen

Los MOF's son una clase de materiales cristalinos que por sus características tienen diferentes aplicaciones de interés, entre las que destacan ser buenos adsorbentes y catalizadores. Frente al problema de contaminación de azufre en combustibles, se busca una manera alternativa de poder eliminar estas impurezas, llevando a cabo métodos diferentes a los convencionales. Por ejemplo de Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrodenitrogenación (HDN), así como más económicos. En este trabajo, se utilizó el fumarato de cobre como material adsorbente, a este se le aplicaron diferentes técnicas para identificar sus características fisicoquímicas: fisisorción de nitrógeno (S_{BET}), difracción de Rayos-X (DRX). En la evaluación de este material como adsorbente de azufre, se utilizó una solución de heptano conteniendo la molécula modelo de dibenzotiofeno. En los experimentos realizados a diferentes tiempos y temperatura, poniendo en contacto el MOF con una solución equivalente a 450 ppm de azufre con agitación constante. Para cuantificar la cantidad de azufre en la muestra tratada se utilizó la técnica de Fluorescencia de Rayos-X (FRX). Los resultados mostraron una remoción de azufre de 30% y 27% a diferentes condiciones.

Abstract

MOF's are coming under crystalline materials due to their characteristics and different applications of interest, among which are good adsorbents and catalysts. It is facing the problem of sulfur contamination in fuels which is an alternative way of eliminating these impurities is being sought, carrying out methods different from the conventional ones, for example Hydrodesulfurization (HDS) and Hydrodenitrogenation (HDN), as well as more economical. In this work, copper fumarate was used as an adsorbent material, to which different techniques were applied to identify its physicochemical characteristics, such as nitrogen physisorption (S_{BET}), X-ray diffraction (XRD). In the evaluation of this material as a sulfur adsorbent, a heptane solution containing the dibenzothiophene model molecule was used. In the experiments carried out at different times and temperatures, contacting the MOF with a solution equivalent to 450 ppm of sulfur with constant agitation. To quantify the amount of sulfur in the treated sample, the X-ray fluorescence (FRX) technique was used. The results showed a sulfur removal of 30% and 27% at different conditions.

Palabras Clave

MOF, Desulfuración, Adsorbente, Denitrogenación, Fumarato de cobre

INTRODUCCIÓN

En un mundo tan cambiante, que exige una mayor demanda de energía, se busca la manera de optimizar las fuentes de energía. La principal fuente de energía conocida hasta ahora, han sido los combustibles fósiles, los cuales se extraen de la tierra y estos contienen impurezas que representan un problema de contaminación al planeta debido a los componentes que estos presentan. Los contaminantes más destacados son los que contienen compuestos de azufre y nitrógeno (NCCs y SCCs por sus siglas en inglés) [1]. Se encuentran de manera natural en el crudo de petróleo, formando aceites, una vez que se lleva a cabo la combustión del combustible, da lugar a la formación de SO_x y NO_x junto con CO₂, esto representa un riesgo aún mayor debido a que contamina no solo el aire, sino que también el agua [1]. Para la eliminación de estos contaminantes se ha estudiado un nuevo material llamado MOFs, (metal-organic frameworks) los cuales son una nueva especie de materiales cristalinos, estos se generan por la asociación de iones metálicos, los cuales son conectados por puentes con moléculas de naturaleza orgánica, poseen una estructura porosa, considerada microporosa ya que contienen poros inferiores a los 2nm, a veces, entre 2-50 nm [2]. Para la elaboración de los MOFs se necesita tener compuestos orgánicos los cuales proporcionan los ligandos y tener compuestos para los centros metálicos [3]. Los métodos más conocidos para la remoción de azufre en los combustibles fósiles son mediante la absorción del H₂S, en la cual se tiene como objetivo la transferencia de masa entre la sustancia que se desea purificar (normalmente gaseosa) y una fase líquida conocida como “absorbedor”. Otras consisten en el empleo de compuestos orgánicos, comúnmente usando aminas, combinando el grupo amino con CO₂ y el H₂S para formar sulfuro de amonio y obtener hidrógeno. El Hidrotreamiento (HDT) consiste en la adición de hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, con el fin de saturar los compuestos aromáticos o remover elementos como azufre, nitrógeno y metales pesados. Los procesos de HDT se pueden subdividir en hidrodesaromatización (HDA), hidrodeshidrogenación (HDN), hidrodeshidrogenación (HDM), hidrodeshidrogenación (HDO) e hidrodeshidrogenación (HDS) dependiendo de los compuestos a saturar o elementos a remover [4].

El objetivo de este trabajo es usar un nuevo material para la desulfuración y denitrificación, así también como ver la efectividad de estos MOFs como una vía alterna a los métodos ya conocidos aplicando diversos métodos analíticos para demostrar que tan efectivo resulta el empleo de MOFs.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos químicos de Sigma-Aldrich (Munich, Alemania) son los siguientes: heptano anhídrido, 99%; dibenzotiofeno 98%, fumarato de cobre (II) sintetizado en el laboratorio de materiales.

Para demostrar la capacidad adsorptiva del MOF se realizó una solución madre a 450 ppm de azufre contenido en la molécula de dibenzotiofeno, usando heptano como disolvente. Todo el material debe estar lavado y muy seco, debido a que no puede haber agua con el solvente. Se hicieron varias corridas a diferentes tiempos: 12, 24 y 72 horas. En un vial se pone una cantidad de MOF (fumarato de cobre) con la solución madre en agitación a 220 rpm a temperatura ambiente. Una vez terminada la agitación, la solución se separa por filtración.

Para la caracterización del Fumarato de cobre, se llevó a cabo un análisis de Difracción de Rayos-X en el equipo RIGAKU NEX CG, para la obtención de sus propiedades fisicoquímicas se realizó un análisis de fisorción en el equipo TriStar II PLUS. Así como para el análisis de adsorción se aplicó la técnica de Fluorescencia de Rayos-X en el equipo RIGAKU NEX CG.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el análisis de los resultados de adsorción se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X, como se muestra en la imagen 1.

Se puede apreciar que hay una efectividad de 30% en la remoción de azufre a las 72 horas, mientras que a las 24 horas no es posible lograr una remoción efectiva en comparación con el tiempo de 12 horas en la que se obtiene de un 20.5%.

En la imagen 2, se estudia el efecto de la temperatura para la desulfuración adsortiva con fumarato de cobre, usando un tiempo de contacto de 12 horas. Se puede observar que la remoción más efectiva se obtuvo a 70°C con un 27%, mientras que a temperatura ambiente fue de 20.5%. Estos resultados nos indican que incrementando la temperatura se aumenta el porcentaje de remoción de azufre contenido en la molécula modelo de dibenzotiofeno para un tiempo de contacto de 12 horas.

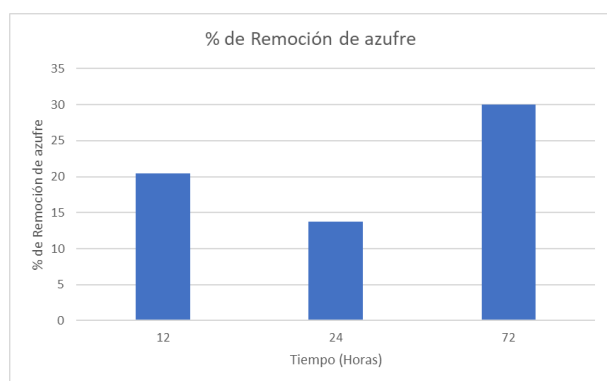


IMAGEN 1: Porcentaje de remoción de azufre en función del tiempo a temperatura ambiente.

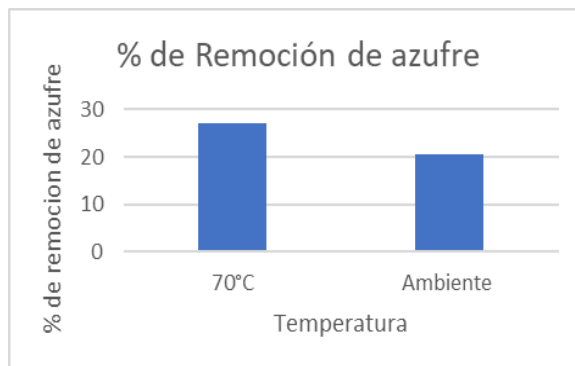


IMAGEN 2: Porcentaje de remoción de azufre en función de la temperatura, con un tiempo de 12 horas.

En el patrón mostrado en la Imagen 3, se aprecia de manera gráfica la estructura cristalina del fumarato de cobre, obtenidas por Difracción de Rayos-X (en polvos).

El área superficial correspondiente para el fumarato de cobre es de 11 m²/g, con un volumen de poro de 0.1 cm³/g y un diámetro de poro de 5nm, lo cual nos indica que el fumarato de cobre se clasifica como material mesoporoso. Según la forma de la isoterma correspondiente a la imagen 4 es tipo III con lazo de histéresis tipo H3, esto indica que la interacción entre la capa adsorbida y el adsorbato es muy fuerte.

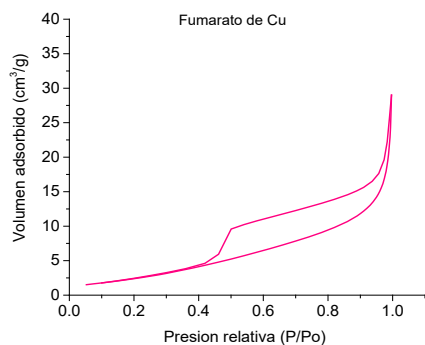


IMAGEN 3: Patrón de DRX del fumarato de Cobre.

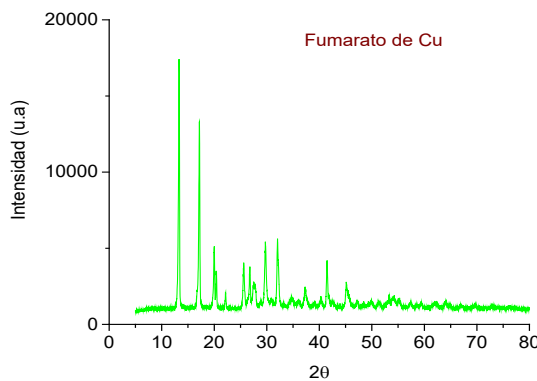


IMAGEN 4: Isotherma de adsorción-desorción del fumarato de cobre.

CONCLUSIONES

Como se observó en la imagen 1 hay una remoción de azufre del 30% a 72 horas a temperatura ambiente mientras que en la imagen 2 existe una remoción del 27% a 12 horas a una temperatura de 70°C, lo que significa que con un aumento en la temperatura se puede reducir el tiempo de contacto aumentando de igual manera el porcentaje de remoción. Por lo tanto, lo anterior se traduce que es factible aplicar un método más “amigable” que no requiere de condiciones específicas ni de materiales altamente tóxicos. Con los análisis realizados por Fluorescencia de Rayos-X se puede comprobar que el fumarato de cobre es un buen adsorbente, debido a que el porcentaje de azufre encontrado es bajo en comparación con la concentración inicial que se tenía.

AGRADECIMIENTOS

Quiero Agradecer al Dr. Merced Martínez Rosales por darme la oportunidad de trabajar con él, al Dr. Julio del Ángel Soto quien me apoyo con el trabajo experimental y teórico, al laboratorio de investigación y caracterización de minerales y materiales, a la Universidad de Guanajuato por el hecho de abrir un programa enfocado a la investigación para jóvenes estudiantes en los diferentes programas educativos de esta institución.

REFERENCIAS

- [1] Imteaz Ahmed, Sung Hwa Jhung. (2016). Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks. *Journal of Hazardous Materials*. 301 (2016) 259–276.
- [2] Daoping Cai, Bin Liu, Dandan Wang, Lingling Wang, Yuan Liu, Baihua Qu, Xiaochuan Duan, Qihong Li and Taihong Wang. (2016). Rational synthesis of metal–organic framework composites, hollow structures and their derived porous mixed metal oxide hollow structures. *Journal of Materials Chemistry A*. 10.1039/c5ta07085f.
- [3] Felipe Gándara. (2012). Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. *Anales Química*. 108(3).
- [4] Aida L. Barbosa , Andrés F. Vega¹ , Eduardo de Rio Amador. (2014). HYDRODESULFURIZATION OF CRUDE OIL: BASIS FOR IMPROVING FUEL. A REVIEW. *Avances en Ciencias e Ingenierías*. 0718-8706.