



Vol. 26, No 1, 2
Enero - Junio 2018

CIENTIFICA



An International Refereed Scientific Journal
of the Facultad Experimental de Ciencias
at the Universidad del Zulia

Esta publicación científica en
formato digital es continuidad
de la revista impresa

Depósito Legal: pp 199302ZU47

ISSN: 1315-2076

CIENCIA 26 (1,2), 42 - 47, 2018
Maracaibo, Venezuela

Capacidad de remoción de H₂S de óxidos de níquel y cobre soportados sobre sílice mesoporosa (Remoción de H₂S sobre óxidos metálicos soportados)

Sinahi Morillo¹, Roselin Briceño¹, Santiago Valbuena¹, Roger Solano², Gema González³, Alexander Moronta¹, Douglas Rodríguez y Eduardo González^{1}.*

1 Instituto de Superficies y Catálisis "Prof. Eduardo Choren" (INSUC), Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo 4003, Venezuela.

2 Grupo Catalizadores y Adsorbentes, Universidad de Antioquia, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia.

3 Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, IVIC. Carretera Panamericana, Km. 11. Altos de Pipe. Caracas, Venezuela.

Recibido:12-04-18 Aceptado:25-05-18

Resumen

Se sintetizó una sílice mesoporosa (MSU-1) y luego se impregnó con diferentes contenidos de Cu o Ni mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Se evaluó el desempeño de los materiales preparados para la remoción de H₂S a temperatura ambiente. La caracterización de los materiales se realizó mediante fluorescencia de rayos X (XRF), reducción a temperatura programada (TPR), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y adsorción física de nitrógeno. Los valores de área superficial y volumen de poro decrecieron con el aumento de la carga de cobre, mientras que la deposición de óxido de níquel no afectó significativamente las propiedades texturales. Los difractogramas de rayos X mostraron las señales típicas de la formación de CuO y NiO, poco dispersas por la intensidad de las señales, y con tamaños entre 1 y 2 μm según lo observado por SEM. Los perfiles de reducción de las muestras sintetizadas presentaron un comportamiento similar, observándose una reducción en varias etapas. Las muestras con cobre presentaron máximos alrededor de 230, 265 y 350°C, mientras que los sólidos con níquel presentaron temperaturas de reducción de 330, 360 y 515 °C. Las curvas de ruptura de H₂S mostraron que la capacidad de remoción aumentó con el contenido metálico. Los sólidos impregnados con cobre mostraron una capacidad de remoción de H₂S entre 7,3 y 22,5 mg/g, mayor a la observada en los sólidos sintetizados con níquel, la cual estuvo comprendida entre 3,4 y 7,4 mg/g.

Palabras Claves: curvas de ruptura, material MSU-1, capacidad de remoción de H₂S, sólidos mesoporosos.

H₂S removal capacity of supported nickel and copper oxides on mesoporous silica
(H₂S removal over supported metallic oxides)

Abstract

A mesoporous silica (MSU-1) was synthesized and then impregnated with different Cu or Ni contents by the incipient wetness impregnation method. The performance of the materials prepared for H₂S removal at room temperature was evaluated. The materials were characterized by X-ray fluorescence (XRF), temperature programmed reduction (TPR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen physical adsorption. The surface area and pore volume values decreased with increasing copper loading, while nickel oxide deposition did not significantly affect the textural properties. X-ray diffractograms showed the typical signals of CuO and NiO formation, poorly dispersed by the intensity of the signals, and with sizes between 1 and 2 μm as observed by SEM. The reduction profiles of the synthesized samples showed a similar

* Autor para la correspondencia: egonzalez@fing.luz.edu.ve

behavior, with a reduction observed in several stages. Copper samples showed peaks at around 230, 265 and 350°C, while nickel solids showed reduction temperatures at 330, 360 and 515°C. The rupture curves of H₂S showed that the removal capacity increased with the metal content. Copper-impregnated solids showed a H₂S removal capacity between 7.3 and 22.5 mg/g, higher than that observed in nickel-synthesized solids, which was between 3.4 and 7.4 mg/g.

Keywords: breakthrough curves, H₂S removal capacity, mesoporous solids, MSU-1 material.

Introducción

Las plantas de petróleo y gas deben tratar el sulfuro de hidrógeno, gas denso y altamente tóxico, generado en sus procesos operacionales para cumplir con las regulaciones ambientales, y así evitar daños a la salud, al medioambiente, el envenenamiento de los catalizadores de refinación, y daños a las instalaciones por corrosión (1,2). El H₂S es generado en mayor proporción en las plantas de hidrodesulfuración de naftas, y además, está presente en el gas natural. Comúnmente es removido por absorción con aminas, como la etanolamina y la dietalnoalmina en fase líquida (2). Las corrientes enriquecidas en sulfuro de hidrógeno son sometidas a un proceso de recuperación de azufre conocido como proceso Claus, el cual consiste en hacer reaccionar el H₂S con SO₂ para obtener azufre elemental, que luego se destina a la producción de ácido sulfúrico y fertilizantes (3). La remoción del sulfuro de hidrógeno ha sido estudiada en procesos que involucran la reacción del sulfuro de hidrógeno con óxidos metálicos (4-9), adsorción en zeolitas (10), líquidos iónicos (11), y tratamientos microbiológicos (2). Para el caso de los óxidos soportados, dado que la remoción involucra una reacción superficial, es importante lograr incrementar la superficie activa, así como el tamaño y número de las partículas que son capaces de reaccionar con el sulfuro de hidrógeno presente en la corriente de alimentación. Esto último puede ser logrado mediante el uso de sólidos porosos de elevada área superficial y con tamaños de poro grande, que sirvan de soporte a dichos óxidos, y que sus propiedades texturales eviten el taponamiento que causa la deposición de la fase activa (12). Los materiales mesoporosos tipo MSU-1 (13) poseen dichas propiedades texturales, haciéndolos potencialmente útiles como soportes de metales u óxidos de baja área superficial específica, permitiendo incrementar la accesibilidad del reactante con los centros activos para la reacción o adsorción. En este trabajo, se evalúa la capacidad de remoción de H₂S de óxidos de níquel y cobre soportados sobre un material mesoporoso tipo MSU-1, bajo conceptos de química suave, como una forma viable y razonable en la obtención y diseño de nuevos adsorbentes de sulfuro de hidrógeno.

Materiales y métodos

Síntesis del soporte

El material mesoporoso fue preparado a partir de un surfactante no iónico Brij C-10 y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio usando un procedimiento similar al descrito por Bagshaw y col. (13) para el material MSU-1. Se disolvieron en 510 mL de agua de-ionizada 46,1 g de Brij C-10 a temperatura ambiente y se sometió a agitación durante 3 h. Luego se agregaron 100 mL de TEOS y se dejó en agitación por 24 h. Posteriormente, se dejó reposar la solución durante 48 h hasta su gelificación. Finalmente, el gel obtenido fue secado en la estufa a 75 °C por 24 h y calcinado a 550 °C por 15 h usando una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

Impregnación con Ni y Cu:

Este material luego fue impregnado con una solución acuosa de nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂) o nitrato de níquel (Ni(NO₃)) a humedad incipiente, secados a 120°C durante 18 h y calcinados a 450°C por 4 h a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los contenidos nominales de cobre fueron de 2, 5, 8 y 12 % p/p y 2, 7, 12, 16 % p/p para el Níquel. La nomenclatura usada fue xNiMSU y xCuMSU, donde x representa la carga metálica.

Caracterización de los sólidos mesoporosos:

La composición química de los sólidos preparados se estudió mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, usando un espectrómetro Shimadzu EDX-700 HS con una fuente de rayos X de rodio. El perfil de reducción se obtuvo mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR), como gas de reducción se usó una mezcla de 5 % v/v de hidrógeno en argón, para ello 50 mg de muestra fueron inicialmente secados por 1 h a 120 °C bajo una corriente de nitrógeno de 30 mL/min, luego se hizo pasar un flujo de 30 mL/min del gas de reducción por el reactor y se incrementó la temperatura a una velocidad de 10 °C/min. Las variaciones de la concentración de hidrógeno en la corriente de salida fueron detectadas continuamente por un TCD con filamentos de

tungsteno-oro. Para determinar las propiedades texturales se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2010. El área superficial aparente de las muestras se determinó usando el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), la distribución de tamaño de poro fue calculada mediante la adsorción de nitrógeno usando el método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Las microfotografías de electrones retrodispersados fueron obtenidas a 2000 y 16000X de magnificación, usando un microscopio electrónico de barrido INSPECT FEG, modelo F50. El instrumento utiliza un cañón de electrones por emisión de campo que alcanza 30.000 V. Las muestras fueron analizadas en vacío (130 Pa) y 20 kV. La evaluación de la estructura se llevó a cabo en un difractor PANalytical Empyrean. Los análisis fueron realizados empleando una radiación Cu K α a 45 kV y 40 mA bajo una velocidad de barrido correspondiente a 2,4 θ /min con un tamaño de paso de 0,026°, un tiempo por paso de 0,5 s en el rango de 2 - 50° de 2 θ .

Capacidad de remoción de H₂S:

Se realizaron experimentos dinámicos a temperatura ambiente para evaluar la capacidad de remoción. En un reactor de vidrio tipo U de 4 mm de diámetro interno se colocaron 200 mg de muestra. Posteriormente se hizo pasar un caudal de 5 mL/min de una mezcla de 5 % v/v H₂S en metano por el reactor a temperatura ambiente. Los gases de salida fueron diluidos 100X con aire antes de pasar por un sensor de H₂S InterScan LD-17. Los ensayos fueron detenidos cuando la concentración a la salida alcanzó los 100 ppm. La capacidad de remoción, expresada en mg de H₂S por g de material (X/M), fue estimada por ecuación 1:

$$\frac{X}{M} = \left(\frac{Q \cdot MW}{W \cdot VM} \right) \cdot \left(C_0 \cdot t_s - \int_0^{t_s} C \cdot dt \right) \quad [1]$$

Donde Q es el caudal (m³ s⁻¹), MW es el peso molecular del H₂S (34,06 g mol⁻¹), W es la masa del sólido (g), VM es el volumen molar (22,4 cm³ mmol⁻¹), C₀ es la concentración de alimentación de H₂S (ppm), C(t), es la concentración al tiempo t y t_S es el tiempo de saturación a 10000 ppm de H₂S.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestra la composición química, área superficial y el volumen total de poro de los sólidos preparados con diferentes contenidos de cobre o níquel. Se aprecia una disminución del área superficial y volumen de poro con el aumento de la carga de Cu, atribuido a la formación de partículas metálicas que bloquean los poros, mientras que la incorporación de níquel no afectó apreciablemente las propiedades texturales. Los resultados del análisis estructural por difracción de rayos X, mostrados en la Figura 1, se notó para ambas series de materiales que las partículas tendieron a aumentar su tamaño al incrementar la carga metálica. Los materiales con cobre presentaron señales a 35 y 39°, correspondientes a los planos cristalográficos (-1 1 1) y (1 1 1) del CuO con una estructura monoclinica (6), mientras que la muestras con Ni, presentaron señales a 37 y 43°, correspondientes a los planos cristalográficos (1 1 1) y (2 0 0) de la fase de NiO con estructura cúbica, consistente a lo observado por Rynkowski y col. (14).

Tabla 1. Contenido metálico y propiedades texturales de los materiales preparados.

Muestras	Ni (% p/p)	Cu (% p/p)	S _{Bet} (m ² /g)	V _{tBJH} (cm ³ /g)
2CuMSU	-	1,8	336	0,65
5CuMSU	-	4,5	312	0,60
8CuMSU	-	7,8	307	0,62
12CuMSU	-	12,1	288	0,54
2NiMSU	2,4	-	279	0,59
7NiMSU	7,1	-	270	0,60
12NiMSU	11,5	-	288	0,58
16NiMSU	15,5	-	255	0,60

SBET: área superficial específica por el método BET, V_t: Volumen total de poro por el método de BJH.

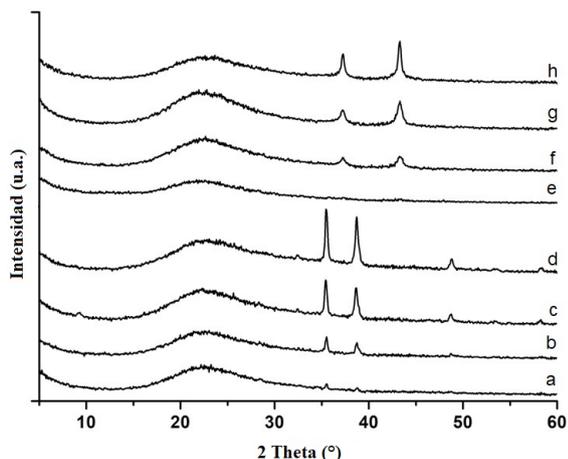


Figura 1. Difractogramas de rayos X de los materiales: a) 2CuMSU, b) 5CuMSU, c) 8CuMSU, d) 12CuMSU, e) 2NiMSU, f) 7NiMSU, g) 12NiMSU y h) 16NiMSU.

Las micrografías de los sólidos con cargas de 12 % p/p de Cu y Ni son mostradas en la Figura 2. Las imágenes revelan la formación de partículas de gran tamaño, relativamente dispersas sobre la superficie del soporte la MSU-1 con tamaños entre 1 y 2 μm para ambos materiales. La reducibilidad de dichas partículas se muestra en las Figuras 3 y 4.

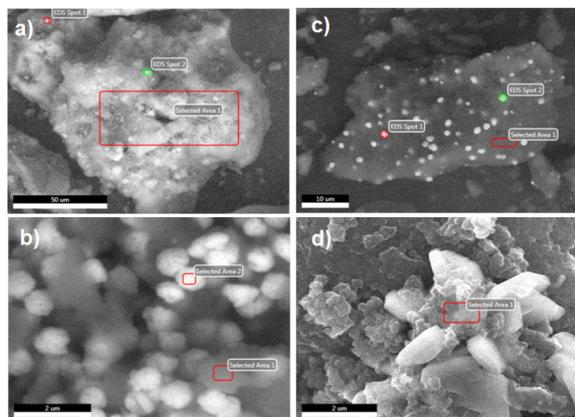


Figura 2. Micrografías tomadas por SEM. Las imágenes a y b corresponden al material 12CuMSU. Las imágenes c y d al corresponden al material 12NiMSU.

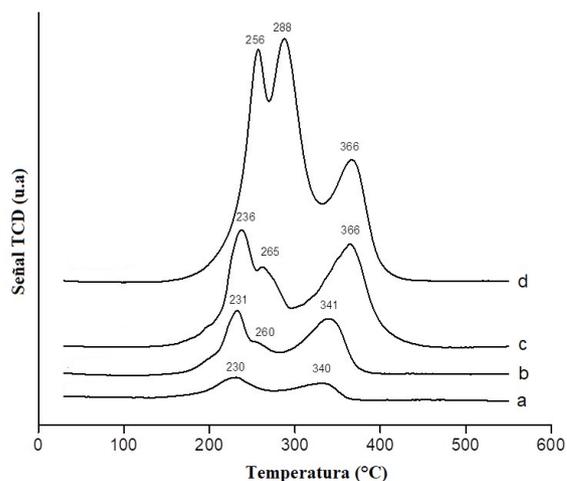


Figura 3. Perfiles de reducción del material MSU impregnado con distintas cargas de cobre: a) 2 % b) 5 %, c) 8 % y d) 12 %.

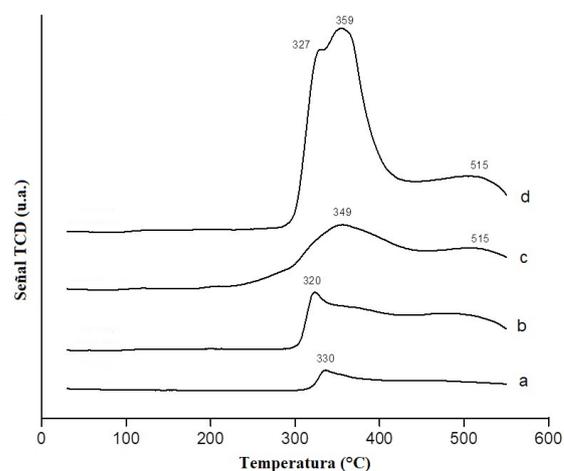


Figura 4. Perfiles de reducción del material MSU impregnado distintas cargas de níquel: a) 2 % b) 7 %, c) 12 % y d) 16 %.

El perfil de reducción de los sólidos preparados con diferentes cargas de cobre presenta tres picos bien definidos. El máximo alrededor de 230 - 260 $^{\circ}\text{C}$ es atribuido a la reducción de especies de CuO a Cu_2O , la señal a temperaturas entre 270 - 290 $^{\circ}\text{C}$ puede ser atribuida a la reducción de aglomerados de CuO , o bien, a partículas de CuO que interactúan más fuertemente con el soporte. La señal entre 341 - 366 $^{\circ}\text{C}$ correspondería a la reducción parcial de Cu_2O a cobre metálico, la cual ocurre según Kim y col. (15) a temperaturas no inferiores a 300 $^{\circ}\text{C}$. En general, los perfiles de reducción demuestran que las especies de cobre son reducidas a Cu casi totalmente a una temperatura cercana a los 380 $^{\circ}\text{C}$ para todas las muestras soportadas. Respecto a las muestras

con níquel (Figura 3), el perfil de reducción del NiO muestra una señal de reducción con un máximo alrededor de los 330°C para la muestra con menor carga. Al incrementar la carga metálica se observa el ensanchamiento de la señal a 330°C y la aparición de nuevos máximos a 350 y 515 °C. Basado en el trabajo de Miles y col. (16), la reducción del níquel no soportado ocurre alrededor de los 400°C, por lo que se puede asignar las señales de reducción a bajas temperaturas a especies Ni (II) en forma de aglomerados de NiO que se reducen a níquel metálico, mientras que la señal a 515°C es asignada a especies de Ni (II) que interactúan con el soporte.

La Figura 5 y 6 muestra las curvas de ruptura de H₂S de los sólidos preparados con diferentes contenidos de cobre o níquel. La forma de las curvas sugiere un mecanismo de remoción similar en todos los sólidos, ya que no se observan cambios de pendiente, es decir, la velocidad de reacción es casi constante, alcanzando la concentración de ruptura de H₂S de manera lineal.

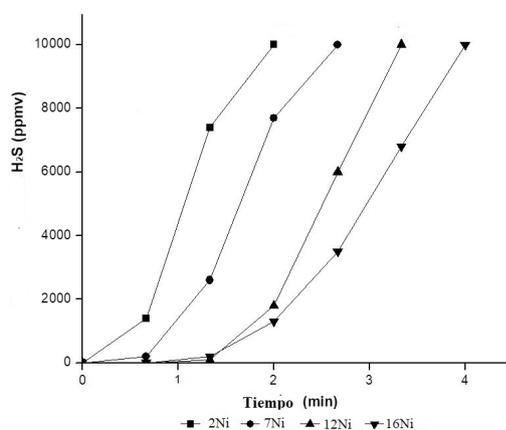


Figura 5. Curvas de ruptura de H₂S los materiales impregnados con NiO.

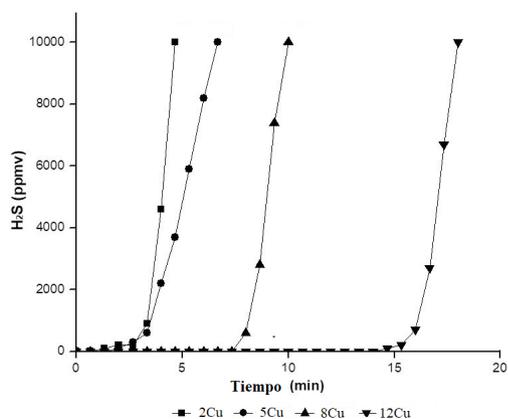


Figura 6. Curvas de ruptura de H₂S los materiales impregnados con CuO.

La remoción de H₂S depende del número de partículas en superficie o área metálica expuesta, más que del área superficial específica del sólido. A medida que se incrementa la carga metálica, aumenta la capacidad de remoción, a pesar de que disminuye el área superficial como consecuencia del aumento del tamaño de las partículas metálicas y bloqueo parcial de los poros, siendo solamente los sitios activos que se encuentran en la superficie los que interactúan con el sulfuro de hidrógeno. Los materiales con CuO mostraron capacidades de adsorción entre 7 y 22 mg/g, siendo mucho más altas que las observadas para las muestras con NiO (ver Tabla 2), donde la mayor capacidad de remoción fue de 7 mg/g para un contenido de Ni de 16 % p/p, la cual fue la misma capacidad encontrada para la muestra con 2% p/p de Cu. Los valores de metal activo, muestran una mayor disponibilidad superficial de átomos activos para las muestras con CuO, respecto a las de NiO, debido a una mayor dispersión de las especies, adicionalmente, dicho comportamiento es posible que también esté influenciado por la habilidad del cobre para activar el enlace S-H (6). A la menor carga, casi todo el cobre (95 %) reaccionó con el H₂S, mientras que un 30 % del níquel estuvo expuesto al H₂S. Al aumentar la carga metálica, el porcentaje decreció hasta valores de 43 y 10 % para las muestras con Cu y Ni, respectivamente. Dado que se favorece el crecimiento de partículas de mayor tamaño al aumentar el contenido metálico, los resultados indican la disminución de la superficie metálica, donde la capacidad de remoción aumenta solo por el mayor número de partículas presentes en la superficie del soporte.

Tabla 2. Valores de capacidad de remoción de H₂S a temperatura ambiente y porcentaje de metal activo.

Muestras	X/M mg/g	% Metal Activo *	Muestras	X/M mg/g	% Metal Activo *
2CuMSU	7,3	94,6	2NiMSU	3,5	31,9
5CuMSU	10,7	55,4	7NiMSU	4,3	13,3
8CuMSU	15,2	45,4	12NiMSU	5,9	11,2
12CuMSU	22,5	43,4	16NiMSU	7,4	10,5

$$\% M_{\text{activo}} = \left(\frac{\text{mol de S/g}}{\text{mol de Ni o Cu/g}} \right) \cdot 100;$$

Estequiometría S:M de 1:1.

Comparando los valores de capacidad encontrados en este trabajo con sólidos similares reportados en la literatura, se puede inferir que los materiales con óxido de cobre mostraron un desempeño similar al reportado por Montes y col. (6) para el mismo material, 10CuMSU (10,9 mg/g),

inferior al reportado por Nguyen-Thanh y Bandosz (17) para el cobre soportado sobre una arcilla pilareada con aluminio, AlCuM (48,6 mg/g) con un contenido de Cu de 8 % p/p, y superior al cobre soportado sobre una saponita sintética pilareada con óxido de magnesio, 8CuTS3M (2,9 mg/g) reportado por Carruyo y col (18). Esto sugiere, que el método de incorporación de los óxidos y la interacción con el soporte también deben ser considerados para incrementar la dispersión de las partículas y mejorar su capacidad de remoción.

Conclusiones

Se obtuvieron materiales mesoporosos impregnados con níquel y cobre con excelentes propiedades texturales. La deposición superficial de los óxidos de cobre por el método empleado afecta apreciablemente las propiedades texturales del material MSU-1, sin embargo, la deposición de Ni no mostró dicho comportamiento. Los análisis XRD y TPR indicaron la formación de óxidos de Cu(II) y Ni(II) fundamentalmente. Las muestras de níquel soportado poseen una capacidad de remoción significativamente menor a las observadas para las muestras con Cu, debido a la menor dispersión del óxido de níquel. La capacidad de remoción de los metales soportados sobre materiales porosos depende del número de partículas (dispersión) y del tamaño de las mismas, más que del área superficial del soporte, el cual es fundamental para conseguir una elevada dispersión y reducción del tamaño de las mismas, es decir, la mayor superficie metálica expuesta para la reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Técnico, Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES-LUZ) por el financiamiento otorgado a la presente investigación mediante el Proyecto CC-191-17.

Referencias bibliográficas

- NASSAR I., EL-DIN M., MORSI R., EL-AZEIM A., HASHEM A. **Renew Sust Energ Rev** 65 (1):101-112. 2016.
- JENSEN A., WEBB C. **Enzyme Microb Technol** 17(1):1-10. 1995.
- GUPTA A., IBRAHIM S., SHOABI A. **Progress Energ Comb Sci** 54(1):65-92. 2016.
- WANG J, YANG C., ZHAO Y., FAN H., WANG Z., SHANGGUAN J., MI J. **Ind Eng Chem Res** 57(44):12621-12629. 2017.
- ZHAO Y., ZHANG Z., YANG C., FAN H., WANG J., TIAN Z. ZHANG H. **Ind Eng Chem Res** 57(45): 15366-15374. 2018.
- MONTES D., TOCUYO E., GONZÁLEZ E., RODRÍGUEZ D., SOLANO R., ATENCIO R., RAMOS M., MORONTA A. **Microporous Mesoporous Mater** 168 (1): 111-120. 2013.
- HUANG G., HE E., WANG Z., FAN H., SHANGGUAN J., CROISSET E, CHEN Z. **Ind Eng Chem Res** 54 (34): 8469-8478. 2015.
- PORTELA R., RUBIO-MARCOS F., LERET P., FERNÁNDEZ J., BAÑARES M., ÁVILA P. **J Mater Chem A** 3 (1):1306-1316. 2015.
- REZAEI S, TAVANA A., SAWADA J., WU L., JUNAID A., KUZNICKI S. **Ind Eng Chem Res** 51 (38): 12430-12434. 2012.
- OZEKMEKCI M., SALKIC S., FELLAH M. **Fuel Processing Technol** 139 (1):49-60. 2015.
- HUANG K., ZHANG X., ZHOU L., TAO D., FAN J. **Chem Eng Sci** 173 (14): 253-263. 2017.
- TRONG D., DESPLANTIER-GISCARD D., DANUMAH C., KALIAGUINE S. **Appl Catal A** 222 (2): 299-357. 2001.
- BAGSHAW S., PROUZET E., PINNAVAIAT. **Science** 269 (5228): 1242-1244. 1995.
- RYNKOWSKI J., PARYJCZAK T., LENIK M. **Appl Catal A** 106(1) 73-82. 1993.
- KIM J. RODRIGUEZ J., HANSON J., FRENKEL A., LEE P. **J Am Chem Soc** 125 (35): 10684-10692. 2003
- MILE B., STIRLING D., ZAMMIT M., LOVELL A., WEBB M. **J Catal** 114 (2): 217-229. 1988.
- NGUYEN-THANH D., BANDOSZ T. **J Phys Chem B** 107(1): 5812-5817. 2003.
- CARRUYO G., GONZÁLEZ E., RAMOS M., ATENCIO R., BANDOSZ T., SEREDYCH M., MORONTA A. **Rev Téc Ing Univ Zulia** 35 (2): 1-9. 2012.



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

CIENCIA

Vol.26 N°1, 2

Esta revista fue editada en formato digital y publicada en junio de 2018, por el Fondo Editorial Serbiluz, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve