

Sorción de H₂S sobre materiales híbridos basados en redes zeolíticas de imidazolato tipo ZIF-8

H₂S sorption on hybrid materials based on ZIF-8 imidazolate zeolitic frameworks

XACVIER GALINDO ^{1,*}, RICARDO HARNER ¹, BLAS DELGADO ², GUSTAVO GIL ²,
YSIAN SÁNCHEZ ¹

¹ Pericia de contaminación atmosférica y tecnologías de control de emisión / Gerencia de Ambiente / PDVSA, Intevep, Los Teques, Venezuela

* Galindox@pdvsa.com

² Gerencia de Soporte Tecnológico Química Analítica / PDVSA, Intevep, Los Teques, Venezuela

RESUMEN

Muchos procesos relacionados con la industria petrolera generan co-productos gaseosos que contienen H₂S, formando mezclas con otros gases tales como CO₂. Una de las formas más comunes para remover estos gases ácidos es su sorción sobre un soporte poroso funcionalizado de manera apropiada. Actualmente, las redes zeolíticas de imidazolato (ZIFs), una subclase de red metal-orgánica (MOF), han surgido como un nuevo tipo de material poroso cristalino de gran área superficial, estabilidad química y térmica. El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la eficiencia de sorción de H₂S sobre redes zeolíticas de imidazolato tipo ZIF-8 mediante ensayos de inyección por carga, además de realizar la caracterización tanto del material original como el expuesto a H₂S por espectroscopía infrarroja (FT-IR, por sus siglas en inglés), Difracción de rayos X (DRX) y análisis textural por BET. El ZIF-8 demostró tener capacidades de sorción relativa de H₂S referidas a la capacidad de captura de la hematita, en el orden de 2,48, las cuales son mayores que aquellas exhibidas por fases minerales como el olivino (0,31) a expensas de la pérdida de la estructura molecular del mismo bajo las condiciones de ensayo estudiadas.

Palabras clave: Material híbrido, red zeolítica de imidazolato, sorción de H₂S, ZIF-8.

ABSTRACT

Many processes related to the oil industry produce gas co-products containing H₂S or a mixture with other gases such as CO₂. One of the most common ways to remove these acid gases is adsorption on porous supports with suitable functionalization. Nowadays, imidazolate zeolitic frameworks (ZIFs), a subclass of metal-organic network (MOF) have emerged as a new type of porous crystalline material of large surface area and high chemical and thermal stability. The aim of the present work is to evaluate the H₂S sorption efficiency on imidazolate zeolitic framework, specifically ZIF-8 by batch tests. Also, it was carried out a characterization of original as spent material by infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and textural analysis by BET. The ZIF-8 showed a H₂S relative sorption regarding hematite H₂S uptake of 2.48, which are greater than those measured for other minerals such as olivine (0,31), at the expense of ZIF-8 molecular structure loss under test conditions studied.

Keywords: H₂S sorption, hybrid material, imidazolate zeolitic framework, ZIF-8.

INTRODUCCION

Los crudos pesados de la Faja Petrolífera del Orinoco en Venezuela, las arenas asfálticas, los esquistos bituminosos y el carbón para la licuefacción y la gasificación generalmente contienen importantes niveles de sulfuro de hidrogeno (H₂S) (a menudo entre 2

y 5% en peso de azufre) [1]. Adicionalmente a las necesidades crecientes de energía, las estrictas regulaciones ambientales nacionales e internacionales en el contexto de la contaminación del aire apuntan a una reducción de la concentración de H_2S en las corrientes gaseosas. El H_2S es un compuesto de elevada toxicidad que al ser liberado a la atmósfera, puede transformarse a dióxido de azufre (SO_2), posteriormente a trióxido de azufre (SO_3) y finalmente a ácido sulfúrico (H_2SO_4) en presencia de humedad de la atmósfera, ocasionando problemas de lluvia ácida en el ambiente [2].

Una las formas mas comunes para hacer frente a este problema es la sorción de H_2S sobre sólidos porosos eficientes y rentables. Entre ellos, destacan el carbón activado funcionalizado (utilizado también en el tratamiento de agua) [3], óxidos metálicos y zeolitas. Una adecuada combinación de química superficial y porosidad así como la presencia de material inorgánico son a menudo factores claves que mejoran la retención de sulfuro de hidrógeno. Durante la última década, el área de sorción de gases ha visto el rápido desarrollo de una nueva clase de sorbentes denominados redes metal-orgánicas (metal organic framework, MOF o polímeros de coordinación). Estos materiales altamente porosos exhiben una estructura cristalina que resulta de la coordinación entre ligantes orgánicos e iones metálicos [4].

Las redes zeolíticas de imidazolato (zeolitic imidazolate framework, ZIFs), una subclase de red metal-orgánica (MOF, metal-organic framework), han surgido como un nuevo tipo de material poroso cristalino que combina propiedades altamente deseables tanto de las zeolitas como de los MOFs, tales como cristalinidad, microporosidad, alta área superficial y gran estabilidad química y térmica ($> 673K$) [5]. En los ZIFs, los átomos metálicos tales como Zn y Co se unen a través de los átomos de nitrógeno pirrólico y piridínico del imidazolato ditópico (Im) para formar redes neutras y proporcionar poros nanométricos dimensionables formados por clusters tetraédricos de ZnN_4 y CoN_4 dispuestos en anillos de 4, 6, 8, y 12 miembros. La estructura de los ZIFs se asemeja estrechamente a la red de las zeolitas, es decir, los puentes T-O-T (T= Si, Al, P) en zeolitas son reemplazados por puentes M-Im-M (M = Zn, Co), teniendo coincidentemente, ángulos de enlace en ambas estructuras de 145° (Figura 1). Las unidades M-Im-M en los ZIFs son más largas que las unidades Si-O-Si (o Si-O-Al) en las zeolitas. Por tanto, las cavidades de los materiales ZIF son generalmente mucho más grandes que aquellos de las zeolitas correspondientes. En consecuencia, el volumen de poro es también mucho más grande. Similar a las zeolitas, las redes ZIFs contienen poros y canales regulares que permiten el acceso de moléculas huésped, diferenciando especies a nivel molecular. Una de las ventajas que poseen los ZIFs sobre las zeolitas es que su entramado híbrido estructural es más flexible, lo que permite el diseño racional de propiedades superficiales [6].

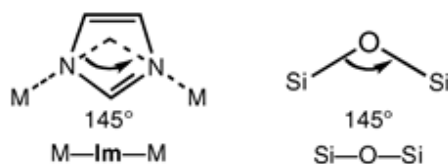


Figura 1. Comparación de ángulo de enlace de los ZIFs con aquél presente en las zeolitas.

Fuente: Phan et al., 2010 [7].

En la familia de los ZIFs, el ZIF-8 [$Zn(MeIm)_2$, MeIm = 2-metilimidazolato], es uno de los compuestos prototipo más estudiados debido a sus potenciales aplicaciones en almacenamiento de gases (CO_2 , H_2 , y acetileno), catálisis y separación de gases [8]. El ZIF-8

tiene grandes poros de 11,6 Å los cuales son accesibles a través de pequeñas aberturas de 3,4 Å, con un grupo espacial cúbico (I4/3m). El ZIF-8 posee una estructura tipo sodalita (SOD) con tamaños de poro aproximadamente dos veces más grandes que aquellos de las zeolitas SOD [9]. Debido a su estructura de red abierta altamente porosa, posee un gran volumen de poro accesible con aristas y caras de ligantes orgánicos totalmente expuestas, aberturas de poro en el intervalo del diámetro cinético de varias moléculas gaseosas, por lo que el ZIF-8 es muy atractivo para aplicaciones de separación de gases.

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la eficiencia de sorción de H₂S sobre redes zeolíticas de imidazolato tipo ZIF-8, a presiones de 207, 414 y 827 KPa (30, 60 y 120 psi) y temperatura ambiente, además de realizar una caracterización tanto del material original como aquel expuesto a H₂S mediante espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X de polvo y análisis textural por BET.

PARTE EXPERIMENTAL

El ZIF-8 empleado para los estudios de sorción de H₂S fue proporcionado por Sigma-Aldrich con una pureza del 99% bajo el nombre del Basolite Z1200. La caracterización por espectroscopia infrarroja (FT-IR) se realizó en un equipo Thermo, modelo Nicolet 6700, en un intervalo de número de onda de: 400-4000 cm⁻¹, con 32 barridos espectrales y resolución de 4 cm⁻¹; esto con el fin de determinar la presencia de grupos funcionales sulfurados y verificar la existencia de grupos nitrogenados de imidazol en la estructura del polímero de coordinación gastado.

La caracterización por difracción de Rayos X se llevó a cabo utilizando un Difractómetro de rayos X marca PANalytical modelo X'Pert PRO con las siguientes condiciones de operación: ánodo de Cu ($\lambda=1,5406$ Å) operado a 45 kV - 40 mA, tamaño de paso 0,05°; tiempo por paso 60 s en un rango de 5°-70° en 2 Theta. Se utilizó la base de datos cristalográficos PDF+4 2014 de la ICDD para identificar las fases cristalinas presentes.

Para las mediciones de área superficial Brunauer- Emmett-Teller (BET) se registraron las correspondientes isotermas de adsorción-desorción usando N₂ a 77 K y volumen constante, utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020. Antes de las mediciones, las muestras fueron desgasificadas a 373 K bajo flujo de N₂ durante 2 horas en un intervalo de presión entre 10⁻⁴ y 10⁻³ Pa (10⁻⁶ a 10⁻⁵ Torr). Los valores de tamaño y volumen de poro así como el área superficial fueron calculados usando el método BET a partir de las isotermas de adsorción para presiones relativas (p/p₀) entre 0,0001 a 0,99.

Los ensayos de capacidad de sorción de H₂S del ZIF-8 se realizaron en un reactor cilíndrico tipo batch de acero inoxidable de 100 mL de capacidad, que puede soportar presiones de hasta 20.600 KPa (3000 psig) y una temperatura máxima de 623 K (350°C). Los ensayos de captura se realizaron a diferentes presiones totales de H₂S (207, 414 y 827 KPa) y temperaturas (298 y 353 K).

RESULTADOS y DISCUSION

Las Figuras 2a, 2b muestran los espectros infrarrojos del ZIF-8 antes y después de la sorción de H₂S, apreciándose ciertos cambios entre ambos perfiles espectrales. La mayoría de

las bandas de sorción estuvieron asociadas con las vibraciones de las unidades de imidazol y por lo tanto pueden ser descritas en función del origen de los enlaces. En la Figura 2a, el ZIF-8 mostró a altas frecuencias dos contribuciones importantes: la primera señal centrada en 3133 cm^{-1} y la segunda alrededor de 2928 cm^{-1} , atribuibles al estiramiento (aromático) C-H del anillo y C-H (alifático) del grupo metilo presente en el 2-metilimidazol, respectivamente. La señal a 1582 cm^{-1} puede ser asignada al estiramiento C-N mientras que las bandas intensas entre $1350\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ están asociadas con el estiramiento completo del anillo.

En la Figura 2a, las bandas en la región espectral entre $900\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas con la flexión interna del plano del anillo del imidazol mientras que las señales por debajo de 800 cm^{-1} son asignadas a la flexión fuera de plano. La señal infrarroja producida por el estiramiento Zn-N se observó a 421 cm^{-1} .

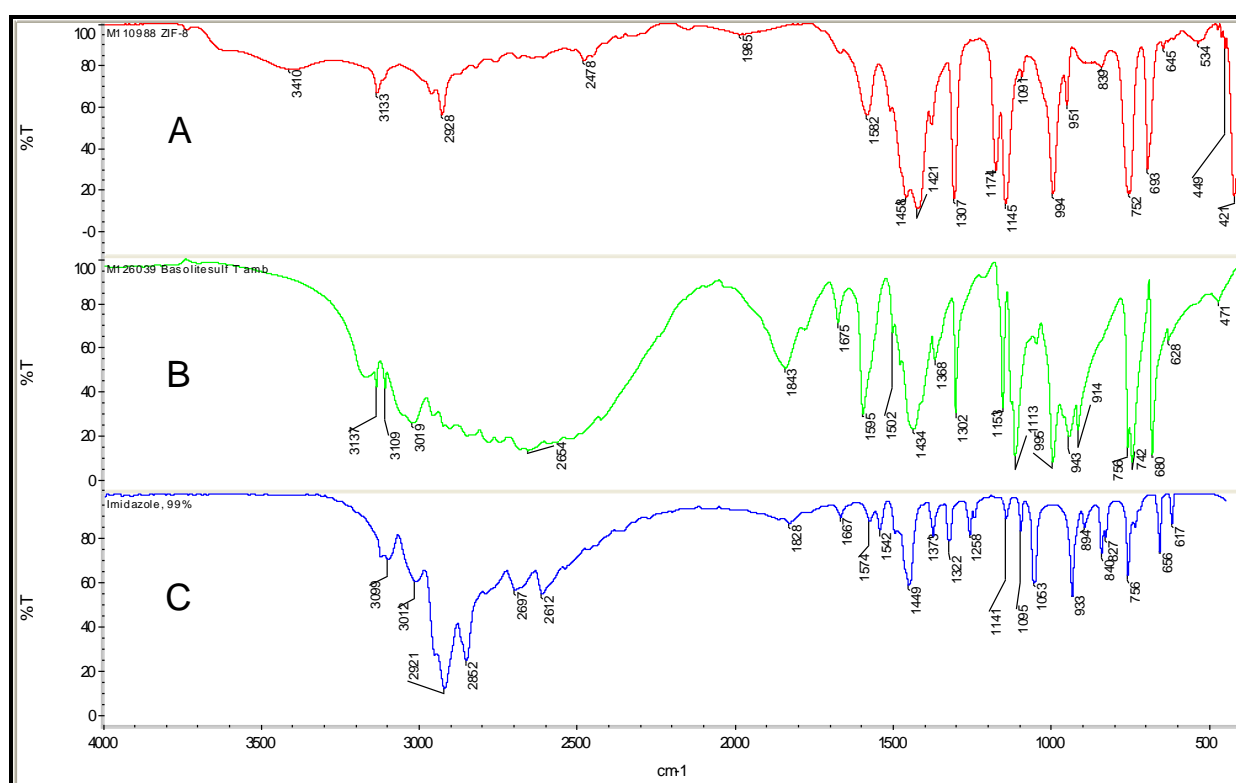


Figura 2. Espectro IR de: (a) ZIF-8 sin tratar; (b) ZIF-8 después de la sorción con H_2S ; (c) Imidazol.

La Figura 2b muestra el espectro infrarrojo del ZIF-8 después de la sorción con H_2S . Se aprecian ciertos cambios en los modos vibracionales en el intervalo de baja frecuencia ($1700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), entre los que destacan: (1) la desaparición de la señal IR a 421 cm^{-1} asociada al estiramiento Zn-N del ZIF-8; (2) la presencia de una banda característica asociada a la vibración de estiramiento Zn-S alrededor de 680 cm^{-1} , lo cual es muy cercano al valor reportado por Niasari y col. [10] para las vibraciones de estiramiento del enlace Zn-S (671 cm^{-1}). En el intervalo de alta frecuencia ($2550\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$), aparecen bandas anchas, solapando la región de huella dactilar vibracional del ZIF-8, lo cual puede ser atribuido a la presencia de puentes de hidrogeno tipo $\text{H}\dots\text{N}\dots\text{H}$ entre las unidades de imidazol provenientes del polímero de coordinación (Ver Figura 2c).

Los patrones de difracción del ZIF-8 antes y después de la sorción de H_2S se muestran en las Figuras 3a y 3b, respectivamente. El patrón de DRX mostrado en la Figura 3a corresponde a una estructura tipo sodalita (SOD) con un parámetro de red cúbica del orden de 16,87Å, la cual es típica de ésta red zeolítica. La intensidad relativa y las posiciones de los picos en el patrón de difracción son similares con aquellos reportados en literatura [11], confirmando la presencia de la fase pura cristalina de ZIF-8. El tamaño promedio del cristal (D) es de ~64 nm, el cual fue estimado utilizando la ecuación de Debye-Scherrer a partir del ensanchamiento de los picos de difracción más prominentes. La deformación promedio (Δ_{str}) del cristal es de $5,10 \times 10^{-3}$, la cual fue calculada utilizando la ecuación de Stokes-Wilson. El tamaño nanométrico de los cristalitos del ZIF-8 induce la presencia de macroporosidad en el material (mayor espacio intrapartícula dentro del sólido poroso), tal como se evidenciará más adelante en la isoterma de adsorción (Figura 4a), favoreciendo la difusión del H_2S en el ZIF-8.

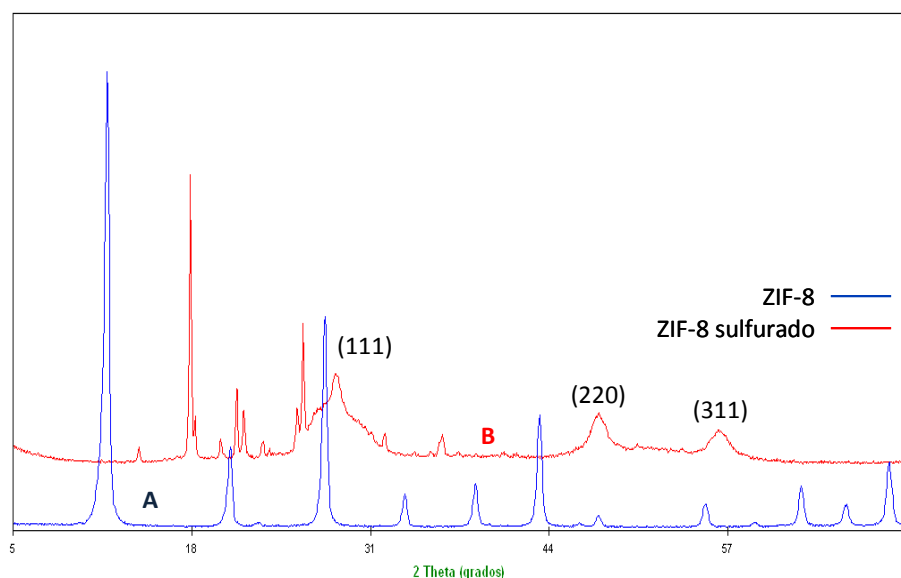


Figura 3. Difractograma de: (a) ZIF-8 sin tratar; (b) ZIF-8 después de la sorción con H_2S .

Asimismo en la Figura 3 se compara el patrón de difracción del sólido ZIF-8 (A) (ICDD 00-062-1030 Basolite Z1200T, ZIF-8, activated, Bis(2-metilimidazolil) zinc) sin tratar con el sólido resultante del estudio de sorción de H_2S a temperatura ambiente (B). En el sólido resultante de la sorción con H_2S se identificaron las siguientes fases cristalinas: ICDD 00-036-1686 2-Metil imidazol ($C_4H_6N_2$) y ICDD 01-089-2203 sulfuro de zinc (ZnS). No se detectó la presencia de la fase ZIF-8, por lo cual se deduce que éste material sufrió una transformación química durante las pruebas de sorción. Los tres picos anchos observados en el difractograma B alrededor de $28,32^\circ$, $47,73^\circ$ y $56,50^\circ$ corresponden a los planos cristalográficos (111), (220) y (311) del sulfuro de zinc. Los picos anchos en el difractograma implica la presencia de nanopartículas de esta fase.

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del ZIF-8 mostrada en la Figura 4a, exhiben un comportamiento tipo I, el cual es típico de fases microporosas. El incremento en el volumen adsorbido a presiones relativas muy bajas es debido a la presencia de microporos; mientras que una segunda adsorción a presión relativas altas indica la existencia de meso/macroporosidad textural formada por el empaquetamiento de las nanopartículas. El volumen de microporo es de aproximadamente $0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$, el área superficial BET de 1.794

m^2/g y el diámetro de poro de $38,4 \text{ \AA}$ (Figura 4b). El valor de área superficial BET es muy cercano a los valores reportados en la literatura para las muestras de ZIF-8 preparadas a temperatura ambiente [12].

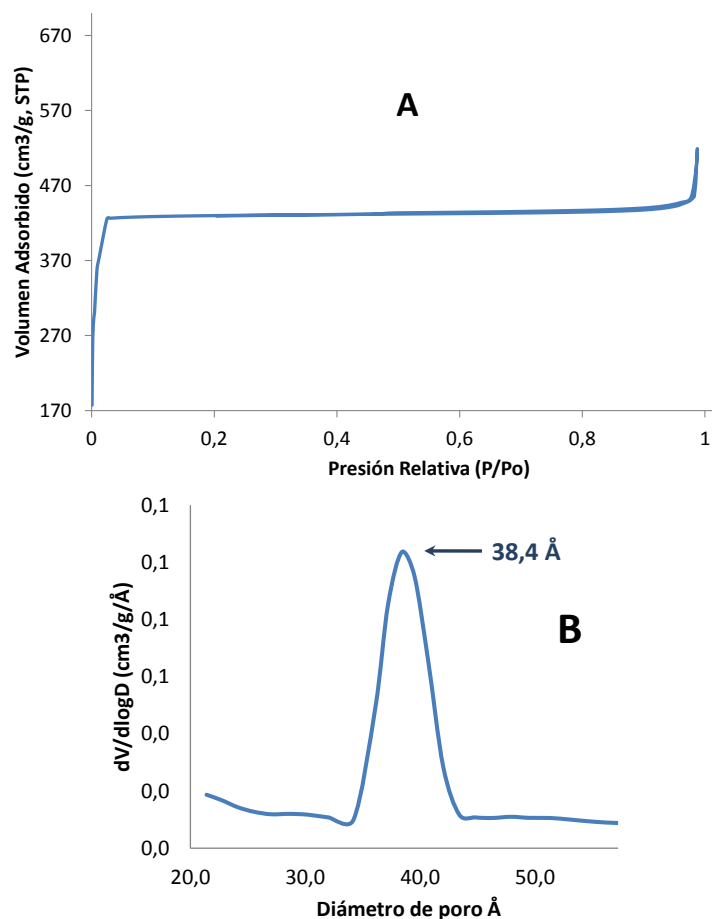


Figura 4. (a) Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del ZIF-8; (b) Grafica de distribución de tamaño de poro del ZIF-8

La Figura 5 muestra las capacidades de sorción relativa de H_2S del ZIF-8 referidas a la capacidad de captura de la hematita a diferentes condiciones de presión y temperatura. En esta se aprecia una notable reducción en el orden de 46% en la capacidad de captura cuando se incrementa la temperatura a 353 K, pasando de 2,48 ($T = \text{amb}$) a 1,34 ($T = 353 \text{ K}$) para 414 KPa de presión total de H_2S . Esto indica que las bajas temperaturas favorecen el proceso de sorción de H_2S en estos materiales.

En el intervalo de presiones entre 793 a 862 KPa y temperatura ambiente, la capacidad de sorción relativa de H_2S exhibida por el ZIF-8 (2,51) es mayor que aquella medida para otras fases minerales como la hematita (1,0) y el olivino (0,31), siendo al mismo tiempo comparable con la capacidad de captura relativa de un secuestrante comercial a base de óxido de hierro (2,49).

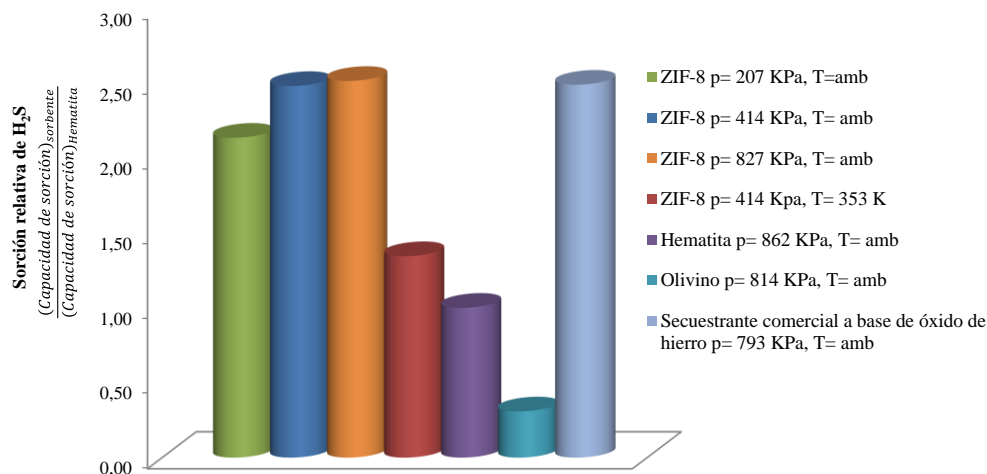


Figura 5. Sorción relativa de H₂S del ZIF-8 en base a la capacidad de captura de H₂S de la hematita

CONCLUSIONES

Como lo evidencian los resultados de Difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja el ZIF-8 mostró una marcada perturbación en su estructura molecular cuando es expuesto a elevadas concentraciones de H₂S (99%) debido a la formación de una fase sulfurada de zinc e imidazol libre. A las condiciones de presión y temperatura evaluadas, la capacidad de captura de H₂S del ZIF-8 es comparable con aquella mostrada por un secuestrante comercial a base de óxido de hierro, lo que demuestra el futuro potencial que tienen las redes metal-orgánicas basadas en ZIF-8 en el área de sorción de gases ácidos.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a PDVSA-Intevep y al personal de las Gerencias de Ambiente y Química Analítica por su participación en la realización del presente trabajo.

REFERENCIAS

1. C. Ramírez, M. Campos, D. Pestana, R. Bolívar. Efecto de los gases agrios sobre los materiales utilizados comúnmente en los pozos petroleros. (2002). INGEPET, Lima.
2. H. Ter Maat, J.A. Hogendoorn, G.F. Versteeg. Sep. Pur. Technol. 43 (2005) 183.
3. T.J. Bandoz, A. Bagreev, F. Adib, A. Turk. Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 1069.
4. C. Petit, B. Mendoza, T.J. Bandoz. Chem. Phys. Chem. 11 (2010) 3678.
5. K.S. Park, Z. Ni, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M.O. O’Keeffe, O.M. Yaghi. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 103 (2006) 10186.
6. Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, Z. Lai. Chem. Comm. 47 (2011) 2071.
7. A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi. Acc. Chem. Res. 43 (2010) 58.
8. X.C. Huang, Y. Lin, J.P. Zhang, X.M. Chen. Angew. Chem., Int. Ed. 45 (2006) 1557.
9. H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim. J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 5314.
10. M.S. Niasari, M. Ranjbar, D. Ghanbari. J. Nanostruct. 1 (2012) 231.
11. J. Cravillon, S. Muzer, S.J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke. Chem. Mater. 21 (2009) 1410.
12. S.K. Nune, P.K. Thallapally, A. Dohnalkova, C.M. Wang, J. Liu, G.J. Exarhos. Chem. Comm. 46 (2010) 4878.