

## Removal of H<sub>2</sub>S using a natural clay modified with a surfactant and incorporating Cu, Fe and Zn into the structure

*Leiner Semprún<sup>1</sup>, Roger Solano<sup>1</sup>, Jorge Sánchez<sup>1</sup>, Gabriela Carruyo<sup>1</sup>, Miguel Ángel Ramos<sup>2</sup>, José Antonio Enao<sup>2</sup>, Reinaldo Atencio<sup>2</sup>, Tereza Bandosz<sup>3</sup>, Mykola Seredych<sup>3</sup>, Alexander Moronta<sup>1\*</sup>*

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

\*Telf. +58-426-5664196. Fax: 0261-7598797. ajmoronta@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT).

Km 14 vía La Cañada de Urdaneta, estado Zulia, Venezuela.

<sup>3</sup>Department of Chemistry, The City College of The City of New York. 138<sup>th</sup> Street, Convent Avenue, New York, NY 10031, United States.

### Abstract

Mesoporous solids were used for hydrogen sulfide removal from stream H<sub>2</sub>S-Air. These solids were synthesized from a natural montmorillonite clay (STx-1) using the template method with a non-ionic surfactant and exchanged with Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>-Cu<sup>2+</sup>; additionally, MgO/surfactant-clay solids impregnated with different contents of Zn, Fe-Zn and Cu-Zn were also prepared. The solids were characterized by using XRF, XRD, surface area, TPR and TGA-DTG. An increase in the surface area, pore volume and mesoporosity of STx-1 modified with surfactant was observed. The natural clay modified with surfactant and exchanged with copper cation enhanced the H<sub>2</sub>S breakthrough capacity. The STx-1 clay impregnated with zinc improved H<sub>2</sub>S removal, which increased with increasing the zinc content.

**Key words:** H<sub>2</sub>S removal, montmorillonite, template method.

## Remoción de H<sub>2</sub>S utilizando una arcilla natural modificada con un surfactante e incorporando Cu, Fe y Zn en la estructura

### Resumen

Se utilizaron sólidos mesoporosos para la remoción de H<sub>2</sub>S de una corriente H<sub>2</sub>S-aire. Estos sólidos fueron sintetizados partiendo de una arcilla natural del tipo montmorillonita (STx-1) usando el método de "templante" con un surfactante no iónico y se intercambió con Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>-Cu<sup>2+</sup>; además, también se sintetizaron sólidos MgO/surfactante-arcilla impregnados con diferentes contenidos de Zn, Fe-Zn y Cu-Zn. Los sólidos fueron caracterizados utilizando XRF, XRD, área superficial, TPR y TGA-DTG. Se observó un aumento en el área superficial, volumen de poro y mesoporosidad de la arcilla STx-1 al modificarla con surfactante. La modificación de la arcilla STx-1 con surfactante y el intercambio con cationes de cobre mejoró la capacidad de remoción de H<sub>2</sub>S. Las arcillas impregnadas con cinc mostraron una notablemente remoción de H<sub>2</sub>S, la cual incrementa con el contenido de cinc.

**Palabras clave:** método de templante, montmorillonita, remoción de H<sub>2</sub>S.

## Introducción

El sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) se encuentra naturalmente en el petróleo, gas natural, gases volcánicos y manantiales de aguas termales. El H<sub>2</sub>S es liberado principalmente en forma de gas al medio ambiente y puede transformarse en anhídrido sulfuroso (SO<sub>2</sub>) y en ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) contribuyendo a la formación de lluvia ácida.

El H<sub>2</sub>S ocasiona problemas en el manejo y procesamiento del gas natural por su toxicidad, alto poder corrosivo, formación de anhídrido sulfuroso (SO<sub>2</sub>) (altamente tóxico y corrosivo durante la combustión); disminución del poder calorífico del gas; promoción de la producción de hidratos; formación de compuestos sulfurados como mercaptanos (RSR), sulfuros de carbonilo (SCO) y disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) que poseen olores bastantes desagradables, por lo que, es necesario eliminarlo del gas natural hasta niveles que aseguren la salud y al medio ambiente [1, 2].

Actualmente, en forma general se utiliza el proceso de absorción química para eliminar H<sub>2</sub>S del gas natural con aminas, siendo el proceso más antiguo y conocido el MEA (monoetanolamina) [3]. Todas las alcanol-aminas utilizadas son fuertemente cancerígenas y su aplicación es indeseable así como los aldehídos (formaldehído, acroleína).

Se han realizado estudios para la remoción de H<sub>2</sub>S sobre carbones impregnados con Cu, carbones derivados de lodos residuales, mezclas de carbón y arcillas impregnadas con Fe, Cu y Zn; zeolita 13X, Zinox 380 (88% ZnO), nanopartículas de ZnO y CuO sobre SBA-15 resultando ser sólidos apropiados para la remoción de H<sub>2</sub>S [2,4]. Diversas investigaciones demuestran que las arcillas al ser modificadas con cationes metálicos como hierro, cobre y cinc mejoran la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S debido a la facilidad de formar sulfuros [5,6].

En la actualidad no se han realizado estudios sobre la remoción de H<sub>2</sub>S utilizando materiales mesoporosos modificados con surfactantes e intercambiados o impregnados con metales. Por lo tanto, el objetivo de esta investigación fue evaluar la capacidad de remoción de H<sub>2</sub>S sobre sólidos mesoporosos preparados a partir de una arcilla natural.

## Parte experimental

### Síntesis de los sólidos mesoporosos

Se empleó una arcilla natural del tipo montmorillonita STx-1 denominada STx, rica en Ca obtenida del Clay Mineral Society. Se sintetizaron sólidos mesoporosos intercambiados con cationes de hierro o cobre partiendo de STx empleando un procedimiento similar al reportado por Hwang y col. [7] Se dispersaron 2,5 g de STx en 70 mL de agua de-ionizada y la suspensión se agitó por 1 h. Se agregaron 5 g de un surfactante no iónico Igepal CO-520 [(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O, n~5, Aldrich] y se extendió la agitación por 2 h adicionales. A la mezcla se le adicionaron, gota a gota, 2,5 mL de una solución 1 M de sulfato de cobre (II) pentahidratado (99% pureza, Riedel De Haëng) o nitrato de hierro (III) nanohidratado (99,4% pureza, Fisher) y se mantuvo la agitación durante 2 h. La suspensión se agregó a un reactor autoclave y se mantuvo a 100°C por 48 h en agitación. El precipitado se lavó con agua de-ionizada. Se utilizó el método de decantación para separar el sólido del agua de lavado y se cambió el agua de lavado cada 72 h para eliminar el exceso de surfactante en un total de nueve días. Finalmente, se recuperó el sólido mediante centrifugación y se lavó tres veces más con agua de-ionizada. El sólido colectado se secó a 110°C toda la noche y se calcinó a 500°C por 48 h. En el caso de la preparación de sólidos mesoporosos bimetálicos Fe-Cu se adicionaron, gota a gota, 2,5 mL de una solución 1 M de sulfato de cobre (II) y 2,5 mL de una solución 1 M de nitrato de hierro (III) y se repitió el procedimiento antes descrito.

La nomenclatura de estas muestras fue: FeSTxS, CuSTxS y FeCuSTxS. Por ejemplo, el sólido FeSTxS significa que la arcilla STx fue modificada con surfactante y simultáneamente intercambiada con la solución de hierro.

En la síntesis de sólidos mesoporosos MgO/arcilla impregnados con cinc, hierro-cinc y cobre-cinc también se empleó un procedimiento similar al reportado por Hwang y col. [7]. Esta vez en cambio se adicionaron 2,5 mL de una solución 2,5 M de acetato de magnesio tetrahidratado (Baker). El sólido mesoporoso MgO/arcilla (STxM) formado se impregnó con cloruro de cinc (ZnCl<sub>2</sub>) para las muestras monometálicas y para las muestras bimetálicas se impregnaron con cloru-

ro de cinc ( $ZnCl_2$ ) y nitrato de hierro (III) nanohidratado o sulfato de cobre (II) pentahidratado utilizando el método de impregnación a húmeda incipiente. El contenido de Zn impregnado fue de: 1%, 8% y 15% en peso para los sólidos monometálicos y para los sólidos bimetálicos fue de: 5% y 10% en peso. El contenido de hierro y cobre en los sólidos fue: 5% y 10%. La nomenclatura empleada para estas muestras fue: 1ZnSTxM, 8ZnSTxM, 15ZnSTxM, 5Zn10FeSTxM, 10Zn5FeSTxM, 5Zn10CuSTxM, 10Zn5CuSTxM. Por ejemplo, el sólido 10Zn5FeSTxM, significa que la arcilla STx fue modificada con surfactante y acetato de magnesio y seguidamente impregnada con 10% de Zn y 5% de Fe.

### Caracterización de los sólidos

La composición química se determinó por fluorescencia de rayos X utilizando un espectrómetro Shimadzu EDX-700 HS operando a 50kV y 30 mA.

Los difractogramas de los sólidos sintetizados fueron obtenidos en un difractómetro D8 Focus Bruker con un detector LynxEye utilizando la radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

El área superficial específica y la porosidad de los adsorbentes se determinó usando las isothermas de adsorción de nitrógeno a  $-196^\circ\text{C}$ ; empleando un porosímetro Micromeritics ASAP 2010. Se pesaron 0,2 g de muestra y se pretrataron a  $200^\circ\text{C}$  por 2 h. El área de microporo  $S_{micro}$  se determinó por el método t-plot y se utilizó el método BJH para determinar la distribución de tamaño de poro [8].

Se identificaron los óxidos metálicos por reducción a temperatura programada (TPR) usando un reactor de cuarzo, el cual fue cargado con 100 mg de muestra. Antes de realizar la reducción las muestras fueron secadas a  $120^\circ\text{C}$  por 2 h en flujo de argón (30 mL/min). La mezcla de gases utilizada para la reducción fue 5%  $H_2$  en argón con un flujo de 30 mL/min. La temperatura del reactor se incrementó a razón de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $750^\circ\text{C}$ . La concentración de hidrógeno se determinó utilizando un detector de conductividad térmica.

Las curvas de pérdida de peso de los sólidos antes y después de la remoción de  $H_2S$  fueron obtenidas en un equipo de análisis térmico

de TA instrument modelo SDT 2960. Se pesaron 20-30 mg de muestra y se sometieron a un programa de calentamiento desde  $30^\circ\text{C}$  hasta  $1000^\circ\text{C}$  ( $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) en flujo de nitrógeno de 100 mL/min.

### Adsorción de $H_2S$

Se empacaron 1,5 mL de sólido en una columna y se prehumidificaron con aire húmedo (80% humedad relativa,  $25^\circ\text{C}$ ) durante 120 min. Se utilizó una mezcla de  $H_2S/N_2$  (1000 ppm). Luego, se pasó a través de la columna aire húmedo y una mezcla de  $H_2S/N_2$  conteniendo 1% (1000 ppm) de  $H_2S$  a un flujo total de 0,5 L/min. La prueba fue detenida a una concentración de ruptura de 100 ppm. La concentración de  $H_2S$  fue monitoreada usando un sensor Interscan LD-17. La capacidad de remoción de cada sólido en  $gH_2S/g$  material fue calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$C_{H_2S} = \frac{C_1 + \left[ \left( C_0 - \frac{C_1 + C_2}{2} \right) (t_2 - t_1) Q M_{H_2S} 273 \right]}{10^6 W_0 22,4 (T + 273)}$$

donde:  $C_{H_2S}$ : Capacidad de ruptura de  $H_2S$  (mg  $H_2S/g$  adsorbente);  $C_0$ : Concentración de  $H_2S$  de la mezcla utilizada;  $C_1$ : Concentración de  $H_2S$  del tiempo anterior (ppm);  $C_2$ : Concentración de  $H_2S$  en el tiempo deseado (ppm);  $t_1$ : Tiempo anterior (min);  $t_2$ : Tiempo deseado (min);  $Q$ : Velocidad de flujo total (mL/min);  $M_{H_2S}$ : Peso molecular del  $H_2S$  (g/mol);  $W_0$ : Masa del adsorbente (g);  $T$ : Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ).

## Resultados y discusión

La composición química de los sólidos sintetizados se muestra en la Tabla 1. Cuando la arcilla se modifica con surfactante y se intercambia con cationes de hierro o cobre se observa un aumento en el contenido de óxido de hierro (III) u óxido de cobre (II); incorporándose, aproximadamente el 60% del hierro o un 22% del cobre adicionado en síntesis; notándose a su vez una disminución del contenido de sodio intercambiable. El soporte STxM muestra un contenido de MgO mayor; corroborándose así, su incorporación vía surfactante durante la síntesis. También, se observa una buena correlación entre el porcentaje

de metal impregnado y el nominal para las muestras monometálicas de Zn y las bimetalicas de Zn-Fe y Zn-Cu.

Los difractogramas de rayos X de los sólidos sintetizados a partir de la arcilla STx se muestran en la Figura 1. El difractograma de la arcilla natural STx muestra la presencia de tres fases cris-

talinas: montmorillonita, cristobalita y cuarzo; con una reflexión en el plano (001) a  $2\theta = 6,3^\circ$  y una distancia interplanar de 14,0 Å, en concordancia con lo reportado por Stepova y col. [9] En los difractogramas de los sólidos intercambiados con hierro, cobre, hierro-cobre y en los impregnados con cinc, cinc-hierro y cinc-cobre se observa

Tabla 1  
Composición química de los sólidos preparados

Sólidos	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%MgO	%CaO	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>i</sub>	Cu <sub>i</sub>	Zn <sub>i</sub>
STx	74,2	19,4	3,0	2,2	0,8	-	-	-
STxM	72,8	20,3	5,2	0,4	0,8	-	-	-
FeSTxS	67,3	18,6	2,5	0,8	5,0	2,9	-	-
CuSTxS	74,2	19,3	2,6	0,6	0,9	-	1,4	-
FeCuSTxS	69,4	18,6	2,6	0,4	4,3	2,4	0,6	-
8ZnSTx	66,2	17,2	2,8	2,0	0,7	-	-	7,4
1ZnSTxM	72,5	20,0	5,2	-	0,7	-	-	1,4
8ZnSTxM	68,1	19,3	4,2	0,4	0,7	-	-	5,5
15ZnSTxM	64,4	18,6	4,8	0,4	0,7	-	-	7,7
5Zn10FeSTxM	58,1	16,5	3,7	-	9,0	5,6	-	3,3
10Zn5FeSTxM	62,0	17,1	4,0	-	8,0	5,0	-	6,9
5Zn10CuSTxM	57,1	16,2	3,3	0,3	0,6	-	7,1	4,1
10Zn5CuSTxM	59,9	17,1	3,8	-	0,7	-	3,7	8,0

M<sub>i</sub>: Metal incorporado en la síntesis o impregnación.

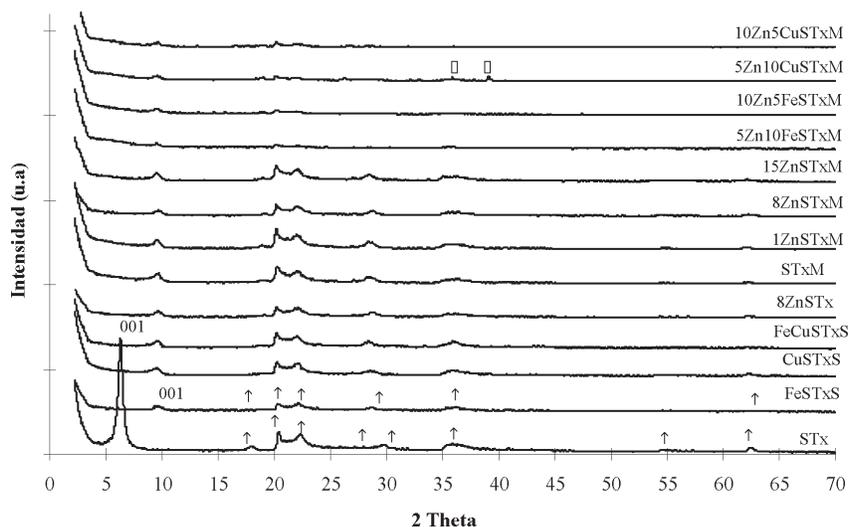


Figura 1. Difractogramas de los sólidos sintetizados. ▲ Montmorillonita, ▽ Cristobalita, △ Cuarzo y □ CuO.

el desplazamiento del pico de difracción correspondiente al plano (001) a ángulos de difracción mayores y una marcada disminución en su intensidad; lo cual, indica un desorden en la estructura laminar y disminución de la distancia interplanar "d" [10]. También se evidencia la disminución de la intensidad y/o desaparición de los otros picos de difracción característicos. Mediante los difractogramas se puede señalar que los sólidos sintetizados poseen un desorden en su estructura laminar producto del proceso de impregnación y que las fases de ZnO, CuO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encuentran dispersas [10, 11]. La muestra 5Zn10CuSTxM muestra un pico de difracción a  $2\theta = 39^\circ$ , correspondiente a fases de CuO indicando la posible formación de clusters de CuO o cristales de gran tamaño [12].

El área superficial, área de microporo, área de mesoporo, volumen total de poro y volumen de microporo de los sólidos sintetizados se muestran en la Tabla 2. La modificación de la arcilla con surfactante y acetato de magnesio aumenta el área superficial en un 22%; el área de mesoporos en un 13% y el volumen total de poro en un 77%, en concordancia con lo observado por Moronta y col. [13]. En las muestras intercambiadas

con hierro y cobre se observa un aumento del área superficial en un 20-29%; el área de mesoporo en un 9-25% y el volumen total de poro en un 56% para los sólidos FeSTxS y CuSTxS y 94% para la muestra FeCuSTxS. Hay un considerable aumento en el volumen total de poro y un ligero aumento en el área de mesoporo. Un comportamiento similar fue reportado por Zhu y col. [14] en arcillas modificadas con surfactante y pilareadas con sílice y titanio. El tratamiento con surfactante mejora la porosidad de la arcilla intercalada debido a que al aumentar la longitud de la cadena lineal (alquílica) del surfactante se incrementa el radio de los poros [13]. El análisis textural de los sólidos sintetizados demuestra que efectivamente aumenta el área superficial de la arcilla de partida al modificarla con un surfactante debido a la generación de mesoporosidad y aumento del volumen de poro. En los sólidos modificados con surfactante y acetato de magnesio impregnados con cinc, cinc-hierro y cinc-cobre disminuyó el área superficial, área de mesoporo y el volumen total de poro debido al taponamiento de los poros por parte del metal que dificulta el acceso a las moléculas de N<sub>2</sub>; un comportamiento análogo fue observado en carbones impregnados

Tabla 2  
Análisis textural de los sólidos sintetizados

Sólidos	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>Microporo</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>Mesoporo</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>Microporo</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
STx	79,9	6,4	73,5	0,18	0,0031
STxM	97,8	14,6	83,2	0,32	0,0068
FeSTxS	103,2	11,7	91,6	0,28	0,0055
CuSTxS	95,7	15,4	80,3	0,28	0,0072
FeCuSTxS	98,9	7,5	91,3	0,35	0,0035
8ZnSTx	31,5	2,7	28,7	0,15	0,0013
1ZnSTxM	84,8	14,9	69,9	0,29	0,0069
8ZnSTxM	57,6	10,1	47,5	0,26	0,0047
15ZnSTxM	38,0	5,6	32,4	0,20	0,0025
5Zn10FeSTxM	74,7	9,7	65,1	0,26	0,0045
10Zn5FeSTxM	44,2	3,2	40,9	0,20	0,0015
5Zn10CuSTxM	43,1	6,8	36,3	0,18	0,0031
10Zn5CuSTxM	43,1	3,9	39,3	0,23	0,0018

con Fe, Cu y Zn y arcillas pilareadas con aluminio e impregnadas con Fe, Cu y Zn [5, 15, 16].

En la Figura 2 se muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno de los sólidos sintetizados. La isoterma obtenida de la arcilla natural STx es del tipo IV, características de sólidos mesoporosos con un lazo de histéresis del tipo H3 demostrando una gran adsorción a elevadas presiones relativas; típico de materiales de poros de paredes paralelas cuya forma y tamaño no es uniforme (geometría irregular) y evidencia la presencia de agregados más pequeños y mas desordenados en concordancia a lo observado por Bisio y col. [17] en la síntesis de una arcilla tipo saponita. Las isotermas de las arcillas intercambiadas con hierro, cobre y hierro-cobre exhiben la misma tendencia de la arcilla de partida; es decir, son del tipo IV con lazos de histéresis tipo H3. Existe un aumento en la zona de adsorción a presiones relativas intermedias producido por la generación de mesoporosidad por efecto del surfactante y esta mesoporosidad disminuye al incrementar el contenido de metal. No se observaron diferencias de la forma de las isotermas en las muestras STx impregnada con cinc y STxM impregnadas con cinc, cinc-hierro y cinc-cobre.

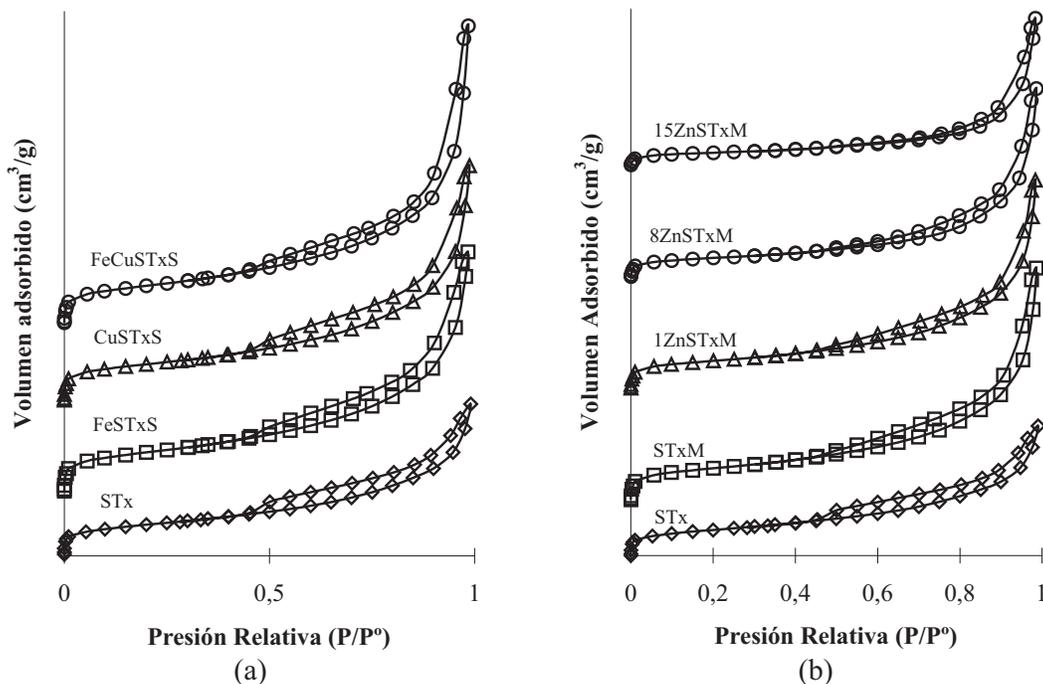


Figura 2. (a) Isothermas de adsorción de nitrógeno de la arcilla STx y sus derivados intercambiados con Fe, Cu y Fe-Cu y (b) STx y sus derivados modificados con surfactante y MgO impregnados con diferentes contenidos de cinc.

La distribución de tamaño de poro de la arcilla natural y sus derivados modificados con surfactante e intercambiados con Fe, Cu y Fe-Cu se ilustra en la Figura 3. La arcilla STx presenta una amplia distribución de tamaño de poro centrada en 2 nm y una distribución pequeña entre 5 nm y 30 nm. Al modificarla con surfactante e intercambiarla con Fe, Cu y Fe-Cu hay una disminución de la población de poros de 2 nm y aumenta la población de los poros de diámetro promedio entre 5 nm y 30 nm; por efectos del surfactante que genera mesoporosidad luego del proceso de calcinación [14]. En la distribución de tamaño de poro de los sólidos sintetizados a partir de la arcilla modificada con surfactante y MgO e impregnados con diferentes contenidos de Zn, Zn-Fe y Zn-Cu (Figuras no mostradas) se observó una disminución de la población de mesoporos a medida que aumentó el contenido de metales, debido taponamiento de los mesoporos de menor diámetro [15, 18, 19].

En el perfil de reducción a temperatura programada de los sólidos sintetizados a partir de la arcilla STx intercambiados con Fe, Cu y Fe-Cu (Figura 4) se observaron, para la muestra FeSTxS, tres picos: el primero centrado en

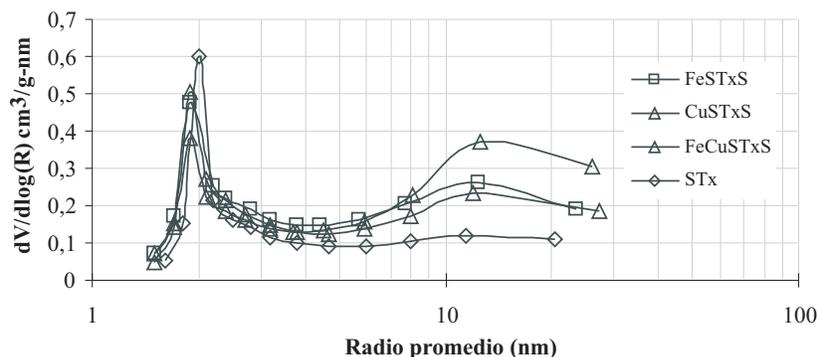


Figura 3. Distribución de tamaño de poro de la arcilla STx y sus derivados modificados con surfactante e intercambiados con hierro, cobre y hierro-cobre.

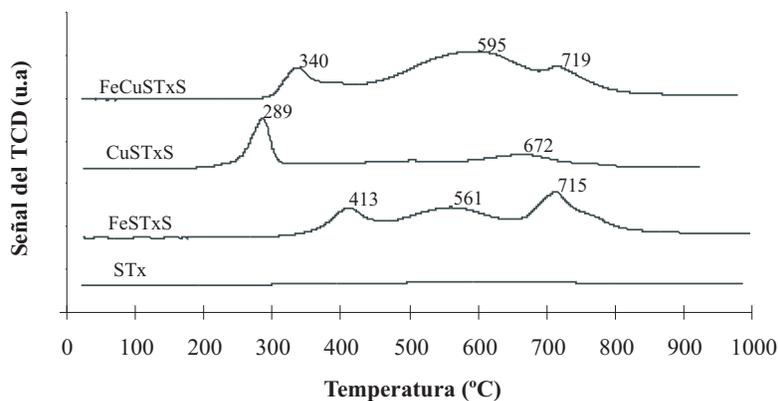


Figura 4. Perfiles de TPR de la arcilla STx y sus derivados modificados con surfactante e intercambiados con hierro, cobre y hierro-cobre.

413°C, corresponde a la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; el segundo centrado en 561°C es atribuido a la reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{FeO}$ ; y el tercero centrado en 715°C que corresponde a la reducción de  $\text{FeO}$  a  $\text{Fe}^0$  [19-21]. En el perfil de reducción del sólido  $\text{CuSTxS}$  se observaron picos de reducción a baja temperatura centrado en 289°C atribuido a la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  y una banda ancha a alta temperatura (580°C-715°C) que corresponde a la reducción de  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cu}^0$ , respectivamente [21]. La muestra bimetalica  $\text{FeCuSTxS}$  mostró en su perfil de reducción tres picos centrados en 340°C, 595°C y 719°C. El primer pico podría estar relacionado a la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ . El pico centrado en 595°C se podría asignar a la transición simultánea de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{FeO}$  y formación de  $\text{Cu}$ ; y el último pico centrado en 719°C es observado por la formación de  $\text{Fe}$ . La señal de  $\text{Cu}$  a 289°C desaparece por una fuerte interacción  $\text{Fe-Cu}$ . Para los sólidos impregnados con cinc se obtuvieron temperaturas de reducción entre

510°C y 734°C (Figuras no mostradas) asociado a la reducción de  $\text{ZnO}$  a  $\text{Zn}$  y a la sublimación del  $\text{ZnO}$  [22].

Las curvas de ruptura de  $\text{H}_2\text{S}$  de los sólidos sintetizados se ilustran en la Figura 5. La forma de la curva de ruptura de  $\text{H}_2\text{S}$  sugiere diferentes mecanismos de remoción de  $\text{H}_2\text{S}$  sobre las muestras. La reacción superficial del  $\text{H}_2\text{S}$  adsorbido en la película de agua es  $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{O})_m + \text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeS}^{(n-2)+}(\text{H}_2\text{O})_{m-2} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ . El oxígeno del aire podría oxidar el sulfuro metálico formando sulfatos metálicos. Una disminución del valor de la pendiente de la curva de ruptura después que se da la etapa inicial de reacción superficial se debe a los cambios en el proceso superficial que favorece la retención de  $\text{H}_2\text{S}$ . Por otro lado, cuando no se observan cambios de pendiente se supone una velocidad constante de reacción [6]. Todas las muestras sintetizadas alcanzan la concentración de ruptura de  $\text{H}_2\text{S}$  (100 ppm) de manera lineal.

La arcilla STx y sus modificaciones con surfactante y óxido de magnesio (STxM) fueron inactivas para la adsorción de H<sub>2</sub>S. Al modificar la arcilla con surfactante e intercambiarlas con Cu, Fe y Fe-Cu; así como también, impregnar el soporte con cinc, cinc-hierro y cinc-cobre aumentan el tiempo de ruptura de H<sub>2</sub>S mejorando la capacidad de remoción de H<sub>2</sub>S. El sólido 10Zn5FeSTxM posee mayor tiempo de ruptura (28,66 min) [5, 6, 9]. Resultados similares fueron observados por Nguyen-Thanh y Badosz [5] en

arcillas pilareadas con aluminio e intercambiada con hierro, cobre y cinc; y Karvan y col. [18] en una sílice mesoporosa SBA-15 impregnada con CuO.

La capacidad de remoción de H<sub>2</sub>S de las muestras sintetizadas se muestra en la Tabla 3. La arcilla al modificarse con un surfactante e intercambiarla con Fe, Cu y Fe-Cu aumenta la capacidad de remoción de H<sub>2</sub>S. La impregnación del soporte (STxM) con cinc aumenta ligeramente la capacidad de ruptura de H<sub>2</sub>S, cuando se incre-

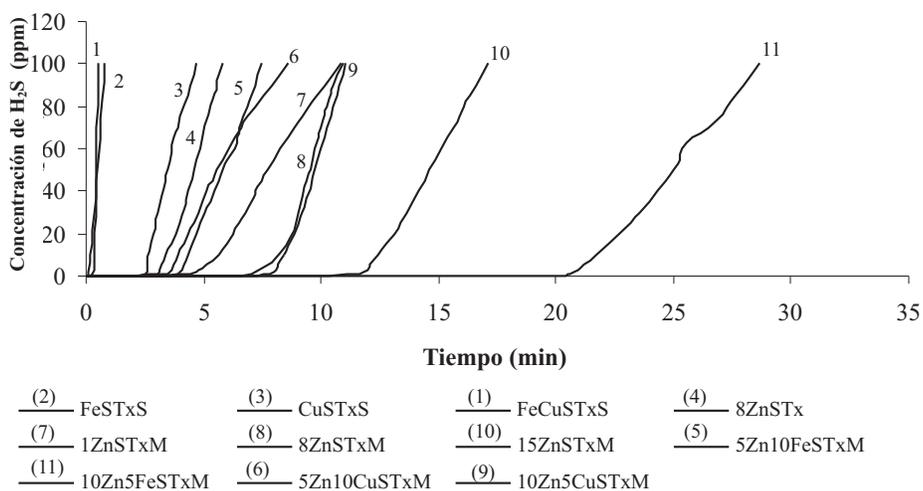


Figura 5. Curvas de ruptura de H<sub>2</sub>S de los sólidos sintetizados.

Tabla 3  
Capacidad de Ruptura de H<sub>2</sub>S de los sólidos mesoporosos

Material	Tiempo de Ruptura (min)	Capacidad de Ruptura de H <sub>2</sub> S	
		(mg H <sub>2</sub> S/g adsorbente)	(mg H <sub>2</sub> S/cm <sup>3</sup> adsorbente)
FeSTxS	0,8	0,6	0,38
CuSTxS	4,2	4,4	2,16
FeCuSTxS	0,56	0,5	0,27
8ZnSTx	10,83	8,2	7,41
1ZnSTxM	5,78	7,7	2,65
8ZnSTxM	10,91	11,7	5,06
15ZnSTxM	17,08	17,8	7,93
5Zn10FeSTxM	7,43	6,1	3,43
10Zn5FeSTxM	28,66	25,4	13,36
5Zn10CuSTxM	8,6	5,9	3,94
10Zn5CuSTxM	11,0	8,5	5,14

menta el contenido de cinc impregnado; si se comparan con la capacidad de adsorción de la arcilla STx y su derivado impregnado con cinc (8ZnSTx). También se favoreció la capacidad de remoción de  $H_2S$  cuando se impregnó con cinc y hierro el soporte STxM. El sólido 10Zn5FeSTxM posee la mejor capacidad de ruptura de  $H_2S$  comparado con todas las muestras sintetizadas posiblemente debido a la buena distribución de tamaño de poro (Figura 4). Generalmente, en materiales mesoporosos como SBA-15 la reacción superficial de  $H_2S$  con los óxidos metálicos ocurre en los mesoporos y los productos de reacción se acumulan en los canales de mesoporos y/o sobre la superficie [18]. En la literatura se encuentra muy bien soportado el efecto positivo de la combinación de ZnO y  $Fe_2O_3$  en la remoción de  $H_2S$  a altas temperaturas debido a que el  $Fe_2O_3$  aumenta la temperatura de reducción del ZnO porque éste se reduce a partir de los  $500^\circ C$  y se volatiliza fácilmente; además, el  $Fe_2O_3$  es fácilmente regenerable debido a su alta reactividad y alta capacidad de carga de  $H_2S$  [22]. Nguyen-Thanh y Bandosz [5] intercambiaron arcillas con Fe, Cu y Zn y encontraron mejor remoción de  $H_2S$  sobre aquellas intercambiadas con Cu y Zn. Ellos explican el mecanismo de inmovilización de  $H_2S$  en función del comportamiento ácido-base. Los cationes de  $Fe^{3+}$  se comportan como un ácido fuerte; mientras, que el  $Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  están en el límite ácido (lo cual indica que están entre el rango de ácido fuer-

te-débil); el  $S^{2-}$  es una base débil. Consecuentemente, la formación de sulfuros de metal es más favorable sobre el Zn y el Cu y sólo se forma un enlace débil con el  $Fe^{3+}$ .

El análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis térmico diferencial (DTG) del sólido 10Zn5FeSTxM antes y después de la reacción de  $H_2S$  se ilustran desde la Figura 6. Para la muestra se observó una pérdida gradual de peso antes y después de la adsorción de  $H_2S$  y la mayor pérdida de peso se obtuvo antes de los  $150^\circ C$ . En la curva de análisis térmico diferencial (DTG) antes de la reacción de  $H_2S$  se observaron tres picos: el primer pico desde  $35^\circ C$  a  $150^\circ C$  es atribuido a la desorción de agua fisisorbida; el segundo pico desde  $400^\circ C$  a  $800^\circ C$  a la deshidroxilación de especies metálicas y remoción de grupos oxígenos formados sobre la superficie por la exposición al aire y el tercer pico desde  $840^\circ C$  a  $1000^\circ C$  a la deshidroxilación de la arcilla [10]. Igualmente en la muestra 15ZnSTxM (Figura no mostrada) no se observaron diferencias en las curvas de TGA y DTG antes y después de la remoción de  $H_2S$  posiblemente por la formación de un complejo metálico estable entre el cinc y el  $H_2S$ .

## Conclusiones

La modificación de la arcilla natural con óxido de magnesio y surfactante incremento el área superficial y volumen de mesoporo. La im-

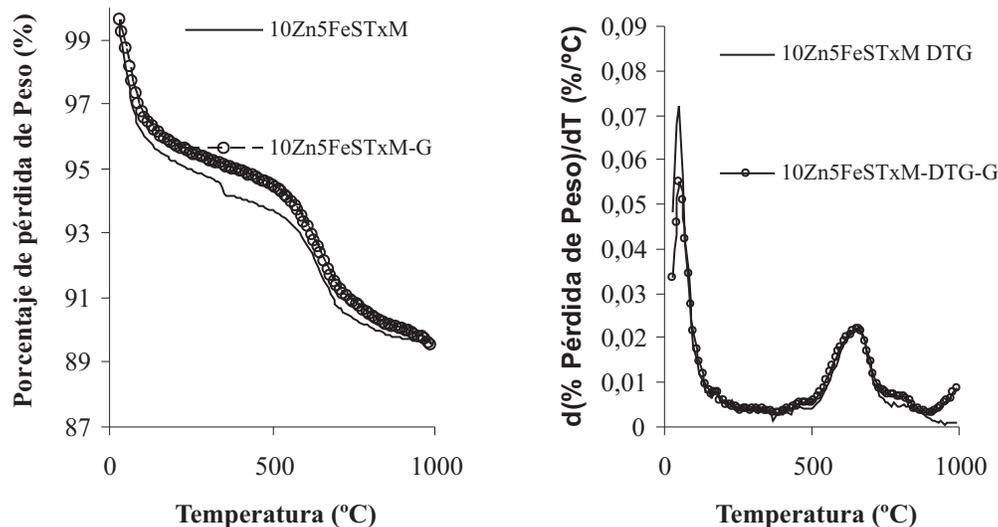


Figura 6. Análisis Termogravimétrico (Izq.) y Análisis Térmico Diferencial (Der.) de la arcilla 10Zn5FeSTxM antes y después de la adsorción de  $H_2S$ .

pregnación de la arcilla modificada con hierro, cobre, cinc o combinaciones de estos metales resultó en un incremento significativo en la reacción superficial de remoción de sulfuro de hidrógeno, como resultado de la inmovilización formando sulfuros de metal. Los materiales que presentaron mejores resultados fueron los impregnados con cinc el cual es debido a que este metal es más propenso a formar sulfuros. Las muestras impregnadas con hierro no fueron eficientes en la remoción de H<sub>2</sub>S posiblemente debido a la formación de clusters de hierro. El sólido 10Zn5FeSTxM fue el que presentó la mayor cantidad de H<sub>2</sub>S removido (28,6 mg H<sub>2</sub>S/g adsorbente).

### Agradecimiento

Al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT, Proyecto G-2005000433) y a la empresa Petro Regional del Lago por el aporte financiero brindado.

### Referencias bibliográficas

1. Arnold K. y Stewart M.: "Surface Production Operations". Vol. 2. Design of Gas-Handling Systems and Facilities. Chapter 7. Gulf Publishing Company. Book Division. Houston. TX. USA. 1988.
2. Bandosz T.: "On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures". *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 246 (2002) 1-20.
3. Campbell J.M.: "Gas Conditioning and Processing". Chapter 20, John M. Campbell and Co. International Petroleum Institute Ltd. Norman. Okla, 2<sup>nd</sup> Edition, USA. 1968.
4. Bagreev A. y Bandosz T.: "H<sub>2</sub>S adsorption/oxidation on materials obtained using sulfuric acid activation of sewage sludge-derived fertilizer". *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 252 (2002) 188-194.
5. Nguyen-Thanh D. y Bandosz T.: "Effect of transition-metal cations on the adsorption of H<sub>2</sub>S in modified pillared clays". *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107 (2003) 5812-5817.
6. Nguyen-Thanh D. y Bandosz T.: "Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide". *Carbon*, Vol. 43 (2005) 359-367.
7. Hwang K.S., Zu H.Y. y Lu G.Q.: "New nickel catalysts supported on highly porous alumina intercalated laponite for methane reforming with CO<sub>2</sub>". Vol. 68 (2001) 183-190.
8. Barrett E.P., Joyner L.G. y Halenda P.H.: "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms". *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 73 (1951) 373-380.
9. Stepova K., Maquarrie D. y Krip I.: "Modified bentonites as adsorbents of hydrogen sulfide gases". *Applied Clay Science*, Vol. 42 (2009) 625-628.
10. Pérez-Vidal H., Custodio-García E., López-Alejandro E., Morales-Hidalgo J. y Frías-Márquez D.: "Characterization of pillared clays containing Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup>". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 90 (2006) 841-846.
11. Wang Z., Wang W. y Lu G.: "Studies on the active species and on dispersion of Cu in Cu/SiO<sub>2</sub> and Cu/Zn/SiO<sub>2</sub> for hydrogen production via methanol partial oxidation". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 28 (2003) 151-158.
12. Laperdrix E., Costentin G., Saur J., Lavalley J., Nédéz C., Savin-Poncet S. y Nougayrède J.: "Selective oxidation of H<sub>2</sub>S over CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Identification and role of the sulfurated species formed on the catalyst during the reaction". *Journal of Catalysis*, Vol. 89 (2000) 63-69.
13. Moronta A., Iwasa N., Fujita S., Shimokawabe M. y Arai M.: "Nickel catalysts supported on MgO/smectite-type nanocomposites for methane reforming". *Clays and Clay Minerals*, Vol. 53 (2005) 622-630.
14. Zhu H., Ding Z., Lu C. y Lu G.: "Molecular engineered porous clays using surfactants". *Applied Clay Science*, Vol. 20 (2002) 165-175.
15. Nguyen-Thanh D., Block K. y Bandosz T.: "Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron". *Chemosphere*, Vol. 59 (2005) 343-353.

16. Nguyen-Thanh D. y Bandosz T.: "Metal-loaded carbonaceous adsorbents templated from porous clay heterostructure". *Microporous and Mesoporous materials*, Vol. 92 (2006) 47-55.
17. Bisio C., Gatti G., Boccaleri E., Marchese L., Superti G., Pastore H. y Thommes M.: "Understanding physico-chemical properties of saponite synthetic clays". *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 107 (2008) 90-101.
18. Karvan O. y Atakül H.: "Investigation of CuO/mesoporous SBA-15 sorbents for hot gas desulfurization". *Processing Technologies*, (2008) 908-915.
19. Valverde J., De Lucas A., Sánchez P., Dorado F. y Romero, A.: "Cation exchanged and impregnated Ti-pillared clays for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by propylene". *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 1318 (2002) 1-14.
20. Long R. y Yang R.: "Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia over Fe<sup>3+</sup>-exchanged TiO<sub>2</sub>-pillared clay catalysts". *Journal of Catalysis*, Vol. 186 (1999) 254-268.
21. Velu S., Wang L., Okazaki M., Suzuki K. y Tomura S.: "Characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing copper and zinc and their catalytic performance in the selective oxidation of alcohols to aldehydes". *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 54, (2002) 113-126.
22. Wang X., Sun T., Yang J., Zhao L. y Jia J.: "Low-temperature H<sub>2</sub>S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles". *Chemical Engineering Journal*, Vol. 142 (2008) 48-55.

Recibido el 4 de Febrero de 2010

En forma revisada el 21 de Febrero de 2011