

Desulfurization of Pyrolytic Fuels by Adsorption and Oxidation

Victor Pretell, MSc¹, Williams Ramos, MSc¹, Herbert Manrique, MSc¹, and Cesar Lujan, MSc¹

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretellh@uni.edu.pe, wramosv@uni.edu.pe, hmanrique@uni.edu.pe, clujan@fip.uni.edu.pe

Abstract– Desulfurization is the process of removing sulfur or sulfur compounds from hydrocarbons or mixtures of hydrocarbons derived from petroleum, natural gas, or similar fuels. Fuels obtained from the pyrolysis of used lubricating oil, and used tires, have a higher content of sulfur compounds than those distilled from crude oil. These sulfur compounds, after combustion, are converted to SO_x, which is a major component of acid rain that causes air pollution and environmental degradation. Therefore, the present research aims to determine a desulfurization scheme for pyrolytic fuels using adsorption and oxidation processes, to use easily accessible reagents and under moderate pressure and temperature conditions. Oxidative desulfurization (ODS) and adsorptive desulfurization (ADS) were carried out on a pyrolytic fuel obtained by the pyrolysis of used lubricating oil. The initial sulfur content in the samples ranged from 0.12668% to 0.07679% (% w/w). In the ODS process, up to 9.23% of sulfur was removed under the following conditions: temperature 90°C, reaction time 15 min, H₂O₂ concentration 3%, and 1.7 g of FeCl₃. Then, the samples were treated with ADS using silica gel and activated carbon. It was found that activated carbon is the best adsorbent and can remove up to 27.75% of sulfur. The two treatments (ODS and ADS) were combined in a series arrangement of three activated carbon beds with a height of 15 cm, and it was found that up to 92.56% of sulfur can be removed from the pyrolytic fuel.

Keywords– Desulfurization, adsorption, oxidation, pyrolytic fuels.

Digital Object Identifier: (only for full papers, inserted by LACCEI).

ISSN, ISBN: (to be inserted by LACCEI).

DO NOT REMOVE

Desulfurización de Combustibles Pirolíticos por Adsorción y Oxidación

Victor Pretell, MSc¹, Williams Ramos, MSc¹, Herbert Manrique, MSc¹, and Cesar Lujan, MSc¹

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretell@uni.edu.pe, wramosv@uni.edu.pe, hmanrique@uni.edu.pe, clujan@fip.uni.edu.pe

Resumen– La desulfurización es la remoción del azufre o compuestos de azufre de los hidrocarburos o mezcla de hidrocarburos derivados del petróleo o gas natural o combustible similares. Los combustibles obtenidos de la pirólisis del aceite lubricante usado, llantas usadas, tienen un alto contenido de compuestos azufrados, mayor que en los combustibles destilados del petróleo crudo. Estos compuestos azufrados después de la combustión se convierten en SOx que es un componente principal de la lluvia ácida que ocasiona la contaminación del aire y el deterioro del medio ambiente. Por ello, la presente investigación tiene como objetivo determinar un esquema de desulfurización de combustibles pirolíticos a partir de procesos de adsorción y oxidación para utilizar reactivos fácilmente accesibles y a condiciones moderadas de presión y temperatura. Se realizó la desulfurización oxidativa (DSO) y la desulfurización adsorbtiva (DSA) de un combustible pirolítico obtenido por la pirólisis de aceite lubricante usado. El contenido inicial de azufre en las muestras varía entre 0.12668% y 0.07679% (% m/m), en el proceso DSO se removi6 hasta el 9.23% de azufre, bajo las siguientes condiciones: Temperatura 90°C, tiempo de reacción 15 min, concentración del H₂O₂ 3% y 1.7 g de FeCl₃. Luego se trataron las muestras por una DSA con sílica gel y carb6n activado, se determin6 que el carb6n activado es el mejor adsorbente y removi6 hasta el 27.75% de azufre. Se combinaron los dos tratamientos (DSO y DSA) en un arreglo en serie de tres lechos de carb6n activado con una altura de 15 cm y se hall6 que se puede remover hasta el 92.56% de azufre del combustible pirolítico.

Palabra clave– Desulfurización, adsorción, oxidación, combustibles pirolíticos.

I. INTRODUCCIÓN

En la pirólisis de los residuos industriales como el aceite lubricante usado, llantas y plásticos estas son velozmente calentadas a alta temperatura en ausencia de oxígeno. Después del enfriamiento y la condensación se obtienen líquidos (combustible pirolítico) que de acuerdo a las condiciones del proceso pueden tener características de combustibles como la gasolina, diésel o residuales. Asimismo, se obtienen subproductos como carb6n y gas.

Los combustibles obtenidos de la pirólisis del aceite lubricante usado, llantas usadas, etc. tienen un alto contenido de compuestos azufrados, incluso mayor que en los combustibles destilados del petróleo crudo, porque las llantas contienen una gran cantidad de azufre procedente del proceso de vulcanización, y los residuos de los aceites lubricantes contienen también una gran cantidad de aditivos que mejoran la lubricidad, y este azufre finalmente pasa al combustible. Estos después de la combustión se convierten en SOx que son

un componente principal de la lluvia ácida que ocasiona la contaminación del aire y el deterioro del medio ambiente, también ocasiona el envenenamiento de los catalizadores en los equipos que tratan la emisiones de los automóviles como el NOx y el CO. El contenido de azufre en los combustibles comerciales continuamente están reduciéndose en la mayoría de los países del mundo y actualmente el límite máximo permisible (LMP) es 10 mg/kg en la UE, 15 mg/kg en EE. UU. y 50 mg/kg en Perú. La desulfurización es necesaria en la refinación y mejora de los combustibles para reducir la contaminación ambiental [1], [2], [3].

La desulfurización es la remoción del azufre o compuestos de azufre de los hidrocarburos o mezcla de hidrocarburos derivados del petróleo o gas natural. Este proceso puede también ser usado para tratar los hidrocarburos de otras fuentes como el esquisto bituminoso y el carb6n. La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso común usado en la industria de refinación del petróleo; donde se emplea hidrógeno para el hidrotreatment del fuel oil para obtener este combustible con contenido ultrabajo de azufre. El proceso HDS es el método preferido en la industria del petróleo debido a su alta tasa de eliminación de azufre, la estabilidad del catalizador y su facilidad de adaptación a la carga [4].

Los compuestos de azufre presentes en el petróleo crudo se dividen en grupos alifáticos (mercaptanos, sulfuros, disulfuros) y aromáticos refractarios (derivados de tiofenos). El método convencional, la hidrodesulfuración (HDS), utilizado por las refineras para la eliminación del azufre en el combustible, elimina eficientemente la mayoría de los compuestos alifáticos azufrados (tioles) de los combustibles. Sin embargo, no es eficaz en la eliminación de los compuestos aromáticos de azufre que son refractarios al tratamiento, estos compuestos aromáticos como el benzotiofeno (BT) y el dibenzotiofeno (DBT) son aproximadamente el 70% del total de compuestos 6rgano-azufrados en los combustibles. Adicionalmente el proceso de HDS requiere alta temperatura y alta presión y una alta dosificación de catalizador para alcanzar los objetivos deseados, típicamente la temperatura y la presión de hidrógeno en la HDS generalmente se mantienen en el rango de 300 a 400°C y de 5 a 13 MPa, respectivamente [5], [6], [7].

La desulfurización oxidativa (DSO) (Figura 1) incluye dos etapas: (i), oxidación en una primera etapa; y (ii), extracción líquida al final. Las mayores ventajas del proceso DSO son la baja temperatura y presión de reacción, y que no

se usa hidrógeno en el proceso. Otra característica de las DSO es que los compuestos refractarios (BT y DBT) que contienen azufre, sometidos a la DSO pueden ser fácilmente oxidados [8].

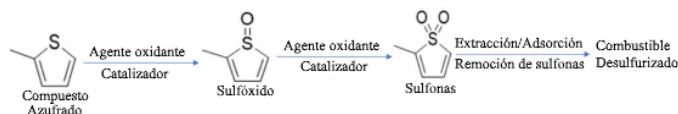


Fig. 1 Mecanismo de la desulfurización oxidativa (DSO) de un líquido pirolítico

Normalmente las reacciones de la DSO se pueden llevar a cabo a 50-60°C, presión atmosférica y ausencia de hidrógeno. En estas condiciones, el DBT (o sus derivados) se oxida a su correspondiente sulfónico polar (DBT-O) y/o sulfona (DBT-O₂), que se extrae fácilmente de la fase de combustible no polar por separación convencional como la adsorción o destilación. Se han investigado diversos agentes oxidantes, como H₂O₂, O₂, K₂FO₄, hidroperóxido de cumeno (CHP) e hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) para llevar a cabo las reacciones DSO. En la mayoría de las investigaciones se ha utilizado H₂O₂ como agente oxidante debido a su disponibilidad comercial y bajo costo; además, es no contaminante y comparativamente menos corrosivo. Los catalizadores son necesarios para la DSO, aquí están incluidos los óxidos metálicos (FeCl₃), las zeolitas, las estructuras organometálicas, los polioxometalatos y los compuestos a base de carbono los cuales muestran actividades prometedoras para las DSO [4], [6], [7].

La desulfurización por adsorción (DSA), es un método que se basa en la capacidad de un adsorbente sólido para adsorber selectivamente los compuestos organosulfurados, ya sea por adsorción física (desulfurización adsortiva) o por reacción química entre los compuestos organosulfurados en el combustible y el adsorbente, formando habitualmente sulfuros (desulfurización por adsorción reactiva). La adsorción de los compuestos de azufre depende de la naturaleza y el número de grupos funcionales de oxígeno (como ácido carboxílico, pirona, lactona, grupo fenólico) presentes en la superficie del carbón activado. En ambos casos, un parámetro crítico es la capacidad de regeneración del adsorbente [3], [7].

La eficiencia de la desulfurización adsortiva depende principalmente de las propiedades texturales del adsorbente como una gran área superficial y volumen de poros, más mesoporos y sitios activos superficiales, y buena resistencia estructural y estabilidad. La selectividad de los adsorbentes hacia los compuestos de azufre depende de la interacción física (fuerzas de Vander Waals) o química (enlaces sigma y pi) entre el adsorbato o las moléculas objetivo (azufre) y los sitios activos en la superficie del adsorbente. Se han investigado una amplia variedad de adsorbentes basados en óxidos metálicos (SiO₂, Al₂O₃, etc.), zeolitas, estructuras metalorgánicas (MOF) y carbono para la desulfurización como el carbón activado (AC) que se usa ampliamente como adsorbente debido a su bajo costo, gran área superficial (500 a

3000 m²/g), alta porosidad y poros ajustables. Se puede preparar a partir de precursores fácilmente disponibles y de bajo costo, como cáscara de arroz, bambú, llantas viejas, madera, desechos de huesos de frutas, desechos de plástico y cáscara de coco.

Karagiannakis et al. [9], estudiaron la desulfurización del diésel por medio de adsorción a condiciones ambientales. Emplearon carbón activado con área superficial de 1960-2053 m²/g, para reducir el contenido de azufre de 7.1 mg/kg a menos de 2 mg/kg, se investigaron varias estrategias para la regeneración del adsorbente parcialmente saturado. La más prometedora implicó el lavado del lecho de adsorción con un solvente orgánico y posterior calentamiento a 200°C bajo vacío, de este modo el lecho de carbón activado puede ser regenerado, hasta por siete ciclos sin presentar degradación.

Flores, et al. [10] desulfurizaron diésel pesado con 3.85% de azufre y un diésel con 0.04475% de azufre empleando un proceso de oxidación avanzada. Se preparó una solución acuosa con o sin H₂O₂ y catalizador (FeCl₃ y CuSO₄). Esta solución se añadió al fuel oil y se mezcló utilizando el agitador mecánico. Luego, la mezcla reactiva se colocó en un baño ultrasónico por un tiempo determinado, lográndose reducciones del contenido de azufre de 70% y 35% del contenido inicial, respectivamente. Todo el proceso discurrió a condiciones moderadas de presión y temperatura.

Al-Lal, et al. [3] realizaron un estudio detallado de la desulfurización de diferentes líquidos pirolíticos provenientes de la pirólisis de llantas, aceites lubricantes y plásticos usados, estos combustibles tenían una concentración inicial de azufre de 8300, 4210 y 1100 mg/kg. Después de las pruebas iniciales se optó por destilar el líquido pirolítico del aceite lubricante usado y se trabajó con el destilado intermedio —100 a 300°C— que presentó una concentración promedio de azufre de 3683 mg/kg. Se probó la DSO empleando ácido fórmico y H₂O₂ al 50% y sonicación a tres temperaturas —70, 80 y 90°C— en un baño termostático, luego se dejó reposar y se extrajo con metanol tres veces. Se obtuvo rendimientos de desulfurización entre 19% a 53%, encontrando problemas en la etapa de extracción con metanol porque la densidad del metanol es similar a la densidad del líquido pirolítico obtenido del lubricante usado. En el segundo procedimiento se realizó la DSO con H₂O₂ y se probó dos catalizadores —FeCl₃ y CuSO₄— seguido de una DSA donde se evaluaron tres adsorbentes —sílica gel, Florisil y Magnesol D-60—, en todos los casos la etapa de la DSO se realizó con sonicación. Los mejores resultados se obtuvieron con FeCl₃ como catalizador, y sílica gel como adsorbente a una temperatura de 90°C con lo que se consiguió un porcentaje de desulfurización del 87.5%.

Xiao, et al. fabricaron nano cristales de zeolita ZSM-5 con éxito por cristalización en gel asistida por vapor para controlar el tamaño de las partículas de zeolita dentro de 70 ~ 160 nm. Se realizaron experimentos de adsorción en lecho fijo para evaluar el rendimiento de la desulfurización sobre los adsorbentes sintetizados. Se usó 1 g en cada experimento, y los adsorbentes con tamaños de partículas de 0.250 a 0.425

mm. Se empleó una columna de adsorción de vidrio con un diámetro interior de 4 mm, y una altura de adsorbente de 11 cm. Los combustibles sintéticos con diferentes concentraciones de tiofeno (100, 300, 500 mg/kg) se inyectaron a razón de 0.1 ml/min en el lecho adsorbente y los combustibles desulfurizados se recolectaron a la salida de la columna de adsorción hasta alcanzar la saturación de adsorción. Se encontró que los nano cristales de ZSM-5 con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 200 lograron una eficiencia de desulfurización satisfactoria y la capacidad de ruptura se alcanzó a 0.0509 mmol S/g de adsorbente. Después del intercambio iónico de los nano cristales ZSM-5 con NH_4^+ y Ag^+ , se mejoraron las características mesoporosas y los sitios ácidos, lo que aumentó el rendimiento de la desulfuración por adsorción.

El objetivo de la presente investigación es determinar un esquema de desulfuración de combustibles pirolíticos empleando la adsorción y oxidación para emplear reactivos fácilmente accesibles y a condiciones moderadas de presión y temperatura.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Materiales

1) *Combustible pirolítico*: Se trabajó con siete muestras de un combustible pirolítico obtenido de la pirólisis de aceite lubricante usado, el combustible se obtuvo en la pirólisis al vacío a una temperatura de 445°C y 56 kPa. En cada muestra de combustible pirolítico se midió el contenido de azufre según la norma ASTM D4294 en un analizador de azufre Horiba SFLA-20. Las muestras no fueron sometidas a ningún pretratamiento y se usaron, así como llegaron.

2) *Reactivos*: Para la desulfurización oxidativas se empleó agua destilada, peróxido de hidrógeno al 30% v/v y tricloruro férrico Fermont®, grado analítico. En la desulfurización adsorptiva se trabajó con sílica gel Davisil® grado 646 y carbón activado Darco®.

B. Metodología

1) *Desulfurización oxidativa (DSO)*: Se emplearon como reactivos agua destilada, peróxido de hidrógeno al 30% v/v y tricloruro férrico como catalizador. Se preparó la solución oxidante (H_2O_2 al 3% v/v y 1.7 g de FeCl_3), 50 mL de esta solución fue agregada a 100 mL de combustible pirolítico y luego se lo calentó a una temperatura entre 30 a 90°C, con agitación constante y durante un tiempo entre 8 a 15 minutos dependiendo de la serie experimental. Luego se procedió a una filtración al vacío para separar el catalizador de la solución, seguidamente se colocó el filtrado en una pera de decantación por una hora para poder separar la fase orgánica de la fase acuosa (Figura 2), finalmente se analizó el contenido de azufre de la fase orgánica según ASTM D4294.

2) *Desulfurización adsorptiva (DSA)*: Se evaluó el comportamiento del lecho adsorbente para ello se preparó una columna de vidrio de 2 cm de diámetro interno en la cual se empaca el lecho adsorbente —sílica gel o carbón activado— a diferentes alturas. Se estudió el efecto del tipo y altura del

lecho adsorbente. Se tomó un volumen de líquido pirolítico sin ningún pretratamiento y se lo pasó por la columna de adsorción y al líquido desorbido se le midió el contenido de azufre según ASTM D4294.

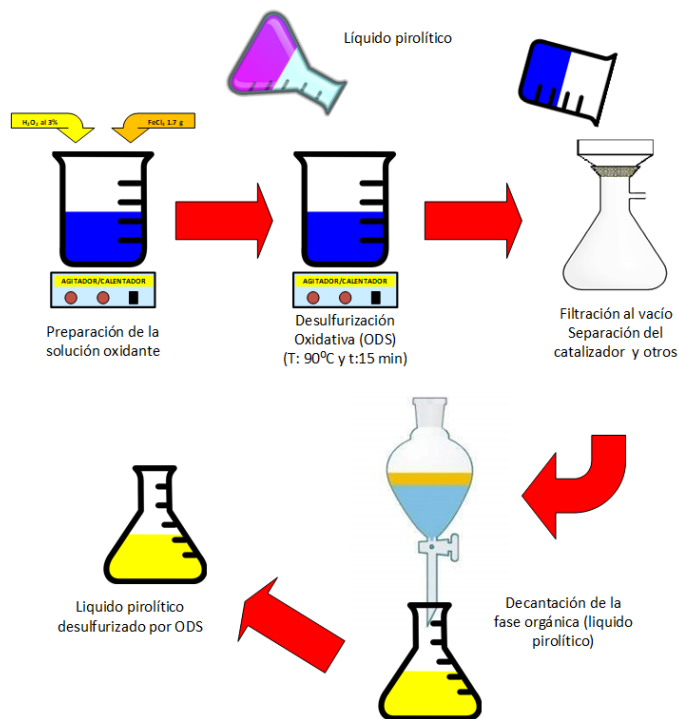


Fig. 2 Esquema de la desulfurización oxidativa (DSO) de un líquido pirolítico

3) *Desulfurización combinada (DSO+DSA)*: Se evaluó el comportamiento combinado (DSO + DSA), en este caso la fase orgánica proveniente de la desulfurización oxidativa fue pasada por un lecho adsorbente de sílica gel y en otra corrida por un lecho de carbón activado (Figura 3). Se estudió el efecto del tipo y altura del lecho adsorbente. Al líquido desorbido se le midió el contenido de azufre según ASTM D4294.

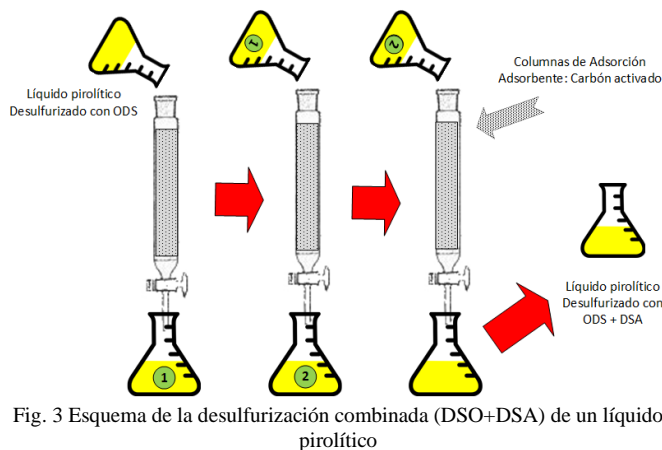


Fig. 3 Esquema de la desulfurización combinada (DSO+DSA) de un líquido pirolítico

4) *Calculo de la eficiencia de la desulfurización:* En cada etapa se calculó el % de desulfurización según:

$$\% \text{ Desulfurización} = \frac{[S]_{\text{inicial}} - [S]_{\text{final}}}{[S]_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (1)$$

Donde:

[S] : Concentración de azufre en %

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización del combustible pirolítico

El combustible pirolítico sin tratar (muestras M1, M2, M3, M4, M5, M6 y M7) presentan las siguientes concentraciones de azufre determinadas según ASTM D4294, como se detalla en la Tabla I.

TABLA I
CONCENTRACIÓN DE AZUFRE EN EL COMBUSTIBLE PIROLÍTICO

Muestra	Método	% Azufre
M1	ASTM D4294	0.11387
M2	ASTM D4294	0.12668
M3	ASTM D4294	0.09908
M4	ASTM D4294	0.11896
M5	ASTM D4294	0.11002
M6	ASTM D4294	0.11326
M7	ASTM D4294	0.07679

B. Resultados de la desulfurización oxidativa (DSO)

En la Tabla II, se muestra el efecto de la variación de la temperatura en la desulfurización del combustible pirolítico, se obtuvo que la temperatura de 90°C muestra el mayor porcentaje de desulfurización con un valor de 9.23% de remoción de azufre, estos resultados concuerdan con lo hallado por [3] quien reporta que la temperatura de trabajo es 90°C y que valores por encima o por debajo no muestran ganancias significativas en el proceso de desulfurización. También Hossain et al. [4] en una revisión sobre el DSO encontró que la temperatura de trabajo varía entre 50 a 90° dependiendo del sistema oxidante con que se está trabajando. Las eficiencias de desulfurización reportadas en el presente trabajo son menores a las halladas en investigaciones anteriores, pero se debe considerar que la separación de la fase orgánica se realizó solo por decantación y no se realizó ninguna extracción por solvente o tratamiento posterior.

TABLA II
DESULFURIZACIÓN OXIDATIVA – EFECTO DE LA TEMPERATURA

Muestra	Desulfurización Oxidativa (DSO)		% Azufre después de la DSO	% Desulfurización
	Parámetros operativos	Temperatura reacción (°C)		
M5	100 mL muestra,	30	0.11002	0.00
M5	50 mL 3% H ₂ O ₂ , FeCl ₃ 1.7 g, y 15	60	0.10644	3.25
M5	min. contacto	90	0.09987	9.23

En la Tabla III, se muestra el efecto de la concentración del H₂O₂ en el proceso de desulfurización del combustible pirolítico. El aumento de la concentración del peróxido de hidrógeno no aumenta el % de desulfurización, al contrario, la disminuye.

TABLA III
DESULFURIZACIÓN OXIDATIVA – EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL H₂O₂

Muestra	Desulfurización Oxidativa (DSO)		% Azufre después de la DSO	% Desulfurización
	Parámetros operativos	% H ₂ O ₂ en 50 mL de solución		
M5	100 mL muestra, FeCl ₃ 1.7 g, 90°C	3.0	0.09987	9.23
M6	y 15 min. contacto	16.3	0.10754	5.05

En la Tabla IV, se muestra el efecto del tiempo de reacción sobre el proceso de desulfurización del combustible pirolítico. Con un tiempo de reacción de 15 minutos se logra una desulfurización del 9.23% a mayores tiempos no se logró un aumento significativo en el % de desulfurización.

TABLA IV
DESULFURIZACIÓN OXIDATIVA – EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN

Muestra	Desulfurización Oxidativa (DSO)		% Azufre después de la DSO	% Desulfurización
	Parámetros operativos	Tiempo de reacción (min.)		
M1	100 mL muestra, 50 mL H ₂ O ₂ 3%	8	0.10800	5.16
M5	FeCl ₃ 1.7 g, y 90°C	15	0.09987	9.23

En las investigaciones revisadas [10], [3] que son sistemas análogos al de este trabajo los tiempos de reacción están entre 7.5 min a 30 min, en la referencia [8] se menciona que tiempos mayores a 15 minutos tienen como desventaja que el oxidante puede reaccionar con los alquenos y aromáticos presentes en el combustible degradándolo. En investigaciones como [4] donde el combustible estudiado es sintético (alcano más un patrón de azufre) se suelen tener tiempos de reacción mayores porque esas reacciones secundarias no se presentan, allí se reportan tiempos de reacción entre 50 a 420 minutos.

Se analizó el efecto de la temperatura en la desulfurización oxidativa, los resultados mostrados en la Tabla II, indican que la temperatura de 90°C maximiza el porcentaje de desulfurización alcanzándose un 9.23% de remoción. Se estudió el efecto de variar la concentración del agua oxigenada, no se aprecia una mayor remoción al incrementar la concentración del peróxido. El tiempo de reacción también fue investigado, de los resultados mostrados en la Tabla IV, se concluye que el tiempo mínimo de reacción es de 8 minutos, pero se trabajó en las futuras series experimentales a 15 minutos pues los resultados indican que se puede obtener mejores resultados a esas condiciones.

La desulfurización oxidativa alcanza porcentajes de desulfurización entre 3.25% y 9.23%, estos valores relativamente bajos pueden explicarse porque no se ha realizado la extracción de la fase orgánica con un solvente, sino sólo se ha realizado una decantación por lo que muchos

de los compuestos azufrados oxidados permanecen en la fase orgánica.

Se establece que las mejores condiciones para lograr la mayor remoción en la fase de desulfurización oxidativa son: Temperatura 90 °C, tiempo de reacción 15 min, concentración del H₂O₂ 3% y masa del FeCl₃ 1.7g.

C. Resultados de la desulfurización adsortiva (DSA)

Se procedió a realizar sólo una desulfurización adsortiva, se evaluaron dos adsorbentes: Sílica gel y carbón activado y diferentes alturas del lecho adsorbente. Los resultados se muestran en la Tabla V, ellos indican que el mejor adsorbente es el carbón activado con una altura mínima del lecho de 10 cm para una columna de dos cm de diámetro interno. El mejor porcentaje de desulfurización es de 27.75% y se consigue con carbón activado y con una altura de lecho de 12.8 cm.

TABLA V
DESULFURIZACIÓN ADSORTIVA – EFECTO DE LA ALTURA DEL LECHO
ADSORBENTE

Muestra	Desulfurización Adsorptiva (DSA)		% Azufre después de la DSA	% Desulfurización
	Adsorbente	Altura lecho (cm)		
M1	Sílica Gel	10.0	0.10227	10.19
M1	Sílica Gel	12.8	0.09896	13.09
M3	Carbón Activado	10.0	0.06012	21.71
M7	Carbón Activado	12.8	0.07159	27.75

Saha et al. [7] en su revisión sobre la DSA con carbón activado reportan que la adsorción de un compuesto azufrado patrón (DBT) alcanza hasta el 98.5% pero hay que tener presente que ese reporte es sobre un combustible sintético (alcano más DBT) por lo que las interacciones de un combustible real con el lecho adsorbente serán diferentes como en la presente investigación donde el líquido pirolítico alimentado a la columna de adsorción no ha recibido ningún tratamiento previo.

D. Resultados de la desulfurización combinada (DSO+DSA)

Los resultados anteriores indican que ni la desulfurización oxidativa (DSO) o la desulfurización adsorptiva (DSA) por si solas pueden remover eficientemente los compuestos azufrados del combustible pirolítico, por ello se procedió a realizar una desulfurización combinada, en el primer paso se realizó la desulfurización oxidativa a fin de hacer disponibles los compuestos azufrados (en forma de sulfóxido) y en la segunda etapa con la adsorción se procede a retirarlos del combustible pirolítico.

En la Tabla VI se aprecia que la combinación de desulfurización oxidativa y adsorción en carbón activado (CA) con una altura de lecho de 15 cm es la que logra el más alto porcentaje de desulfurización, 55.21%.

En la investigación de Al-Lal, et al. [3] en un sistema análogo se obtuvo un porcentaje de desulfurización del 87.5% usando sílica gel como adsorbente con una altura de lecho de 12 cm, la diferencia con nuestro proceso está en que no hemos

usado sonicación para la etapa DSO, Al-Lal reporta que cuando no se realiza la sonicación el rendimiento cae a 52.2% valor que es muy cercano al que reportamos.

TABLA VI
RESULTADOS DE LA DESULFURIZACIÓN COMBINADA

Muestra	Desulfurización Oxidativa (DSO)	Desulfurización Adsorptiva (DSA)		% Azufre después del tratamiento combinado	% Desulfurización
		Adsorbente	Altura lecho (cm)		
M1	100 mL muestra, 50 mL H ₂ O ₂ 3%, FeCl ₃ 1.7 g, 90°C, y 15 min. contacto	SG	9.6	0.06408	43.73
M2		CA	10.0	0.06861	45.84
M3		CA	12.8	0.04697	52.59
M4		CA	15.0	0.05328	55.21

Se decidió estudiar el efecto de reusar el mismo lecho adsorbente, para ello se pasó por el mismo lecho de carbón activado alcuotas de una muestra que había sido tratada con la desulfurización oxidativa (DSO) para evaluar la capacidad de retención de compuestos azufrados, los resultados presentados en la Tabla VII indican que la columna se puede reusar pero que a medida que aumentan los reúsos el porcentaje de remoción disminuye.

Las investigaciones revisadas [7], [9] indican que es factible reusar la columna de adsorción entre 2 a 7 veces dependiendo del adsorbente y del tipo de tratamiento para el reuso —en algunos casos son lavadas con solvente y en otros tratadas térmicamente para eliminar los compuestos azufrados adsorbidos— y que las eficiencias en el proceso de desulfurización caen entre 5% a 10%. En nuestro caso la columna fue lavada con una sola pasada de 30 mL de diésel ULSD (< 10 mg/kg de azufre) entre cada corrida de adsorción.

TABLA VII
RESULTADOS DE LA DESULFURIZACIÓN COMBINADA – EFECTO DE REUSAR LA COLUMNA DE ADSORCIÓN

Muestra	Desulfurización Oxidativa (DSO)	Desulfurización Adsorptiva (DSA)		% Azufre después del tratamiento combinado	% Desulfurización
		Adsorbente	Altura lecho (cm)		
M2	100 mL muestra, 50 mL H ₂ O ₂ 3%, FeCl ₃ 1.7 g, 90°C, y 15 min. contacto	CA	10	0.06861	45.84
M2		CA	10	0.07385	41.70
M2		CA	10	0.07679	39.38

Finalmente se procedió a estudiar el efecto de añadir etapas de tratamiento combinado (DSO+DSA) al líquido pirolítico. En la Tabla VIII se muestran los resultados de un proceso de una etapa de desulfurización oxidativa seguida de una adsorción en tres columnas consecutivas. Considerando que la muestra inicial M2 tiene 0.12668% de azufre y después de salir de la tercera columna de adsorción tiene una concentración de 0.00943% de azufre y aplicando la ecuación

(1) se obtiene que el porcentaje global de desulfurización es de 92.56%.

TABLA VIII
RESULTADOS DE LA DESULFURIZACIÓN COMBINADA – EFECTO DE AÑADIR COLUMNAS DE ADSORCIÓN

Muestra	Desulfurización Oxidativa (DSO)	Desulfuración Adsorptiva (DSA)		% Azufre después del tratamiento combinado	% Desulfurización
		Adsorbente	Altura lecho (cm)		
M2	100 mL muestra, 50 mL H ₂ O ₂ 3%, FeCl ₃ 1.7 g, 90°C, y 15 min. contacto	CA	15	0.05328	55.21
M2		CA	15	0.02811	47.24
M2		CA	15	0.00943	66.45

IV. CONCLUSIONES

En vista a los resultados obtenidos se concluye que la etapa de desulfurización oxidativa (DSO) es clave y necesaria para el proceso de desulfurización de los combustibles pirolíticos pues el tratamiento por adsorción no es eficiente si previamente no se ha oxidado la muestra.

Las mejores condiciones para lograr la mayor remoción en la fase de desulfurización oxidativa son: Temperatura 90°C, tiempo de reacción 15 min, concentración del H₂O₂ 3% y masa del FeCl₃ 1.7 g.

No es necesario realizar una extracción con solventes en la desulfurización oxidativa porque en la etapa adsorptiva se pueden retirar eficientemente los compuestos azufrados, asimismo esto implica formular un proceso menos intensivo en el uso de energía pues no se requeriría un extractor líquido-líquido y una columna de destilación o un equipo para la recuperación del solvente.

Para la etapa de desulfurización adsorptiva las mejores condiciones son: Adsorbente carbón activado, altura del lecho 15 cm por cada 100 mL de muestra procesada, temperatura ambiente.

La desulfurización oxidativa (DSO) y la desulfurización adsorptiva (DSA) por sí solas no pueden remover eficientemente los compuestos azufrados de los combustibles pirolíticos.

Con la desulfurización combinada (DSO+DSA) se logran remociones de azufre de hasta el 55.21% en una sola etapa. Adicionalmente se verificó que la columna de adsorción se puede rehusar hasta tres veces sin pérdidas apreciables en su capacidad de remoción de compuestos azufrados.

Finalmente, se verificó que el esquema combinado de DSO más tres etapas de adsorción con carbón activado (DSA)

puede remover hasta el 92.56% de los compuestos azufrados presentes en el combustible pirolítico.

Se concluye que es factible desulfurizar un combustible pirolítico empleando un esquema que combine la desulfurización oxidativa empleando H₂O₂ al 3% y FeCl₃ más tres etapas de desulfurización adsorptiva con carbón activado como lecho adsorbente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería por el financiamiento del proyecto y a los Sres. Alexander Álvarez Domínguez, Paolo Del Águila Rojas y Oliver Tumbay Chuquizuta por su apoyo en la realización de los experimentos.

REFERENCIAS

- [1] Y. Wang *et al.*, “Ultra-Deep Oxidative Desulfurization of Model Oil Catalyzed by In Situ Carbon-Supported Vanadium Oxides Using Cumene Hydroperoxide as Oxidant,” *Chem. Sel.*, vol. 5, no. 7, pp. 2148–2156, 2020, doi: 10.1002/slct.201903893.
- [2] Y. Zhang, G. Ji, F. Ullah, and A. Li, “Polyoxometalate catalyzed oxidative desulfurization of diesel range distillates from waste tire pyrolysis oil,” *J. Clean. Prod.*, vol. 389, pp. 1–11, 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.136038.
- [3] A. M. Al-Lal, D. Bolonio, A. Llamas, M. Lapuerta, and L. Canoira, “Desulfurization of pyrolysis fuels obtained from waste: Lube oils, tires and plastics,” *Fuel*, vol. 150, pp. 208–216, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.02.034.
- [4] M. N. Hossain, M. K. Choi, and H. S. Choi, “A review of the desulfurization processes used for waste tire pyrolysis oil,” *Catalysts*, vol. 11, no. 7, 2021, doi: 10.3390/catal11070801.
- [5] G. I. Danmaliki and T. A. Saleh, “Influence of conversion parameters of waste tires to activated carbon on adsorption of dibenzothiophene from model fuels,” *J. Clean. Prod.*, vol. 117, pp. 50–55, 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.01.026.
- [6] A. D. Bokare and W. Choi, “Bicarbonate-induced activation of H₂O₂ for metal-free oxidative desulfurization,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 304, pp. 313–319, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.063.
- [7] B. Saha, S. Vedachalam, and A. K. Dalai, “Review on recent advances in adsorptive desulfurization,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 214, p. 106685, 2021, doi: 10.1016/j.fuproc.2020.106685.
- [8] J. M. Campos-Martin, M. C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, and J. L. G. Fierro, “Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 85, no. 7, pp. 879–890, 2010, doi: 10.1002/jctb.2371.
- [9] G. Karagiannakis, P. Baltzopoulou, I. Dolios, and A. G. Konstandopoulos, “Liquid-Phase adsorptive desulfurization of diesel fuel,” in *9o ΠΕΣΧΜ: Η Συμβολή της Χημικής Μηχανικής στην Αειφόρο Ανάπτυξη*, 2013, pp. 1–9.
- [10] R. Flores, A. Rodas, and W. Chavarria, “Desulfurization of fuel oils using an advanced oxidation method,” *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, vol. 49, pp. 341–342, 2004, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/267263052_Desulfurization_of_fuel_oils_using_an_advanced_oxidation_method