

Sodificación de la zeolita del yacimiento "Tasajeras" a escala de planta piloto

Carlos de las Pozas, Serafín Núñez,* Clara Bécker, Nara Ginarte, Maricela Díaz,* Carlos Portal* y Jorge Balmaseda.**

Departamento de Zeolitas, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 No. 15807, Cubanacán, Playa, Apartado Postal 6880, Habana 10600, Ciudad de La Habana, Cuba. *Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echevarría".

**Departamento de Química Analítica, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 No. 15807, Cubanacán, Playa, Apartado Postal 6880, Habana 10600, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 7 de junio de 1999. Aceptado: 13 de octubre de 1999.

Palabras clave: zeolita, sodificación, diseño factorial de experimento.
Key words: zeolite, sodification, factorial experimental design.

RESUMEN. A finales de la década de los ochenta, se demostró que la fracción molar equivalente de sodio en las zeolitas de los tipos HEU y MOR tiene que ser mayor o igual a 0,8 mEq/g para que en el proceso de transformación hidrotermal de ellas, en una zeolita del tipo FAU no se formen otros productos. Posteriormente, se demostró la posibilidad de sintetizar zeolita LTA a partir de los licores de lavado de zeolita FAU en caso de que la segunda se obtuviera muy pura. Se presenta, de esta forma, la posibilidad de sintetizar zeolita LTA por un procedimiento económicamente viable, pero que requiere de un intercambio eficiente del material de partida. En este trabajo se estudió el intercambio con sodio en un reactor de lecho fluidizado que contenía zeolita del yacimiento "Tasajeras" mediante un diseño factorial 2^2 de experimento. Como variables independientes del diseño se tomaron: la concentración de sodio [14 y 18 % (p/p)] y el pH (7 y 9) de la disolución de intercambio. Las variables de salida fueron: la fracción molar equivalente de sodio en el mineral, que caracteriza la termodinámica del proceso y la relación entre el coeficiente de difusión efectivo y el cuadrado del radio de los cristales de zeolita, que caracteriza su cinética. El análisis estadístico reveló que las variables independientes no afectan la termodinámica del proceso de intercambio aunque sí influyen significativamente en su cinética. La variable independiente más significativa en el último caso fue la concentración de sodio en la disolución de intercambio.

ABSTRACT. Towards the end of the eighties it was demonstrated that the sodium molar equivalent fraction in the HEU and MOR zeolites types has to be greater or equal to 0,8 mEq/g in order to avoid other products formation during hydrothermal transformation process of them into FAU type. Subsequently it was shown the possibility of synthesizing LTA zeolite starting from the FAU zeolite washing liquors in case the last one is gotten very pure. In this way, the possibility of synthesizing LTA zeolite by an economically viable procedure appears but it requires of an efficient exchange of starting material. In this paper the exchange of zeolite from "Tasajeras" Deposit with sodium in a fluidized bed reactor was studied by means of a 2^2 factorial experimental design. The influence of sodium concentration and pH of the solution over molar fraction of sodium in mineral and effective diffusion coefficient and crystal square radius relation were evaluated. It was established that the equivalent molar fraction of sodium in the mineral does not depend on its solution concentration [14-18 % (p/p)] or pH (7-9). Likewise, it was observed a dependence between effective coefficient and crystal square radius relation and above mentioned variables. The most significant of them was the sodium concentration in exchange solution.

INTRODUCCION

A finales de la década de los ochenta De las Pozas *et al.*^{1,2} estudiaron la influencia de la composición catiónica de las zeolitas de los tipos HEU y MOR en el proceso de transformación hidrotermal de ellas, en otra del tipo FAU. En dichos estudios, se demostró que la fracción molar equivalente de sodio en el material de partida tiene que ser mayor o igual a 0,8 mEq/g para que se forme zeolita FAU de elevada pureza.² Un trabajo posterior³ demostró la posibilidad de sintetizar zeolita LTA a partir de los licores de lavado de zeolita FAU en caso de que la segunda se obtuviera muy pura. Se presenta, de esta forma, la posibilidad de sintetizar zeolita LTA por un procedimiento económicamente viable.

Entre las zeolitas naturales cubanas más abundantes no se cuenta con ninguna que contenga las de tipo HEU o MOR como única fase, sino que ellas se encuentran mezcladas. Una de las zeolitas cubanas que más se comercializa es la del yacimiento "Tasajeras" la cual, es una mezcla de esas zeolitas y puede ser utilizada como material de partida en la síntesis de zeolita FAU.^{1,2} Este hecho da la posibilidad de sintetizar zeolitas FAU y LTA por una vía muy económica y a partir de materias primas nacionales muy abundantes. Se impone, entonces, el estudio del escalado de dicho proceso de síntesis

para lo cual es indispensable comenzar por el proceso de sodificación.

El intercambio iónico en zeolitas ha sido extensamente estudiado.^{4,7} Los factores que más afectan este proceso son: la concentración de los iones en la disolución de intercambio y el pH. Puesto que en la síntesis de zeolita LTA se requiere un proceso de sodificación eficiente, es necesario buscar las concentraciones de NaCl y el pH en la disolución que logren que la fracción molar equivalente de sodio en la zeolita del yacimiento "Tasajeras" sea mayor o igual que 0,8 en el menor tiempo posible.

El objetivo del presente trabajo consistió en determinar la influencia de la concentración de NaCl de la disolución y su pH en la fracción molar equivalente de sodio en el mineral y en la relación entre el coeficiente de difusión efectivo y el cuadrado del radio de los cristales en un reactor de lecho fluidizado utilizando un modelo factorial 2². La fracción molar equivalente de sodio en el mineral es un parámetro que cuantifica el grado de intercambio catiónico alcanzado mientras que la relación entre el coeficiente de difusión efectivo y el cuadrado del radio de los cristales cuantifica la cinética del intercambio. De esta manera, se estudia la influencia de la concentración de NaCl de la disolución y su pH, en el grado y la cinética de intercambio.

MATERIALES Y METODOS

En lo adelante serán utilizadas las notaciones que a continuación se exponen con el fin de simplificar las explicaciones:

C_{NaCl} Concentración de NaCl de la disolución.

f_m^{Na} Fracción molar equivalente de sodio en el mineral.

D Coeficiente de difusión efectivo.

r_o Radio de los cristales.

El material de partida fue mineral zeolítico del yacimiento "Tasajeras"; que presentó un contenido de zeolita de (80 ± 10)% dado por una mezcla de Mordenita (41 ± 10)% y Clinoptilolita (39 ± 10)% (Tabla 1).

El material zeolítico se molió y tamizó entre 0,5 y 1 mm. Esta fracción representó un 33 % de la masa total. Al terminar el tamizado, la fracción escogida se sometió a un proceso de intercambio en un reactor de lecho fluidizado diseñado y construido para este fin (Fig. 1).

El reactor funciona de la forma siguiente: a través de la válvula 6 se carga el reactor A con zeolita proveniente de la tolva C. A continuación, se adiciona el NaCl necesario en el

calentador B, el cual debe haberse cargado previamente con agua utilizando la bomba D y las válvulas 1 y 7. La disolución de NaCl se prepara con el agua que contiene el calentador B. Una vez preparada la disolución, el intercambio se realiza haciendola circular a través del reactor mediante la bomba D y dejando abiertas solamente las válvulas 4 y 7.

La cantidad de sodio contenida en el material zeolítico antes y después del intercambio, se determinó por espectroscopia de absorción atómica, en un equipo SP 1900 (Pye Unicam), mientras que su extracción se llevó a cabo mediante el tratamiento del mineral con ácido clorhídrico.

Para determinar D/r_o², se asumió que la ecuación que describe la dependencia entre U(t) (relación entre la fracción molar de sodio en el tiempo t y en el equilibrio) y el tiempo viene dada por:⁸

$$U(t) \approx \frac{6}{r_0} \cdot \left(\frac{D \cdot t}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

se representó U(t) en función de t^{1/2} y a partir de la pendiente de la recta obtenida se estimó D/r_o². Como el r_o promedio no estaba bien determinado se prefirió utilizar D/r_o² en lugar de D para caracterizar la cinética del proceso de intercambio.

La influencia de la C_{NaCl} y del pH de la disolución de intercambio sobre f_m^{Na} y D/r_o², se estudió por medio de un diseño factorial 2² de experimento (Tabla 2). La reproducibilidad de las mediciones se evaluó a través de cuatro experimentos en el centro del diseño de experimentos. Es de destacar que el modelo se ajustó teniendo en cuenta las respuestas obtenidas en el centro del plano. Esta práctica no es habitual, pero contri-

Tabla 1. Fracción molar catiónica equivalente del mineral.

Catión	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Fracción (mEq/g)	0,64	0,25	0,05	0,06

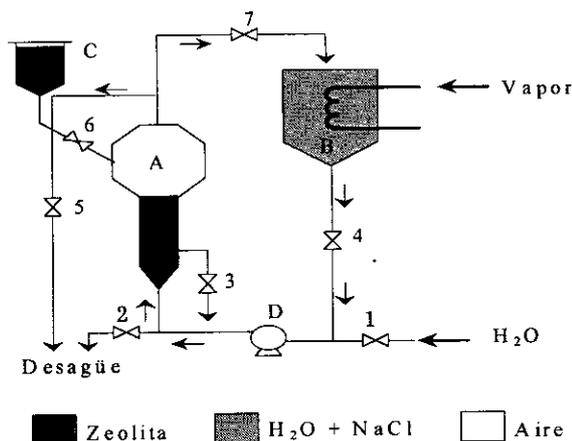


Fig. 1. Esquema del reactor de lecho fluidizado. A. Reactor de lecho fluidizado. B. Calentador. C. Tolva de zeolita. D. Bomba de impelente Cerrado. Las llaves se enumeraron del 1 al 7 para facilitar la comprensión del esquema.

Tabla 2. Variables de entrada (C_{NaCl} y pH) y de salida (f_m^{Na}, D/r_o²) del diseño de experimento factorial 2².

C _{NaCl} (%) ^a	pH	f _m ^{Na} (mEq/g)	D/r _o ² · 10 ¹⁰ (s ⁻¹)
14,0	7	0,866	0,48
18,6	7	0,862	1,05
14,0	9	0,868	0,84
18,6	9	0,864	2,05
16,3	8	0,871	1,08
16,3	8	0,868	1,06
16,3	8	0,860	1,12
16,3	8	0,865	1,11

^a p/p.

buye a mejorar la bondad del ajuste a los datos experimentales y con ello, las posibilidades del modelo para ser utilizado con fines predictivos. En la práctica sólo se realizaron ocho experimentos, los cuales fueron utilizados para evaluar, a la vez, f_m^{Na} y D/r_o^2 .

La temperatura (85 °C), la relación sodio/mineral (1,4) y el tiempo de contacto entre el mineral y la disolución de intercambio (4 h) se mantuvieron constantes durante los experimentos.

RESULTADOS Y DISCUSION

La C_{NaCl} , el pH y la interacción entre estas dos variables no influyeron significativamente en f_m^{Na} para $\alpha = 0,005$, ya que la t de Student crítica [$t_{\alpha=0,005}(3) = 5,841$] fue mucho mayor que la t calculada para los coeficientes: B_c , B_{pH} y B_{C-pH} (Tabla 3), por lo que ninguno de ellos resultó significativo. La variable de salida D/r_o^2 , por su parte, sí depende significativamente de la C_{NaCl} , el pH y la interacción entre ellas para $\alpha = 0,005$. Esta afirmación se comprueba fácilmente teniendo en cuenta que la t de Student crítica [$t_{\alpha=0,005}(3) = 5,841$] es menor que las estimadas para los coeficientes B_c , B_{pH} y B_{C-pH} (Tabla 3). La magnitud de los coeficientes, por su parte, revela que C_{NaCl} es la variable independiente más significativa mientras que la interacción entre ésta y el pH es el factor que menos influye (Fig. 2). Además, todos los coeficientes son positivos por lo que si se pretende mejorar el intercambio es necesario aumentar tanto el pH como la concentración de NaCl en la disolución. Este aumento está, por supuesto, limitado por factores económicos, ya que ambos requieren de un aumento de la cantidad de reactivos a utilizar.

Se observó, además, que la dirección del gradiente es cercana a la dirección de la recta que une a los puntos (-1,-1) y (1,1), por lo que si se desea aumentar el valor de D/r_o^2 es necesario incrementar X_c y X_{pH} (Fig. 2).

Los valores del estadígrafo de Fisher (F) correspondientes a cada uno de los modelos (Tabla 3) fueron menores que el tabulado para $\alpha = 0,01$ [$F_{\alpha=0,01}(1,3) = 34,12$]; por lo que se pudo concluir que ambos modelos son adecuados para $\alpha = 0,01$.

El hecho de que el modelo sea adecuado no quiere decir que pueda ser utilizado con fines predictivos. Una afirmación de esta naturaleza sólo puede ser hecha sobre la base de una prueba de bondad de ajuste. La χ^2 calculada a partir de los valores de D/r_o^2 experimentales y estimados a partir del modelo fue $2,395 \cdot 10^{-13}$. Di-

Tabla 3. Resultados del ajuste del modelo $Y = B_0 + B_c \cdot X_c + B_{pH} \cdot X_{pH} + B_{C-pH} \cdot X_c \cdot X_{pH}$ (donde las X son las variables reducidas correspondientes a las de entrada) a las variables de salida f_m^{Na} y D/r_o^2 .

Coeficiente	Modelo para f_m^{Na}		Modelo para D/r_o^2	
	Valor	t^a	Valor $\cdot 10^{11}$	t^b
B_0	0,866	2 952,404	10,99	686,175
B_c	-0,002	3,411	4,45	138,968
B_{pH}	0,001	1,706	3,40	106,178
B_{C-pH}	0,000	0,000	1,60	49,966
Fisher ^a	0,030 3		0,165 1	

^a La varianza debida a la desviación entre el modelo y la función real tiene un solo grado de libertad. ^b La varianza debida al error de medición tiene tres grados de libertad. ^c Por lo tanto, t tiene tres grados de libertad mientras que F tiene uno y tres.

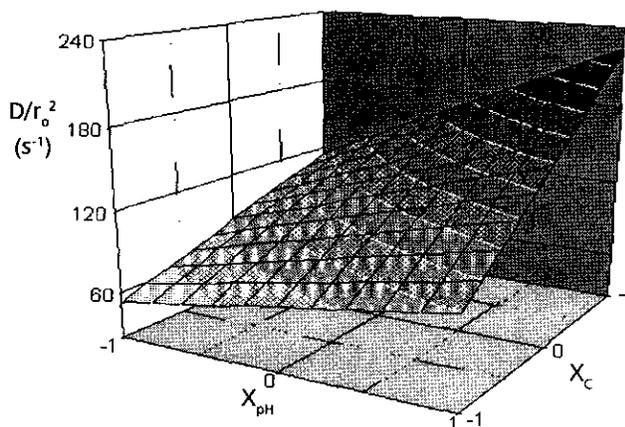


Fig. 2. Superficie respuesta de D/r_o^2 en función de las variables reducidas X_c y X_{pH} .

cho valor resultó considerablemente más pequeño que el tabulado para $\alpha = 0,005$ [$\chi^2_{0,005}(7) = 0,989$] por lo que se pudo concluir que el modelo se ajusta a los datos experimentales con, al menos, un 99,5 % de probabilidad según una prueba de χ^2 , y por consiguiente, el modelo ajustado puede ser utilizado para estimar los valores de D/r_o^2 con un error relativamente pequeño. Este resultado tiene gran repercusión económica, puesto que los modelos utilizados con este fin suelen ser de segundo orden y requieren de diseños factoriales centrales compuestos o 3^n de experimentos cuya realización sería muy costosa.

CONCLUSIONES

La variación de la concentración de NaCl en el intervalo de 14 a 18,6 % (p/p) y del pH en el intervalo de 7 a 9 de la disolución de intercambio, no afecta la composición catiónica final de la muestra. Sin embargo, estas mismas variables sí influyen significativamente en la variación de la relación entre el coeficiente de difusión efectivo y el cuadrado del radio de los cristales si se hacen variar en los intervalos antes mencionados. Los mayores valores de dicha relación se obtienen para los niveles superiores

de las variables de entrada del modelo propuesto y el factor que más influye es la concentración de NaCl de la disolución de intercambio.

BIBLIOGRAFIA

- De las Pozas C., Roque R., Carballo E. y Carreras M. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, **19**, 37, 1988.
- De las Pozas C., Díaz D., Pérez J., Roque R. and Magi M. *Zeolites*, **9**, 33, 1989.
- De las Pozas C., Becker C., Carreras M., Márquez T., Ginarte N. y Roque R. Síntesis de Zeolita LTA, MFI y SAPO a partir de Zeolitas Naturales, III Conferencia Internacional de Zeolitas Naturales, Ciudad de La Habana, 1991.
- Barrer R.M. *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. Edited by L. B. Sand and F. Mumpton, Pergamon Press, 385, 1978.
- Barrer R.M. and Townsend R. P. *Zeolites*, **5**, 287, 1985.
- Barrer R. M., Papadopoulos R. and Rees L.V.C.J. *Inorg. Nuclear Chem.*, **29**, 2047, 1967.
- Chelishhev N.F.I., Volodin V.F. *Geokhimiia*, **12**, 1803, 1976.
- Roque R. Física Química de las Zeolitas, Capítulo 4, Centro Nacional de Investigaciones Científicas y Ministerio de Educación Superior, Ciudad de La Habana, 1988.
- Köllner H. *Ingeniería Química*, **7**, 30, 1971.