

SEPARACION DE OXIGENO, NITROGENO Y METANO CON ZEOLITA CUBANA NATURAL Y MODIFICADA CON H^+ , Li^+ , Na^+ y K^+

M. Autié Pérez y D. Rodríguez*

Laboratorio de Zeolitas, Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, *Laboratorio Central de Minerales, Ministerio de la Industria Básica, Virgen del Camino y Línea del Ferrocarril, San Miguel del Padrón, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 27 de mayo de 1995.

RESUMEN. Se determinan los calores de adsorción y el poder separador para los componentes de una mezcla de O_2 - N_2 - CH_4 en la zeolita del yacimiento Tasajera en su estado natural y modificada por intercambio catiónico. Se encuentra que en la muestra en estado natural y en las formas Li^+ , Na^+ y K^+ el CH_4 eluye primero que el O_2 y el N_2 . La forma catiónica más eficiente para la separación de los tres componentes es la ácida que presenta el orden de retención $O_2 < N_2 < CH_4$ con valores de los calores de adsorción en orden inverso.

ABSTRACT. Adsorption heats and separation capacities are determined in natural and modified zeolites from Tasajera deposit. Methane has the lower retention time and adsorption heat, followed by oxygen and nitrogen. However, in the most efficient cationic form for sample separation, the H^+ , the retention-time follow the order $O_2 < N_2 < CH_4$ and adsorption heat values follow the inverted values.

INTRODUCCION

Como es conocido las zeolitas son aluminosilicatos de estructura porosa con cavidades y sistemas de canales cuyos diámetros tienen dimensiones bien definidas, lo que las hace portadoras de la propiedad de tamiz molecular, siendo capaces de separar los componentes de las mezclas de gases y líquidos según sus dimensiones, polaridad, momento de cuadrupolo, etcétera.

Son múltiples las aplicaciones de las zeolitas en la separación de mezclas.

Barrer demostró en 1945 que era posible separar mezclas de gases, vapores y líquidos utilizando diferentes tipos de zeolitas.¹

Bohon estudió la separación de tris(difluoroamino)-fluorometano $CF(NF_2)_3$ y bis(difluoroamino)-fluorometano $[F_2(NF_2)]_2$ con zeolitas sintéticas 4A, 5A y 13X logrando separaciones muy difíciles de obtener por otros métodos.²

Eberly describió el comportamiento de la erionita y la zeolita sintética 5A durante la adsorción de parafinas normales C_5 - C_8 y demostró que la velocidad de adsorción en la erionita disminuye notablemente con el aumento del peso molecular de la parafina mientras que en la 5A se mantiene casi constante.³

En cromatografía gaseosa han sido utilizadas las zeolitas para separar mezclas de gases con gran éxito sustituyendo a otros adsorbentes menos efectivos como la gel de sílice, carbón activado, etcétera.⁴⁻¹²

Aunque la mayoría de los trabajos se refieren a las zeolitas sintéticas, las naturales también son objeto de estudio,¹³⁻¹⁵ entre ellas, las cubanas.¹⁶⁻²²

El presente trabajo tuvo como objetivo evaluar el comportamiento de una muestra de la zeolita del yacimiento Tasajera en la separación de una mezcla de oxígeno, nitrógeno y metano, lo que constituye una parte de los estudios que se realizan para caracterizar dicha zeolita.

MATERIALES Y METODOS

La muestra sometida a estudio era una mezcla de mor-denita y clinoptilolita procedente del yacimiento Tasajera (ZT) de Villa Clara, cuyas composiciones química y de fases son conocidas.¹⁸

El mineral se molió y tamizó, siendo seleccionada la fracción 0,25-0,5 mm para ser sometida a intercambio catiónico con soluciones 1 mol/L de HCl, LiCl, NaCl y KCl cinco veces consecutivas cada una con una relación de 10 mL de solución por gramo de zeolita, a un flujo durante 2 h cada vez, a 68 K.

Los licores se recogieron y analizaron por técnicas establecidas en el laboratorio (volumétricas, fotométricas y de adsorción atómica) para determinar los cationes extraídos en cada caso.^{21,22}

Las muestras intercambiadas fueron activadas en mufla durante 4 h a 673 K y posteriormente, introducidas mediante vacío en columnas cromatográficas de acero inoxidable de 3 mm de diámetro interior, después de lo cual, fueron nuevamente activadas en flujo de helio a 573 K por espacio de 4 h.

Los gases utilizados fueron oxígeno, nitrógeno y metano con pureza superior al 99,5. Las mezclas se prepararon con 20, 20 y 60 % respectivamente de oxígeno, metano y nitrógeno. Las concentraciones fueron calculadas a partir de las presiones parciales de los componentes.

En todos los casos, las separaciones se efectuaron en las condiciones siguientes:

Cromatógrafo Biocrom 1, con detector de conductividad térmica.

Corriente del detector 150 mA .

Gas portador: hidrógeno, 30 mL/min .

Longitud de columna: 1 m .

Temperatura de la columna: 298 K .

Temperatura del detector: 323 K .

Inyección : 0,250 mL, con válvula.

El poder separador (K) se determinó aplicando la expresión:

$$K = b/(m_1 + m_2)$$

donde:

- b distancia entre los máximos de los picos.
- m ancho de cada pico a la mitad de la altura.

El calor de adsorción (Q) se calculó mediante la relación:

$$Q = R \Delta \ln (V_r) / \Delta (1/T)$$

donde:

- V_r volumen rectificado de retención.
- T temperatura absoluta de la columna cromatográfica.

RESULTADOS

En la tabla I se presentan los valores del poder separador y de los calores de adsorción del oxígeno y el nitrógeno correspondientes a la zeolita natural y a las intercambiadas.

TABLA I
Poder separador y calores de adsorción del oxígeno y el nitrógeno en ZT natural e intercambiada

Muestra	K	Q(O ₂), Q(N ₂)	
		(kJ/mol)	
Natural	0,00	9,40	9,52
HCl	1,36	7,98	14,29
LiCl	0,62	8,07	11,54
NaCl	1,00	7,98	14,43
KCl	0,69	12,41	15,38

En la tabla II se muestra el poder separador de la columna para los pares oxígeno-metano y nitrógeno-metano para las diferentes muestras analizadas, así como los calores de adsorción del metano en dichas muestras.

TABLA II
Poder separador para metano, oxígeno y nitrógeno y calores de adsorción del metano para las diferentes formas catiónicas de ZT

Muestra	K (O ₂ -CH ₄)	(N ₂ -CH ₄)	Q (CH ₄)
Natural	0,45	0,48	7,14
HCl	1,33	0,85	18,02
LiCl	0,00	0,65	7,80
NaCl	0,88	1,34	7,32
KCl	0,62	1,05	9,41

En las figuras 1 y 2 se muestran los cromatogramas obtenidos al separar mezclas de oxígeno, nitrógeno y metano con las diferentes formas catiónicas de ZT.

DISCUSION

La muestra estudiada resultó muy compleja desde el punto de vista cromatográfico, pues la mordenita posee dos sistemas de canales con posiciones para algunos cationes que están bien determinadas,²³⁻²⁶ pero para otros (H⁺, Li⁺, Mg²⁺) las posiciones no están bien definidas. Mientras la clinoptilolita presenta tres sistemas de canales con posiciones de los iones Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ bien definidas,^{27,28} pero no determinadas para los demás.

Por todo lo anterior, resultó muy difícil describir las posibles trayectorias y los efectos combinados de los canales y posiciones catiónicas sobre la separación, por eso como es usual en estos casos,¹³⁻¹⁵ se realizó una discusión general de los resultados.

Se comprobó que mediante el intercambio catiónico es posible variar sensiblemente las interacciones del sólido con los componentes de la mezcla estudiada, lo que cambia la forma de los picos, los tiempos de retención y los calores de adsorción correspondientes (Tablas I y II).

También es posible cambiar el orden de salida del metano con respecto al oxígeno y el nitrógeno.

Empleando la muestra natural, el metano sale primero, aunque el oxígeno y el nitrógeno no se separan y sus calores de adsorción son aproximadamente iguales, pero superiores al del metano. Las moléculas de este último tienen el radio y la polarizabilidad superiores a las del oxígeno y el nitrógeno, siendo un caso típico de compuesto apolar, por lo que se puede inferir que el carácter multicatiónico de la muestra natural hace que predominen las interacciones de polarización-dispersión presentes en el oxígeno y el nitrógeno.

El tratamiento con HCl homogeniza la muestra en alto grado, ya que extrae el 96, 80 y 72 % del potasio, calcio y magnesio intercambiables²¹ respectivamente, con lo cual se logra una estructura del sólido "más abierta" pues el radio del H⁺ es mucho menor que el de los demás cationes, siendo además fuertemente apantallado por la nube electrónica de los átomos de oxígeno de las paredes de los canales y cavidades. Este apantallamiento hace que predominen las fuerzas de dispersión que retienen fuertemente al metano haciendo que salga después del oxígeno y el nitrógeno.

En consecuencia, el calor de adsorción del metano supera el del oxígeno y el del nitrógeno, por lo que se separa bastante de este último (K = 0,85) y totalmente del primero (K = 1,33, Fig. 1b).

Al intercambiar la muestra con LiCl, se logran definir los picos del nitrógeno y el metano [este último sale junto con el oxígeno (Fig. 2a)], pero la separación es incompleta debido a que el litio extrae menos del 50 % de la cantidad de cada catión presente en la zeolita (en las condiciones de intercambio empleadas en este trabajo), sobre todo de los iones divalentes (calcio y magnesio)²² que al parecer son los que presentan mayor efecto de bloqueo en los canales y cavidades (algunos autores plantean que incluso después de activado el mineral quedan algunas moléculas de agua unidas a estos cationes debido al alto calor de hidratación del calcio y el magnesio), por lo que quedan muchos sitios inaccesibles para la separación.

En esta muestra tratada con LiCl comienza a manifestarse la influencia del campo interno cuyo gradiente interacciona con mayor intensidad con el fuerte momento cuadrupolar del nitrógeno, logrando que este se retenga más que los otros dos. El oxígeno y el metano salen unidos posiblemente por la acción compensada de las fuerzas de dispersión que predominan en el metano y por las de dispersión-polarización que actúan sobre el oxígeno (que posee un pequeño momento cuadrupolar).

Aumentando el número de tratamientos con litio (y por lo tanto la sustitución de los demás cationes) es posible que aumente la separación, ya que K debe disminuir a medida que aumenta el radio del catión. Esto se confirma por los valores obtenidos para la separación en los casos del hidrógeno, sodio y potasio, con los cuales se logran formas más homogéneas desde el punto de vista catiónico, ya que sustituyen a casi todos los cationes restantes.²²

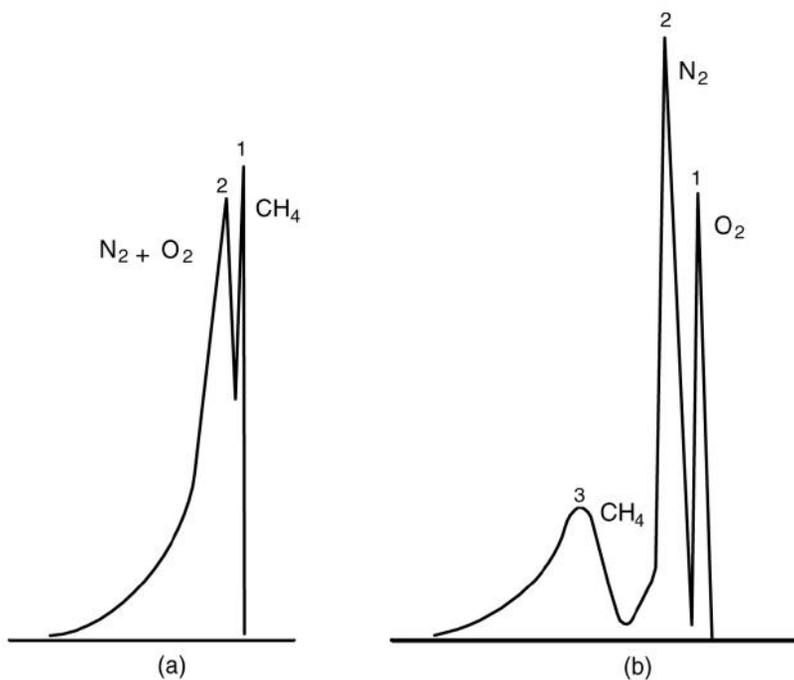


Fig. 1. Separación de O_2 , N_2 y CH_4 con ZT.
a) Natural. b) Tratada con HCl 1 mol/L.

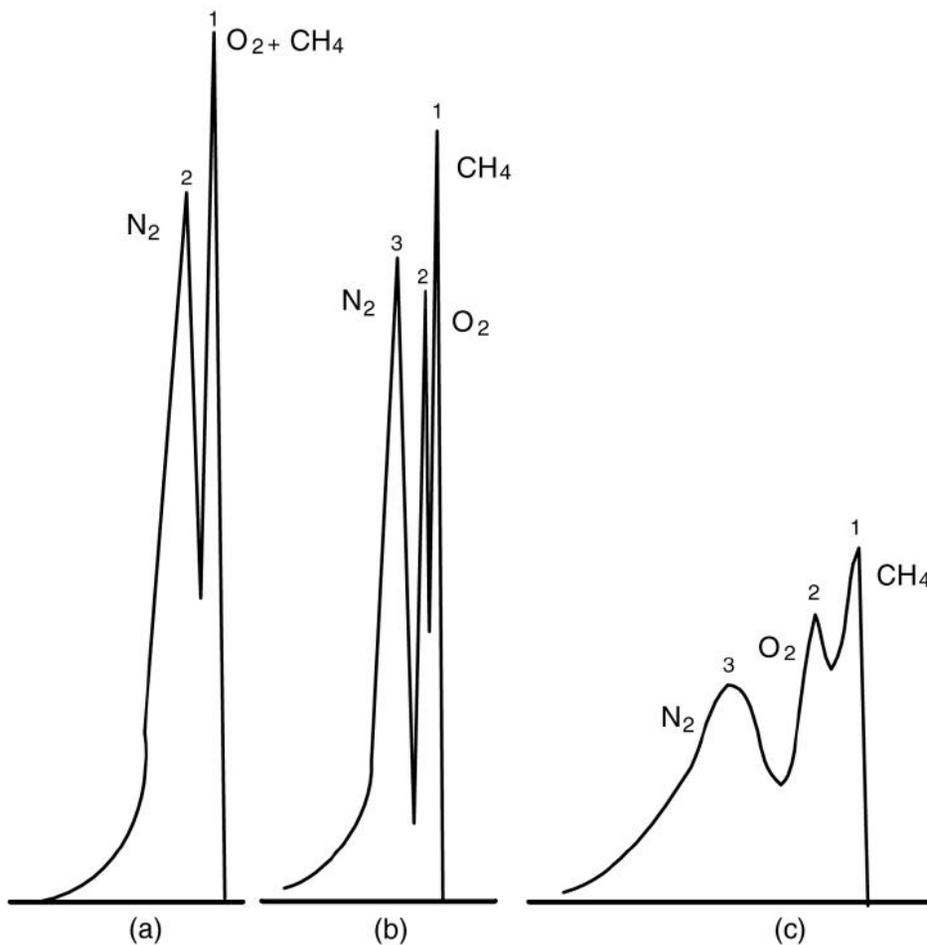


Fig. 2. Separación de O_2 , N_2 y CH_4 con ZT.
Tratada con: a) LiCl (1 mol/L). b) NaCl (1 mol/L). c) KCl (1 mol/L).

En la forma sódica el crecimiento del gradiente de campo interno aumenta el aporte de la parte de polarización en el oxígeno y el nitrógeno haciendo que éstos se separen entre sí y del metano (Fig. 2b).

Por último, en la forma potásica, el gradiente de campo debe ser más intenso, pero a su vez, la gran nube electrónica del potasio aumenta considerablemente la acción de las fuerzas de dispersión, originando picos más anchos y empeorando la separación (Fig. 2c).

CONCLUSIONES

La zeolita del yacimiento Tasajera en su estado natural, no separa el oxígeno y el nitrógeno de la mezcla formada por ambos, pero es capaz de separar el metano de su mezcla con los dos anteriores.

Mediante el intercambio catiónico se modifican las propiedades separadoras. Los mejores resultados se obtienen con las formas sódica y ácida.

Tratando el mineral con HCl se cambia el orden de elución del metano en la mezcla metano-nitrógeno-oxígeno.

BIBLIOGRAFIA

1. Barrer R.M. **J. Soc. Chem. Ind.**, **64**, 130, 1945.
2. Bohon R.L. **Ing. Eng. Chem.**, **61**, 443, 1969.
3. Eberly P.E. **Ind. Eng. Chem.**, **8**, 1140, 1969.
4. Kyriacos G., Boord C.E. **Anal. Chem.**, **29**, 5, 1957.
5. Turkeltaub N.M. **Gazoboe Dielo**, No. 11, 1961.
6. Martin A.J. *Gas Chrom.*, Academic Press, 363, 1961.
7. Ackley M.W. and Yang R.T. **AIChE Journal**, **37**, 1645, 1991.
8. Rybolt T.R. and Wall M.D. *J. Colloid Interf. Science*, **138**, 113, 1990.
9. Dyer A. and Singh A.P. **Zeolites**, **8**, 242, 1988.
10. Da-Ming S. **Vaccum**, **42**, 13, 845, 1991.
11. Julie R., Ríos G.M., Gibert H. **Croatica Chemica Acta**, **63**, 653, 1990.
12. Eic Mladenand Ruthven D.M. **Zeolites**, **8**, 40, 1988.
13. Tsitsishvili G.V., Serpinski V.V., Kalinnikova I.A. and Gogodze N.I. *Proceedings of the Soviet-Bulgarian Symposium Physico-chemical properties of Natural Zeolites*, Tbilisi, 85, 1976.
14. Lukin V.D., Tsitsishvili G.V., Urotadze S.L., Ajtakhov V.A. *Proceedings of the Soviet-Bulgarian Symposium Physico-chemical properties of Natural Zeolites*, Tbilisi, 97, 1976.
15. Sabelashvili Sh., Andronikashvili T.G., Koridze Z.I. *Proceedings of the Symposium on the problems of clinoptilolite Studies and Application*, Tbilisi, 126, 1974.
16. Autié M. y Díaz A. **Informaciones Técnicas**, **5**, 1978.
17. Llabre G. **Revista Tecnológica**, **XIV**, 43, 1985.
18. Autié M. De las Pozas A. y Lesmes L. **Serie Geológica**, **1**, 3, 1985.
19. Autié Pérez M. **Revista Tecnológica**, **XVI**, 43, 1985.
20. Autié M. y Roque R. **Revista Tecnológica**, **XVII**, 3, 1987.
21. Autié M. y Roque R. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, Vol. 16, Número Especial, 129, 1985.
22. Autié M. y Pérez E. Estudio del intercambio catiónico en la zeolita del yacimiento de Tasajera, 3. Forum Nacional de Minerales, La Habana, 1992.
23. Mortier W.J. *Proc. Conf. Nat. Zeol.*, Tucson, 1976.
24. Mortier W.J. *Compilation of extra framework sites in zeolites*, Butterworth, London, 50, 1982.
25. Sefcik M.D., Schefer J. and Stiejskal E.O. *ACS Symposium Series*, No. 40, *Molecular Sieves-II*, 344, 1977.
26. Cartraur P. and Tyburce B. **J. Chem. Phys.**, **90**, 1521, 1993.
27. Koyama K., Takeuchi A. **Z. Kristallogr.**, **145**, 216, 1977.
28. Ackley M.W., Giese R.F. and Yang T.R. **Zeolites**, **12**, 780, 1992.