

1. INTRODUCCIÓN

Los tamices moleculares son utilizados comercialmente para la separación de mezclas gaseosas. El método tradicional para la separación de nitrógeno y oxígeno del aire ha sido desde principios del siglo XX la destilación criogénica. Este proceso resulta bastante caro debido al coste inicial del equipo y al coste energético requerido durante el proceso [1,2].

A partir del desarrollo de diferentes adsorbentes, una técnica alternativa a la destilación ha sido la adsorción, la cual se aplica para operaciones a pequeña y mediana escala; actualmente, aproximadamente un 20% de las separaciones de los gases del aire tienen lugar mediante procesos de adsorción. El proceso PSA (pressure swing adsorption) se utiliza para la producción de nitrógeno altamente puro. El equipo experimental se compone de tres columnas rellenas de adsorbente y el ciclo PSA consta de 5 pasos: (1) presurización con aire, (2) adsorción, (3) recubrimiento, (4) purga a elevada presión con nitrógeno y (5) desorción [3-5].

En la separación de nitrógeno y oxígeno mediante un proceso PSA a nivel comercial hay dos alternativas operando con diferentes adsorbentes (carbón como tamiz molecular (CMS) y zeolitas como tamiz molecular (ZMS)) y con diferentes principios de adsorción [4,6].

El proceso que utiliza CMS como adsorbente fue desarrollado por Bergbau Forschung GmbH y produce nitrógeno con una concentración entre 97 y 99.9%. El principio de separación está basado en la diferente velocidad de adsorción del nitrógeno y oxígeno sobre este material; el oxígeno, con un diámetro cinético inferior al del nitrógeno, difunde más rápidamente sobre el tamiz molecular de carbono, quedando más rápidamente adsorbido, y dando como resultado un efluente rico en nitrógeno.

En el proceso PSA utilizando aluminosilicatos como adsorbente produce nitrógeno con una pureza de 99,99%. La separación se consigue mediante la diferente fuerza de interacción de las moléculas de gas con el material.

Existen dos tipos de fuerzas:

- (1) Las fuerzas de Van der Waals entre las moléculas del gas y las paredes del aluminosilicato. Estas fuerzas son de carácter débil y del mismo orden para el nitrógeno y el oxígeno. Los sitios de interacción de Van der Waals están distribuidos homogéneamente cerca de los oxígenos de la estructura [7].
- (2) Una interacción de tipo electrostática entre los cationes y el momento cuadrupolar de las moléculas de gas. Esta interacción es la determinante de

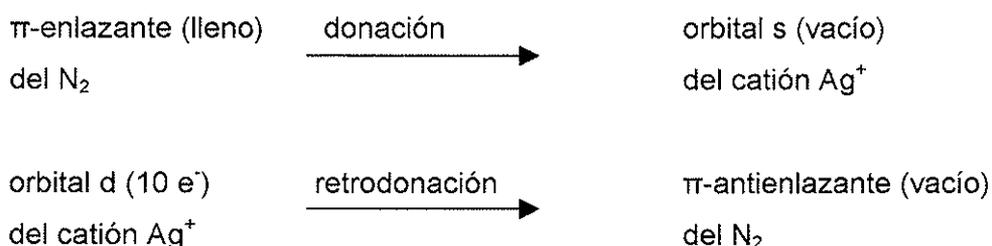
la separación N_2/O_2 , debido a que el momento cuadrupolar de la molécula de N_2 es 0.31 \AA^3 , mientras que para la molécula de O_2 es 0.1 \AA^3 , dando como resultado una mayor interacción de la molécula de nitrógeno con respecto a la de oxígeno sobre el aluminosilicato. Esta fuerza de interacción depende del tipo de catión, de su localización en la estructura y también de la estructura tridimensional y composición del aluminosilicato [6,8].

En la utilización de aluminosilicatos como adsorbentes, será de gran importancia el número de cationes accesibles, y por tanto la tendencia será a utilizar aluminosilicatos con una baja relación Si/Al (entre 2 y 1). La selectividad de adsorción puede verse alterada dependiendo de la elección del catión. Los cationes monovalentes son más efectivos que los divalentes para estos procesos de adsorción. En general la energía de interacción aumenta con la densidad de carga del catión; así para los elementos alcalinos la fuerza de interacción de la molécula de N_2 con el aluminosilicato disminuye en el orden: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$, no obstante fenómenos de polarización de la densidad de carga del catión por el esqueleto del aluminosilicato pueden modificar de forma importante la interacción catión- N_2 . La molécula de O_2 , debido a su menor momento cuadrupolar y su menor interacción electrostática, es mucho menos sensible al tipo de catión [9,10].

Un efecto importante en la adsorción de moléculas gaseosas sobre este tipo de materiales es la presencia de agua residual adsorbida en la estructura. Los aluminosilicatos con baja relación Si/Al muestran elevada tendencia a adsorber agua, lo que deriva en una disminución de la capacidad de adsorción de otros gases. Por este motivo es importante una deshidratación o activación del material antes de proceder a la adsorción de otros gases [11].

Hasta el momento el mejor adsorbente utilizado para la separación de los componentes del aire mediante adsorción ha sido la zeolita Li-X (Si/Al=1.0) [5,11].

Recientemente, el estudio de la introducción de Ag^+ en la estructura zeolítica está dando como resultado un aumento en la selectividad de adsorción del nitrógeno respecto al oxígeno. Esto se explica mediante una interacción de π -complejación en la que intervienen los siguientes tipos de enlaces:



Mientras que la molécula de O₂ tiene los orbitales π -antienlazantes parcialmente llenos, lo que dificulta la π -complejación [12].

2. OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

- Síntesis y caracterización de materiales laminares que contengan Li⁺ como catión interlaminares y que presenten en el esqueleto elementos como el fluor con poca capacidad polarizante. Una estructura que cumpla estos requisitos podría ser una Li⁺-Hectorita. Se pretende realizar un estudio de las isothermas de adsorción de nitrógeno y oxígeno a 25°C.
- Utilización de la zeolita A, con una baja relación Si/Al, y posiblemente con algunas diferencias en la interacción catión-N₂, respecto a la zeolita X basado en el menor tamaño de la supercaja en la que se ubican los cationes activos en la interacción y la mayor densidad de cationes por volumen que ésta presenta respecto la zeolita X. Modificación de esta zeolita A por intercambio con diferentes cationes. Intercambio del catión Na⁺ por Li⁺, y una parte de cationes Li⁺ por Ag⁺.

3. PREPARACIÓN Y DESCRIPCIÓN DE MATERIALES

ZEOLITA A

La zeolita A es una zeolita tipo LTA con una relación Si/Al =1. El diámetro de la cavidad de entrada es aproximadamente de 4.3 Å

- Na⁺-A: comercial (Prolabo).
- Li-A: Se prepara por intercambio a partir de la correspondiente de sodio. Un total de 2.0 g de la zeolita NaA se intercambian cinco veces, cada una con 33 mL de LiCl (Fluka, pureza>99%) 2.2 M a 100°C y con agitación magnética durante 12 h. Posteriormente la muestra se filtra a vacío lavando con abundante agua destilada, y finalmente se seca a 110°C.

- Li/Ag-A: Preparada a partir de la Li-A. Un total de 0.5g de la anteriormente zeolita intercambiada Li-A se intercambi6 con 50 mL de $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (Probus) a temperatura ambiente y con agitaci6n magn6tica durante 18h. Posteriormente se filtra la muestra, se lava con abundante agua destilada y seca a 110°C .

Li⁺-HECTORITA

La Hectorita es una esmectita triocta6drica sint6tica, de formula estructural $M_{x/n}^{n+}.y\text{H}_2\text{O}[\text{Mg}_{6.0-x}\text{Li}_x]_0[\text{Si}_{8.0}]_T \text{O}_{20} (\text{OH}, \text{F})$. La deficiencia de carga en las laminas viene generada por la sustituci6n parcial de cationes Mg^{2+} por cationes Li^+ . Tambi6n es importante destacar la presencia de aniones F^- que sustituyen parcialmente algunos hidroxilos de la estructura. Este hecho es importante, ya que este an6n puede crear efectos de pantalla que pueden repercutir en las fuerzas de campo el6ctrico existentes entre los cationes y el momento cuadrupolar de las mol6culas de nitr6geno y ox6geno en el proceso de adsorci6n.

En un recipiente de tefl6n, se prepara una suspensi6n acuosa de 1,58g de 6cido sil6cico ($\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Probus), 0.6g de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, Aldrich) y 92.3 mg de fluoruro de litio (LiF , Aldrich) en 73 mL de agua destilada. La mezcla se agita magn6ticamente a temperatura ambiente 1 hora para homogeneizar la suspensi6n y a continuaci6n se cierra herm6ticamente manteni6ndola 15 d6as a 120°C . Cuando la mezcla est6 a temperatura ambiente y se lava con abundante agua destilada. Finalmente se seca a 90°C .

4. PRUEBAS DE ADSORCI6N A 25°C

El estudio de las isotermas de adsorci6n de los diferentes gases, se ha realizado mediante un sistema volum6trico est6tico (Micromeritics ASAP-2010) a una temperatura de 25°C . El rango de presiones utilizado para el an6lisis est6 entre 0.05 mmHg y 760 mmHg. Los par6metros de an6lisis a ajustar son el tiempo de equilibrio

y la tolerancia de la medida de presiones, se ha tomado para las muestras un tiempo de equilibrio de 5 segundos y una tolerancia para la medida de presiones del 5%.

La cantidad de muestra utilizada para el análisis es aproximadamente de 0.1 g. La muestra se coloca en el portamuestras en forma de U sujeta por ambos lados con lana de sílice.

Las muestras se desgasificaron previamente en el mismo equipo con temperatura y evacuación para eliminar el agua adsorbida. El tiempo y la temperatura de desgasificación dependen del tipo de material. Es importante tener en cuenta la temperatura hasta la cual es estable cada material. La zeolita tipo A es estable hasta temperaturas al rededor de 600°C, mientras que la Hectorita sufre un colapso irreversible de la estructura a 350°C.

4.1. Adsorción de N₂ y O₂ sobre Na-A.

4.1.1. *Desgasificación de la muestra.*

La rampa de desgasificación utilizada se muestra en la Figura 1., con una temperatura máxima de desgasificación de 425°C:

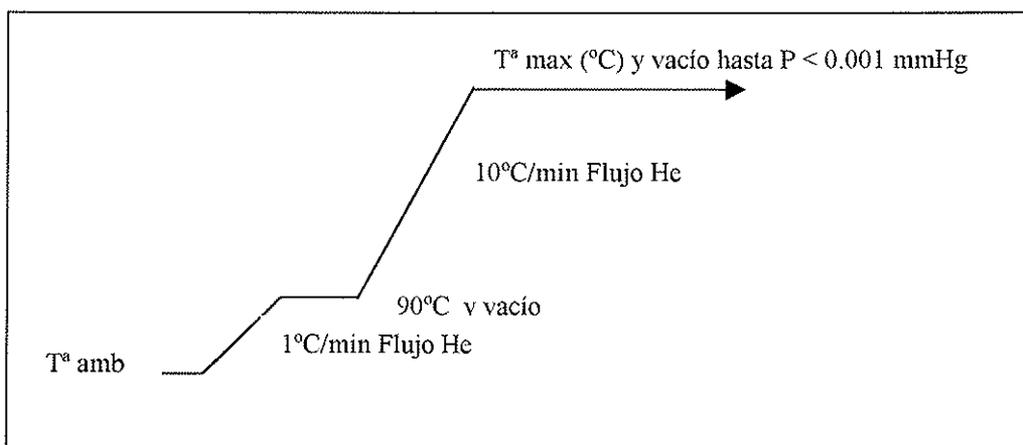


Figura 1. Rampa de desgasificación para zeolita A.

4.1.2. *Isoterma de adsorción.*

La Figura 2 muestra las isotermas a 25°C para el nitrógeno y oxígeno.

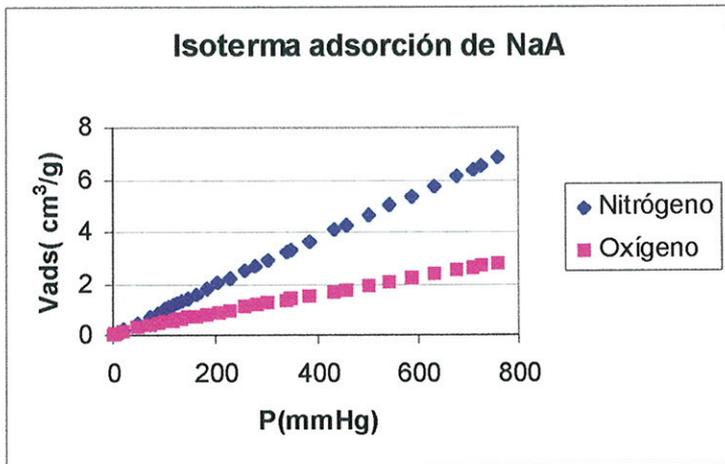


Figura 2

4.2. Adsorción de N_2 y O_2 sobre Li-A.

4.2.1. Desgasificación de la muestra.

La rampa de desgasificación utilizada fue la que se indica en la Figura 1, desgasificando a una temperatura máxima de 425°C.

4.2.2. Isotherma de adsorción.

Las isothermas para el nitrógeno y el oxígeno a 25°C fueron las mostradas en la Figura 3.

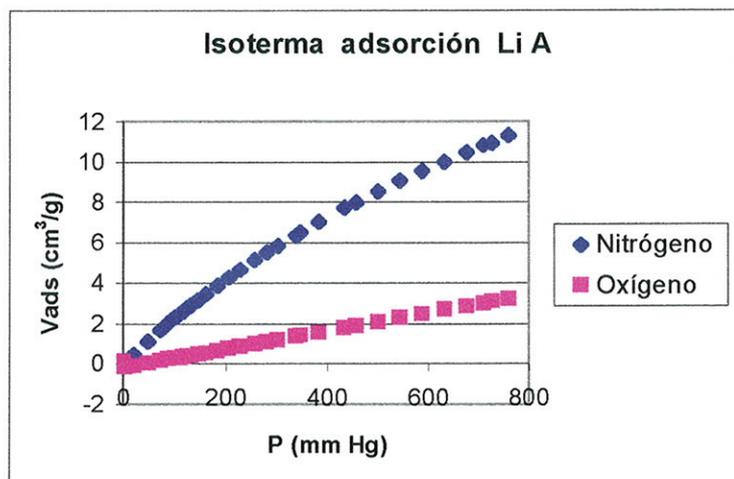


Figura 3.

4.3. Adsorción de N_2 y O_2 sobre Li/Ag-A.

4.3.1. Desgasificación de la muestra.

La rampa de desgasificación utilizada fue la misma que en la Figura 1 con una variación: la T^a máxima a la que se sometió la muestra fue de $450^{\circ}C$, con la intención de una formación de clústeres en el interior de la estructura que aumenta la capacidad de adsorción de nitrógeno [13].

4.3.2. Isotherma de adsorción.

Los resultados de adsorción para nitrógeno y oxígeno están representados en la Fig. 4.

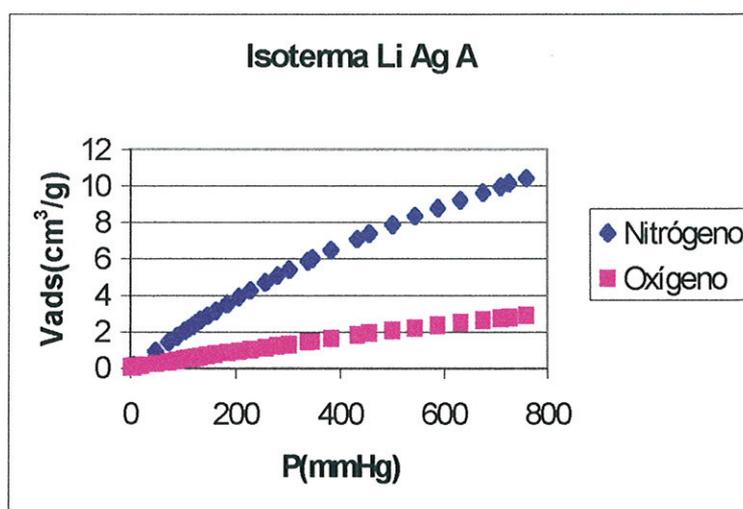


Figura 4.

4.4. Adsorción de N_2 y O_2 sobre Li^+ - Hectorita.

4.4.1. Desgasificación de la muestra.

Esta muestra con una área B.E.T. de $160 m^2/g$ fue desgasificada siguiendo la misma rampa a una temperatura máxima de $250^{\circ}C$.

4.3.2. Isotherma de adsorción.

Los resultados obtenidos para el nitrógeno y el oxígeno fueron los mostrados en la Figura 5.

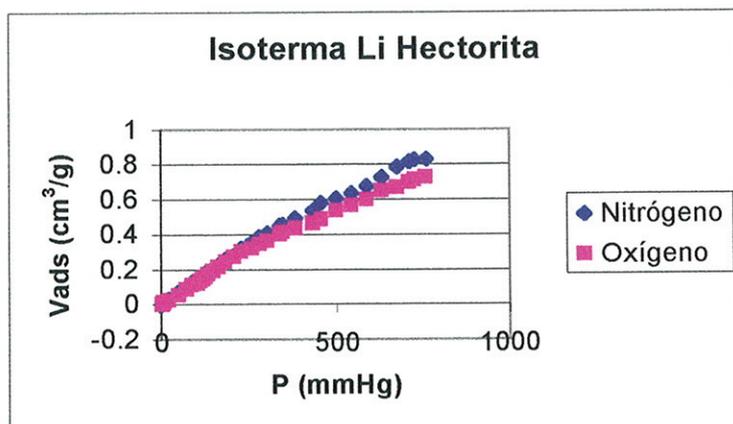


Figura 5.

5. Resultados y discusión.

En las isotermas de adsorción obtenidas para la zeolita A se observa un aumento de la capacidad de adsorción al pasar de la NaA a LiA a todas las presiones, comportamiento esperado al sustituir Na^+ por Li^+ . En cambio, se observa una disminución en la capacidad de adsorción de ambos gases al pasar de LiA a Li/AgA (Figura 6 y 7). En las Figuras 6 y 7 se han representado los volúmenes de N_2 y O_2 total adsorbidos para las diferentes muestras de zeolita A utilizadas y se han comparado con los descritos en la bibliografía para la zeolita X. Dado que las variaciones más significativas corresponden a la adsorción de N_2 , el comportamiento de las zeolitas A y X debe relacionarse principalmente con los cationes (responsables de la interacción con el momento cuadrupolar de la molécula de nitrógeno). La zeolita A tiene un diámetro de poro de aproximadamente 4.1 \AA , más pequeño que el que le corresponde a la zeolita X; este hecho junto con la disposición de los cationes monovalentes (M^+) en la ventana del poro hace pensar en un acceso algo restringido a los centros que según la bibliografía están definidos como los más activos.

De los datos presentados en la Figura 6 se puede calcular los incrementos en % en las zeolitas A y X al sustituir Na^+ por Li^+ , siendo observado tal como es de esperar un incremento en el volumen adsorbido, pero este incremento es en % algo mayor en la zeolita A: para la zeolita A es 39.8%, mientras que para la X es de 30.8%. Este hecho

posiblemente está relacionado con el menor tamaño del Li^+ y por tanto que las limitaciones de acceso disminuyen ligeramente al sustituir el Na^+ por éste.

Respecto a las variaciones observadas en la zeolita A al tratarla con Ag^+ , es importante destacar el cambio de color que sufrió esta muestra después de la desgasificación a 450°C : pasó de un color amarillo a gris oscuro. Por DRX se confirmó que se trataba de Ag metálica y con unas dimensiones de partícula según la ecuación de Scherrer de aproximadamente 270 \AA , lo cual indica que la posición de estas partículas está en la superficie externa de la zeolita. Esta reducción vendría acompañada de una oxidación de las moléculas de H_2O en fase gas que se desorben con la temperatura o de los oxígenos de estructura [13]. La formación de estas partículas explicaría la dificultad de entrada de los gases en las cavidades de la zeolita.

No obstante, para el N_2 hay una reducción del 7.9% de su capacidad de adsorción, mientras que el O_2 muestra una reducción de la capacidad de adsorción del 10.5%. Esta mayor disminución de la capacidad de adsorción del oxígeno respecto a la del nitrógeno da como resultado un aumento de selectividad N_2/O_2 para esta zeolita A.

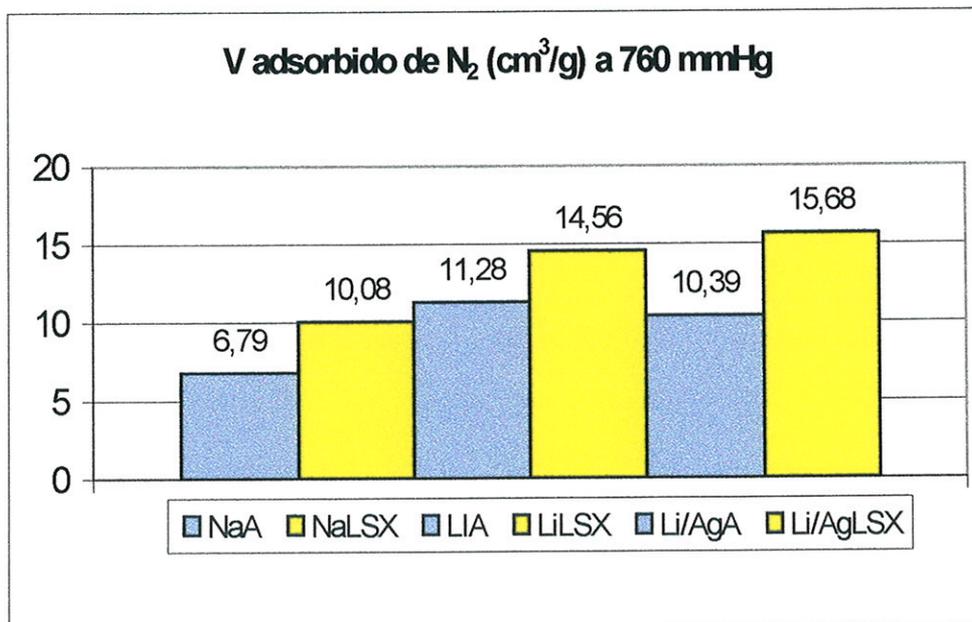


Figura 6. Volumen de adsorción de nitrógeno para la zeolita A y LSX

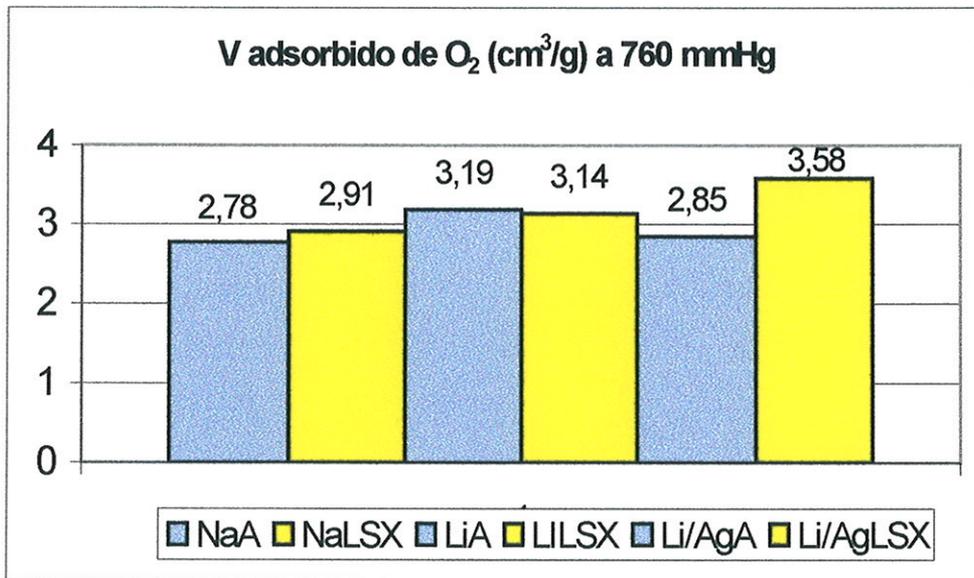


Figura 7. Volumen de adsorción de oxígeno para la zeolita A y LSX

En las isotermas obtenidas para la Li⁺- Hectorita, se puede observar en la Figura 5 que el volumen adsorbido es mucho menor en comparación con la zeolita A. Una posible explicación podría ser el colapso (no irreversible) de las láminas de la estructura al eliminar el agua que se sitúa entre las laminas, lo que dificulta la difusión del gas en el interior del aluminosilicato y la adsorción observada es debida únicamente a una adsorción sobre la superficie externa del material.

6. Conclusiones

- ◆ La zeolita tipo A presenta un volumen de adsorción de N₂ y O₂ menor en todo el rango de presiones que la zeolita X.
- ◆ Al variar el tipo de catión se modifica la capacidad de adsorción, y este efecto es más significativo en la adsorción de nitrógeno. El intercambio del catión Ag⁺ no ha sido efectivo hacia el interior de la estructura.
- ◆ La Li⁺- Hectorita presenta únicamente una adsorción sobre la superficie externa de la estructura.

7. Propuestas de trabajo.

- Optimizar el intercambio del catión Ag^+ en la zeolita A. Aumentar la difusión de estos cationes hacia el interior de la zeolita
- Introducir pilares en la Li^+ - Hectorita para favorecer la difusión de las moléculas de gas en el interior de las laminas.
- Síntesis y modificación de materiales mesoporosos con baja relación Si/Al utilizando aminas neutras (decilamina y dodecilamina) como surfactanes. Posteriormente, se pretende modificar estos aluminosilicatos con diferentes cationes, básicamente alcalinos y realizar las isotermas de adsorción a la temperatura de 25°C.

8. Bibliografía.

- [1] Mersmann, A; Fill, B; Hartmann, R; Mauer, S. *Chemical Engineering and Technology*. 2000, 23 (11), 937-944
- [2] Hinchliffe, A.B.; Porter, K.E. *Chemical Engineering Research and design*. 2000; 78(A2), 255-268.
- [3] Kim, Jong-Nam; Chue, Kuck-Tack and Cho, Soon-Haeng. *Separation Science and Technology*. 1995, 30(3), 347-368.
- [4] John N. Amor *en Materials Chemistry*, American Chemical Society, 1995,245, 321-334.
- [5] Salil U Rege and RAlph T. Yang. *Ind. Eng. Chem. Research*. 1997, 36, 5358-5365.
- [6] Coe, Charles G. *Acces in Nanoporous Materials*.1995
- [7] Jale, Sudhakan R.; Bülow, Martin; Fitch, Frank F.;Perelman,Naum and Shen, Dogmin. *J. Phys. Chem. B*. 2000. 104, 5272-5280.
- [8] Smuddle, G.H.;Slager,T.L.; Coe,C.G.; Macdougall,J.E.; Weigel, S.J. *Applied Spectroscopy*. 1995, 49(12), 1747-1755
- [9] Coe,C.G.;Kuznicki, S.M. U.S Patent 4,481,018, 1984
- [10] Fitch, F.R., Bülow, M; Ridge, B; Ojo, A.F. U.S. Patent 5,464,467, 1995
- [11] Hutson, N.D.; Zajic, S.C. and Yang,R.T. *Ind. Eng. Chem. Research*, 2000, 39, 1775-1780.
- [12] Yang, R.T.; Chen, Y.D.; Peck, J.D. and Chen N. *Ind. Eng. Chem. Research*..1996, 35, 3093-3099

[13] Hutson, N.D.; Reisner, B.A.; Yang, R.T. and Toby, B.H. *Chem Mater.* 2000, 12(10), 3020-3031