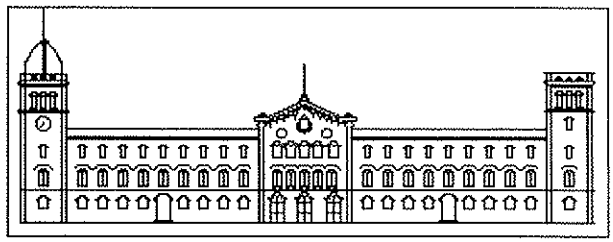
UNIVERSIDAD DE BARCELONA



Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia

FUNDACION DOMINGO MARTINEZ

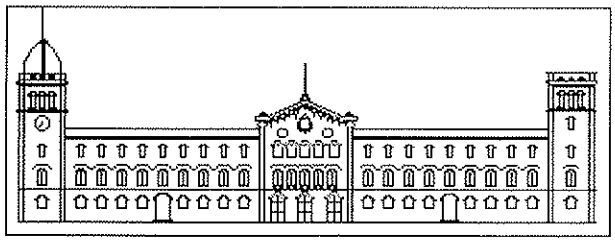
OBTENCIÓN DE ZEOLITA X A PARTIR DE CAOLINES DE RAZÓN Si/Al MODIFICADA MEDIANTE REACCIÓN CON ÁCIDOS INORGÁNICOS PARA LA SEPARACIÓN DEL AIRE

IV

Dr. J. Costa
Dr. F. G. Colina
D. I. Caballero

Abril 2003

UNIVERSIDAD DE BARCELONA



Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia

FUNDACION DOMINGO MARTINEZ

OBTENCIÓN DE ZEOLITA X A PARTIR DE CAOLINES DE RAZÓN Si/Al MODIFICADA MEDIANTE REACCIÓN CON ÁCIDOS INORGÁNICOS PARA LA SEPARACIÓN DEL AIRE

IV

Dr. J. Costa
Dr. F. G. Colina
D. I. Caballero

Abril 2003

ÍNDICE

1.- RESUMEN 1

2.- INTRODUCCIÓN 3

2.1.- Síntesis de zeolita X 3

2.2.- Aplicaciones de la zeolita X 4

3.- OBJETIVOS 7

4.- MATERIAL Y METODOS 9

5.- RESULTADOS Y DISCUSION 11

5.1.- Planificación de experimentos 11

5.2.- Resultados experimentales 14

5.2.1.- Obtención de la zeolita X 14

5.2.2.- Influencia de la temperatura en la etapa de formación del gel (T_{gel}) 16

5.2.3.- Influencia del tiempo en la etapa de formación del gel (t_{gel}) 19

5.2.4.- Influencia de la agitación en la etapa de cristalización (N_c) 21

5.2.5.- Influencia de la temperatura en la etapa de cristalización (T_c) 22

5.2.6.- Influencia del tiempo en la etapa de cristalización (t_c) 23

5.2.7.- Conclusiones 25

6.- BIBLIOGRAFIA 29

7.- APENDICES a.1

7.1.- Espectros de difracción a.3

1. RESUMEN

En la primera parte del trabajo se presenta una introducción en la que se deja constancia de los últimos artículos publicados sobre zeolitas en general, y sobre la síntesis de zeolita X y su utilización para separación de aire en particular.

En el capítulo de presentación y discusión de resultados se presenta una planificación de los experimentos realizados en esta etapa de la investigación y los resultados obtenidos. A su vez, se discuten las características principales de dichos resultados. En esta etapa de síntesis se ha conseguido obtener una zeolita X de características similares a la comercial. Asimismo se ha estudiado la variación del producto obtenido en función de una serie de parámetros característicos de la propia reacción.

Por último se presenta la bibliografía consultada para la realización del informe.

2. INTRODUCCIÓN

Se ha llevado a cabo una actualización de la bibliografía sobre la síntesis de zeolitas, y se han hallado pocos artículos relevantes en este respecto.

Se han encontrado, sobre todo, artículos y patentes sobre nuevas aplicaciones de la zeolita X, como en la separación del aire, la utilización en procesos de catálisis, el uso en detergentes o en otros procesos de adsorción. Seguidamente se pasan a analizar los aspectos más relevantes de la nueva bibliografía analizada.

2.1.- SÍNTESIS DE ZEOLITA X

Chaudhuri *et al* (2002) hablan sobre la síntesis de zeolitas a partir de nuevas materias primas, concretamente a partir de caolines procedentes de la India, que contienen un cierto porcentaje de óxido de hierro, concluyendo que los resultados obtenidos son satisfactorios para la posterior síntesis de zeolita X.

Murayama *et al* (2002) estudian el mecanismo de reacción para la formación de zeolitas a partir de cenizas volátiles de carbón, sobre todo en cuanto a la formación de zeolita P. En cuánto a la formación de zeolita X a partir de esta misma materia prima, Tanaka *et al* (2002) llevan a cabo un exhaustivo estudio sobre el tema, en el que concluye que aumentando la razón SiO_2/Al_2O_3 del material de partida aumenta el grado de cristalinidad de la faujasita obtenida, alcanzando un valor máximo de 8. La faujasita obtenida fue una zeolita X con una razón Si/Al de 1,20. Cuando la materia prima se sometió a un envejecimiento inferior a las 12 horas, la fase amorfa de las cenizas se disolvió para formar aluminosilicato amorfo. La zeolita X de Na se formó para tiempos de envejecimiento superiores a las 24 horas, y el grado de cristalinidad del material aumentó proporcionalmente al tiempo de envejecimiento, debido a la incorporación de Al a la estructura. La capacidad de intercambio iónico y la superficie específica aumentaron al hacerlo el grado de cristalinidad de la zeolita.

Sobre la síntesis de zeolitas a partir de cenizas volátiles del carbón, también son interesantes los trabajos de Moreno *et al* (2002), en el que se consigue la síntesis de zeolitas A y X de una pureza muy elevada. También Kubota *et al* (2002) estudian este mismo tipo de síntesis, así como Yusida y Fukui (2002). Nowak *et al* (2002) estudian las propiedades de las zeolitas (A, P, X y sodalita) sintetizadas por este método.

La Iglesia *et al* (2002) estudian la síntesis de zeolitas (4ª, 13X, Y y ZSM-5) empleando aguas residuales procedentes de la industria del aluminio. El autor demuestra que, aunque la materia prima posee una cierta concentración de residuos perjudiciales en forma de iones metálicos, las características en cuanto a intercambio iónico de las zeolitas obtenidas hacen que dichas zeolitas puedan utilizarse en catálisis e intercambio iónico.

Traa y Thompson (2002), por otro lado, estudian la cristalización conjunta de las zeolitas A y X. El autor concluye que variando el contenido de potasio en el gel de síntesis o añadiendo mezclas de siembra de zeolita X e Y, se pueden sintetizar mezclas específicas de zeolitas A y X. Sin embargo, los cristales obtenidos por este método tienen tamaños de partícula entre 1 y 10 μm. Estos tamaños de partículas son demasiado elevados para la utilización de las zeolitas en detergencia. Otro problema que se le plantea al autor es que la capacidad de intercambio de las zeolitas sintetizadas con potasio en el medio es muy baja. La necesidad de intercambio de los iones potasio por iones sodio hace que el método deje de ser rentable. El autor afirma que el método es interesante desde el punto de vista científico, pero que industrialmente no tiene una aplicación clara todavía.

Zhan *et al* (2002) analiza el control del tamaño de partícula de una zeolita X durante el proceso de síntesis. Mediante la utilización de una fuente apropiada de silicato, y un control de la temperatura y la agitación en la etapa de cristalización (mediante un método hidrotérmico) consigue controlar el tamaño de partícula de la zeolita X de Na. Se sintetizó Zeolita X de Na ultrafina (20-100 nm) mediante crecimiento a 60 °C durante 4 días, usando sílice y sílice coloidal como fuente de silicio.

2.2.- APLICACIONES DE LA ZEOLITA X

La aplicación zeolita X sintetizada a partir de cenizas volátiles del carbón (véanse los trabajos de Murayama y Tanaka citados en el punto anterior) para la adsorción de metales pesados ha sido estudiada por Lee *et al* (2003). Los autores constatan que más del 90% del cobre y el plomo en solución es absorbido por la zeolita en unos 30 minutos, trabajando en una región óptima de pH de entre 5 y 6. Querol *et al* (2002) estudian a su vez, la aplicación de las zeolitas sintetizadas de este modo para la descontaminación de aguas residuales, concluyendo que las zeolitas A y X son las que consiguen los resultados más satisfactorios. En este mismo sentido se orienta también el trabajo de Otal *et al* (2002).

También han aparecido nuevas referencias en cuánto a la separación de aire con zeolita X, como el de Jayaraman *et al* (2002) en el que el autor trabaja con zeolitas X de Na y Ce, preparadas mediante intercambio iónico de zeolita X de Na. Para la obtención de

oxígeno de elevada pureza existen los trabajos de Dee *et al* (2002), Chiang *et al* (2002), Guan *et al* (2002). Estos últimos autores demuestran que las zeolitas A y X con iones Ca2+ y Li+ en su estructura son las que poseen la mayor capacidad de adsorción de nitrógeno, aunque la adsorción de argón no varía sensiblemente de unas zeolitas a otras.

Ko *et al* (2003) realizan un estudio sobre la adsorción de CO_2 por la zeolita X de una mezcla de nitrógeno y dióxido de carbono, optimizando el método PSA (Pressure Swing Adsorption) para obtener las condiciones idóneas del ciclo.

3. OBJETIVOS

El objetivo fundamental del proyecto es el estudio de las condiciones de síntesis de zeolita X a partir de caolín acondicionado por la reacción con ácido sulfúrico, de cara a la corrección de la razón sílice/alúmina ($R_{caolín}$) de su estructura para su uso en separación de N_2 y O_2 del aire.

En un primer apartado, se ha realizado una actualización de la bibliografía en cuanto a la síntesis de zeolita X, así como un estudio sobre la aplicación de la zeolita.

En el siguiente punto se presentan los resultados obtenidos en esta tercera etapa de síntesis, así como una discusión de los mismos. En la presente etapa se ha conseguido sintetizar una zeolita X pura, por lo que se centra el estudio en la variación de los diferentes parámetros de reacción para observar cómo cambian las características principales del producto obtenido, ya sea en cuanto a pureza o a cristalinidad de la muestra final.

Y en el último punto se hace constar la bibliografía consultada para la realización del informe.

4.MATERIAL Y MÉTODOS

En este cuarto informe no se han utilizado nuevos métodos analíticos ni de síntesis, por lo que no procede añadir nada más a los apartados de Material y Métodos de informes anteriores.

5.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS

En este punto se llevará a cabo una planificación detallada de la segunda etapa experimental, en la que se han llevado a cabo 54 experimentos de síntesis.

Como ya se ha indicado en otros informes anteriores la síntesis de zeolita X depende se un número elevado de variables que hacen que el hiperespacio a estudiar sea realmente amplio. El conjunto de variables a tener en cuenta son las siguientes:

- Calcinación anterior del caolín: T_{ca}, t_{ca}
- Reacción del caolín con ácido sulfúrico: R_{caolin} (R_1)
- Calcinación posterior del caolín: T_{cp}, t_{cp}
- Etapa de formación del gel: T_g, t_g, N_g, $(Na_2O+K_2O)/SiO_2$ (R_2), $H_2O/(Na_2O+K_2O)$ (R_3), $K_2O/(Na_2O+K_2O)$ (R_4)
- Envejecimiento: T_e, t_e
- Cristalización: T_c, t_c, N_c, I (siembra).

En las series anteriores de experimentos (Informes 2 y 3) se fijaron una serie de variables tal y como se describe a continuación. No se realizó **calcinación previa** del caolín y se realizó la **calcinación posterior** (800ºC y 1h). Estas dos variables se han mantenido también en los experimentos realizados en la presente etapa de síntesis. Asimismo, la $\mathbf{R_{caolin}}$, ha seguido fijado en el valor aproximado de 3,2, que tal y como se ha dejado patente en los resultados presentados en este informe lleva a unos buenos resultados de síntesis de zeolita X.

La etapa de envejecimiento también se ha mantenido constante en todos los experimentos, siendo la $\mathbf{T_e}$ de 20ºC y el $\mathbf{t_e}$ de 12 horas. El resto de variables si que han sufrido una serie de cambios, que se comentan a continuación.

En la etapa de formación del gel se han mantenido constantes los parámetros que hacen referencia a las concentraciones de los diferentes reactivos ($\mathbf{R_2}$, $\mathbf{R_3}$, $\mathbf{R_4}$), así como la agitación ($\mathbf{N_g}$), que simplemente debe garantizar una buena mezcla del material. Se han variado los parámetros $\mathbf{t_{gel}}$ y $\mathbf{T_{gel}}$.

En el caso de la etapa de cristalización se ha mantenido constante **I** (no se ha utilizado siembra en ningún caso). El resto de variables se han sometido a estudio (N_c, T_c, t_c).

Los experimentos realizados se resumen en la Tabla 5.1, haciendo constancia de las variables modificadas. Seguidamente se comentará el porqué de estas variaciones, así como los resultados obtenidos y las conclusiones que pueden sacarse de los mismos.

Tabla 5.1.- Experimentos 3ª Etapa experimental de síntesis de zeolita

Muestra	T_{gel} (°C)	t_{gel} (h)	N_{gel} (rpm)	t_{env}	T_{env}(°C)	T_{crist}(°C)	t_{crist}	N_{crist}
ZI-47	90	1	450	12	20	90	8	140
ZI-48	90	1	450	12	20	90	8	0
ZI-49	90	1	450	20	20	90	8	140
ZI-50	90	1	450	20	20	90	8	0
ZI-51	90	1	450	43	20	90	8	0
ZI-52	90	3	450	12	20	90	8	0
ZI-53	90	1	450	12	20	100	6	0
ZI-54	90	1	450	0	0	90	6	0
ZI-55	100	1	450	0	0	100	6	0
ZI-56	90	1	450	20	20	90	8	0
ZI-57	20	1	450	12	20	90	8	0
ZI-58	20	1	450	12	20	80	8	0
ZI-59	20	1	450	12	20	70	8	0
ZI-60	20	1	450	12	20	70	8	0
ZI-61	30	1	450	12	20	80	8	0
ZI-62	40	1	450	12	20	95	8	0
ZI-63	40	1	450	12	20	80	8	0
ZI-64	50	1	450	12	20	80	8	0
ZI-65	60	1	450	12	20	80	8	0
ZI-66	70	1	450	12	20	80	8	0
ZI-67	80	1	450	12	20	90	8	0
ZI-68	30	1	450	12	20	90	8	0
ZI-69	30	1	450	12	20	100	8	0
ZI-70	30	0,5	450	12	20	90	8	0
ZI-71	30	1,5	450	12	20	90	8	0
ZI-72	30	0,25	450	12	20	90	8	0
ZI-73	30	3	450	12	20	90	8	0
ZI-74	30	2	450	12	20	90	8	0
ZI-75	60	0,25	450	12	20	90	8	0

Tabla 5.1.- Experimentos 3ª Etapa experimental de síntesis de zeolita (continuación)

Muestra	T_{gel} (°C)	t_{gel} (h)	N_{gel} (rpm)	t_{env}	T_{env}(°C)	T_{crist}(°C)	t_{crist}	N_{crist}
ZI-76	Desc.	1	450	12	20	100	6	0
ZI-77	60	3	450	12	20	90	8	0
ZI-78	30	5 min	450	12	20	80	8	0
ZI-79	60	5 min	450	12	20	80	8	0
ZI-80	90	1	450	12	20	80	8	0
ZI-81	60	1	450	12	20	100	8	0
ZI-82	60	1	450	12	20	80	8	100
ZI-83	60	1	450	12	20	70	8	0
ZI-84	60	1	450	12	20	80	8	500
ZI-85	60	1	450	12	20	80	8	0
ZI-86	60	1	450	12	20	60	8	0
ZI-87	60	1	450	12	20	80	30	0
ZI-88	60	1	450	12	20	50	8	0
ZI-89	60	1	450	12	20	110	8	0
ZI-90	60	1	450	12	20	70	8	0
ZI-91	60	1	450	12	20	120	8	0
ZI-92	60	1	450	12	20	40	8	0
ZI-93	60	1	450	12	20	30	8	0
ZI-94	60	1	450	12	20	80	3	0
ZI-95	60	1	450	12	20	20	8	0
ZI-96	60	1	450	12	20	80	16	0
ZI-97	60	1	450	12	20	80	12	0
ZI-98	60	1	450	12	20	80	10	0
ZI-99	60	1	450	12	20	80	14	0
ZI-100	60	1	450	12	20	80	24	0

Nota: La calcinación hace referencia a la calcinación posterior del caolín (una vez ha reaccionado con el ácido sulfúrico y ha sido lavado).

Tal y como se puede observar en la Tabla 5.1, los experimentos responden a una serie de grupos destinados a analizar las variables que intervienen en la reacción. En primer lugar se introdujo el concepto de calcinación posterior del caolín que, al obtener buenos resultados fue mantenida a lo largo de todos los experimentos realizados. Seguidamente se presentarán los resultados obtenidos y las conclusiones al respecto de los mismos.

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el presente punto se presentarán los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos de síntesis realizados, separándolos en función de la variable analizada en cada grupo de experimentos.

En la presente etapa experimental se ha conseguido sintetizar la zeolita X, por lo que los siguientes puntos se orientaran por un lado al análisis de las variables que parecen haber sido fundamentales para la obtención de la zeolita X y, por otro lado, al estudio de la variación de las características finales de la zeolita en función de las variación de los diferentes parámetros estudiados.

5.2.1. Obtención de la zeolita X

En los experimentos correspondientes a la primera y segunda etapas de síntesis (Informes 2 y 3) se observó que en ninguno de los experimentos se obtenía una zeolita X, ya que en las condiciones en las que se realizó la síntesis se obtuvieron zeolitas A y P puras, y diferentes mezclas de materiales, siendo la caolinita el compuesto mayoritario en todos los casos.

En el caso de la obtención de mezclas de materiales ricos en caolinita se observó que podía ser debido a que el medio reaccionante no era lo suficientemente reactivo, por lo que se procedió a realizar una calcinación previa a la reacción, cosa que activó el caolín e hizo que se obtuvieran las zeolitas A y P, pero en ningún caso la X. Es por ello que se procedió al cambio de algunas variables para la obtención de la zeolita X.

En la tabla 5.2 se presentan la primera parte de los resultados obtenidos en la presente etapa de síntesis. Como se puede observar en dicha tabla se ha obtenido zeolita P en todos los casos, tendiendo en cuenta que la variable que se sometió a variación fue el tiempo de envejecimiento, ya que se consultó en la bibliografía que podía ser una de las causas fundamentales para la no obtención de zeolita X en detrimento de la obtención de la zeolita P, especie más estable que la anterior y que por ello permite una síntesis más sencilla y en condiciones más severas.

Tabla 5.2.- Primera serie de resultados

Muestra	Producto obtenido
ZI-47	Zeolita P
ZI-48	Zeolita P
ZI-49	Zeolita P
ZI-50	Zeolita P
ZI-51	Zeolita P
ZI-52	Zeolita P
ZI-53	Zeolita P
ZI-54	Zeolita P
ZI-55	Zeolita P
ZI-56	Zeolita P

Ya que estos resultados no eran positivos se realizó un estudio exhaustivo de la bibliografía de síntesis de zeolitas en general, se consultó a algunos expertos en el tema y se realizó, a su vez, un análisis del sistema reaccionante y de sus características diferenciadoras con respecto a los medios de los otros métodos consultados en la bibliografía, que podían hacer que las condiciones de síntesis de la zeolita X fuesen diferentes a las encontradas, y que se aceptaron como válidas en este caso como punto de partida.

Es por ello que se procedió a variar dos características que se consideró podían ser las más importantes en cuánto a la falta de control en el sistema, que hacía que se obtuviera en todos los casos zeolita P. Estas dos características fueron el lavado posterior de la zeolita y la temperatura en la etapa de gelificación.

En cuanto al lavado de la zeolita una vez se extrae del reactor después de finalizada la etapa de cristalización, Covián (1991) recomendaba el lavado con 1 ml de agua por cada gramo de zeolita obtenida. El peso de zeolita obtenida es de alrededor de 9 g en todos los casos, por lo que se procedía a un lavado con 9 ml de agua desionizada. Sin embargo se llegó a la conclusión de que 9 ml son una cantidad muy pequeña de agua para la cantidad de zeolita que se obtiene, por lo que se pensó en la hipótesis de que no se elimina toda el NaOH con el lavado, por lo que al ir la muestra después a una estufa a 120ºC la reacción podía continuar y dar lugar a la formación de la zeolita P (especie más estable, tal y como se comentó anteriormente). Es por ello que a partir de ese momento (y siguiendo la recomendación de otros autores, como Milton en su patente original de síntesis de zeolita X

en 1959), la zeolita se lava abundantemente hasta que el pH de las aguas madres recogidas en el filtrado se acerca al valor de neutralidad. Procediendo de esta manera se ha observado que comienza la aparición de algo de zeolita X, aunque el estudio de la temperatura de la etapa de formación del gel se presenta como la variable fundamental a tener en cuenta. En el siguiente punto se presenta el estudio efectuado para el análisis de dicha variable.

5.2.2. Influencia de la temperatura en la etapa de formación del gel (T_{gel})

Mediante la modificación de este parámetro (tal y como se hace constar en la tabla 5.3) se han obtenido los primeros experimentos positivos en cuanto a la obtención de zeolita X. A simple vista puede observarse que al disminuir la temperatura de formación del gel a temperatura ambiente se empieza a obtener la zeolita X (zeolita ZI-57).

Tabla 5.3.- Segunda serie de resultados

Muestra	Resultado
ZI-57	Algo de Zeolita X
ZI-58	Zeolita X
ZI-59	Zeolita X + Zeolita P
ZI-60	Zeolita X + Zeolita P
ZI-61	Zeolita X
ZI-62	Zeolita X
ZI-63	Zeolita X
ZI-64	Zeolita X
ZI-65	Zeolita X
ZI-66	Zeolita X
ZI-67	Zeolita X
ZI-68	Zeolita X y algo de P
ZI-69	Zeolita X y bastante P

Hay que tener en cuenta que el proceso de acondicionamiento de las materias primas para la síntesis de zeolita X llevado a cabo en el presente trabajo es radicalmente diferentes a otros anteriores (véase el estudio bibliográfico llevado a cabo en informes anteriores). Es por ello que parece ser que la reacción del caolín con el ácido sulfúrico convierte a la arcilla en un material tremendamente reactivo, y esto hace que el requerimiento energético de esta primera etapa de síntesis de la zeolita, la formación del gel, sea menor que en otros casos (véase el trabajo de Covián (1999) en el que el óptimo se situaba en 80ºC). Sin embargo, de cara a la búsqueda del óptimo se necesita un estudio de la etapa de formación del gel a todas las temperaturas situadas en el rango de lo químicamente aceptable, en este caso entre 20 y 120 ºC.

Se necesitan parámetros para poder decidir que condiciones resultan mejores para la zeolita obtenida, y es por ello que en este punto se introduce el término de cristalinidad relativa de la zeolita, que se define como la relación (en tanto por uno) entre la intensidad del pico 100 de la zeolita obtenida (situado a 6º en el espectro de difracción) y el valor del pico 100 de la zeolita comercial suministrada por *Union Carbide* (que tiene un valor de 2645 cuentas de intensidad de dicho pico 100). La optimización de este parámetro se considera una medida importante de la calidad de la zeolita obtenida. Los resultados obtenidos a este respecto se presentan en la tabla 5.4, teniendo en cuenta que sólo se toman los valores de aquellas zeolitas sintetizadas que son 100% zeolita X, ya que si se tienen impurezas en forma de otras zeolitas (sobre todo de zeolita P) entonces no se alcanza el requerimiento fundamental del proceso. Es por ello que se descartan los puntos que no cumplen el requerimiento anterior.

Tabla 5.4. Evolución de la cristalinidad de la zeolita con la T_{gel}

Muestra	T_{gel}	Xc (cristalinidad)
ZI-58	20	0,445
ZI-61	30	0,448
ZI-62	40	0,505
ZI-63	40	0,425
ZI-64	50	0,365
ZI-65	60	0,617
ZI-66	70	0,595
ZI-67	80	0,200

También se realizó una muestra a 90ºC de temperatura de formación de gel y se observó que se obtenía zeolita P como producto mayoritario, por lo que parece ser el límite para que empiece la cristalización de la zeolita P en la propia etapa de formación del gel. Asimismo, se observa que en la zeolita que se sintetizó a 90ºC se procedió a un lavado exhaustivo de la muestra tras la síntesis (tal y como se hizo constar en el punto anterior, observando la aparición de algo (aunque en pequeña cantidad) de zeolita X. Este punto demuestra que ambos factores, lavado posterior y temperatura del gel, son importantes para obtener la zeolita X, aunque el segundo de los factores parece el fundamental para el control del proceso de síntesis.

En la figura 5.1 se puede observar la evolución de la cristalinidad con la temperatura de formación del gel. Sólo se hacen constar las temperaturas de formación del gel en las que se ha obtenido la zeolita X, descartando por ello las superiores a 80 ºC. En todos los experimentos el tiempo de formación del gel (t_{gel}) ha sido de una hora, y la velocidad de agitación (N_{gel}) de 450 r.p.m., lo que garantiza una mezcla total del material.

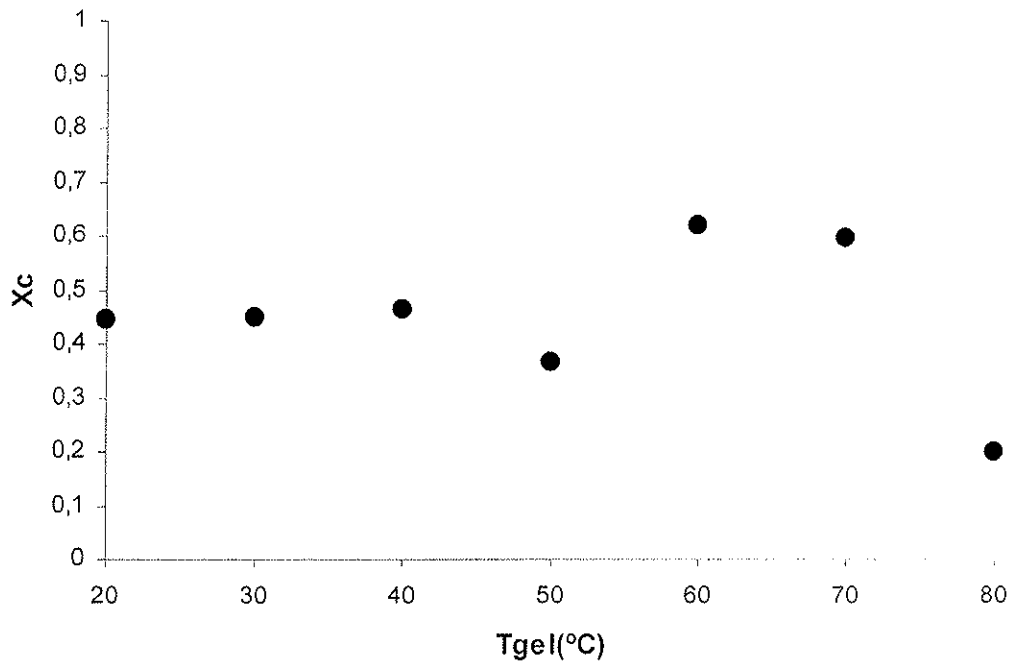


Figura 5.1.- Variación de la cristalinidad con la temperatura de la etapa de formación del gel (T_{gel})

En el gráfico anterior se observa que existe un óptimo en cuanto a T_{gel} en 60°C, ya que es el punto en el que se alcanza algo más de un 60% de cristalinidad. Entre 20 y 50 se observa que el valor de la cristalinidad no varía de manera importante, aunque en 60 y 70°C se observa un crecimiento claro. A 80°C la disminución de la cristalinidad es sustancial. A partir de esta temperatura empieza la aparición de la zeolita P como impureza de síntesis cada vez más importante a medida que se aumenta la temperatura.

Sin embargo, y aunque 60°C será tomada como la temperatura óptima para el estudio del resto de parámetros, esta variable deberá analizarse otra vez cuando se encuentren las variables óptimas en el resto de etapas, para ver si la variación se produce con la misma tendencia.

En el siguiente punto se analizará el tiempo de la etapa de formación del gel (t_{gel}).

5.2.3. Influencia del tiempo en la etapa de formación del gel (t_{gel})

En la tabla 5.5 se presenta la tercera serie de resultados, en la que se ha variado el tiempo de la etapa de formación del gel.

Tabla 5.5.- Tercera serie de resultados

Muestra	Resultado
ZI-70 (0,5 h y 30°C)	Zeolita X + Zeolita P
ZI-71 (1,5 h y 30°C)	Zeolita X
ZI-72 (0,25 h y 30°C)	Zeolita X
ZI-73 (3 h y 30°C)	Zeolita X
ZI-74 (2h y 30°C)	Zeolita X + Zeolita P
ZI-75 (0,25h y 60 °C)	Zeolita X
ZI-76 (1 h y 60°C)	Zeolita X + Zeolita P
ZI-77 (3 h y 60°C)	Zeolita X
ZI-78 (0,083 h y 30°C)	Zeolita X
ZI-79 (0,083 h y 60 °C)	Zeolita X

Tabla 5.5. Evolución de la cristalinidad de la zeolita con el t_{gel}

Muestra	t_{gel} (h)	Xc (cristalinidad) 30ºC	Xc (cristalinidad) 60ºC
ZI-71	1,5	0,436	-
ZI-72	0,25	0,443	-
ZI-73	3	0,569	-
ZI-75	0,25	-	0,491
ZI-77	3	-	0,555
ZI-78	0,083	0,082	-
ZI-79	0,083	-	0,506

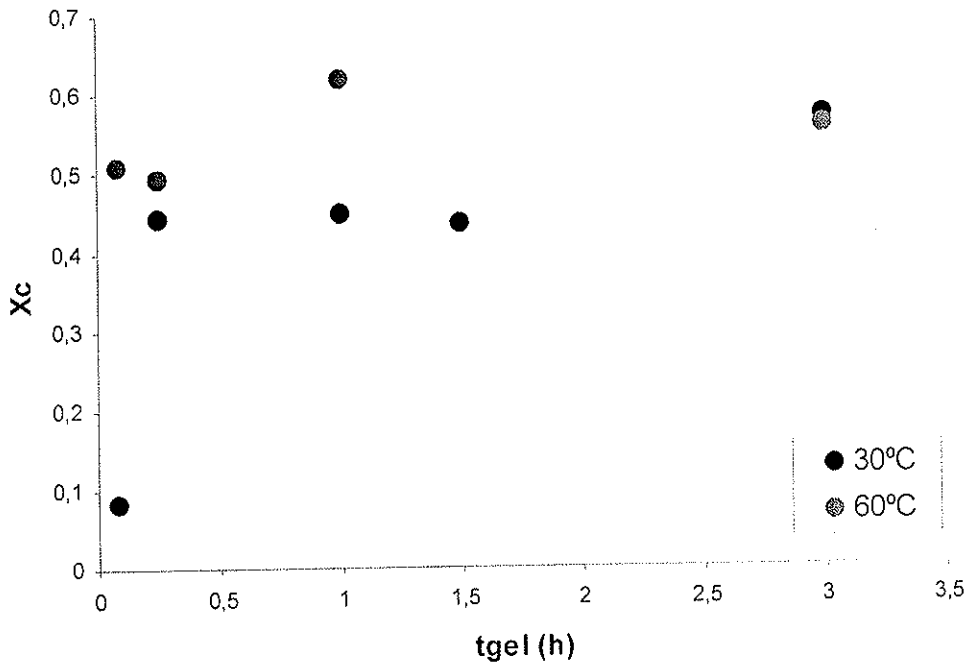


Figura 5.2.- Evolución de la cristalinidad con el tiempo de formación del gel (t_{gel})

Excepto en las dos muestras de 5 minutos de tiempo de formación (ZI-78 y ZI-79) la cristalización se ha llevado a cabo a 90°C. Sin embargo en ese punto se observó que ésta resultaba demasiado elevada, provocando la aparición de impurezas de zeolita P. Es por esta razón que en algunos casos se producen mezclas con zeolita P cuando, si se realiza la cristalización a condiciones más suaves los resultados obtenidos son mejores. A partir de ahí (y antes del apartado de estudio de dicha variable) la temperatura de la etapa de cristalización se tomó de 80°C. En la tabla 5.6 se muestran los valores de cristalinidad de las zeolitas X obtenidas y, asimismo, se presenta gráficamente en la figura 5.2. Los resultados correspondientes a t_{gel}=1h son los realizados en el punto anterior.

Como se puede observar en la figura 5.2, el tiempo de la etapa de formación del gel es un factor menos determinante que la temperatura de cara a la síntesis de la zeolita X. La variación entre unos valores y otros no va más allá del 15%, por lo que parece óptimo trabajar con números relativamente bajos, no más allá de 1 hora. Con respecto a las diferencias entre temperaturas, se puede observar que no son demasiado importantes, aunque, aun así, se consigue el óptimo trabajando a 60 °C, excepto en el caso de trabajar con tiempos muy prolongados (3 horas) dónde los valores se igualan. La única limitación temporal parece estar a temperatura baja, ya que se requiere más tiempo para garantizar una buena mezcla del material (con 30°C y 5 minutos se consigue una cristalinidad muy baja).

En los puntos siguientes se estudiará la influencia de la etapa de cristalización en la obtención de la zeolita X, así como en la calidad final de la misma.

5.2.4. Influencia de la agitación en la etapa de cristalización (N_c)

Una vez se ha conseguido vislumbrar la zona del espacio muestral en la que se obtiene zeolita X (y que parecía depender fundamentalmente de la temperatura de la etapa de formación del gel) se procederá al estudio de la etapa de cristalización para determinar las condiciones que favorecen el aumento de la cristalinidad relativa de la zeolita. En primer lugar se lleva a cabo un análisis de la influencia de la agitación de la etapa de cristalización (N_c).

Para analizar la influencia de dicha variable se han realizado 3 experimentos en las mismas condiciones, salvo que uno se ha hecho sin agitación, otro con una agitación suave y otro con agitación vigorosa. En la tabla 5.6 se muestran los datos de los experimentos realizados, así como de los resultados obtenidos.

Tabla 5.6.- Cuarta serie de resultados

Muestra	Resultado
ZI-65 (Sin agitación)	Zeolita X
ZI-82 (100 r.p.m.)	Zeolita X + Zeolita P
ZI-84 (500 r.p.m.)	Zeolita X + Zeolita P

En los resultados obtenidos y mostrados en la tabla anterior se observa claramente que la agitación favorece la formación de zeolita P como subproducto de reacción, por lo que cabe concluir que el proceso resulta óptimo cristalizando sin agitación, cosa que resulta un gran beneficio, a la vez que un gran cambio, con respecto a otros procesos de síntesis de zeolita X. Sin embargo, y de cara a cerrar el capítulo de la agitación en la etapa de cristalización de la zeolita, se llevarán a cabo otros experimentos a menor velocidad de agitación de la que actualmente permite el propio agitador.

5.2.5. Influencia de la temperatura en la etapa de cristalización (T_c)

En este punto se analizará la influencia de la temperatura en la etapa de cristalización de la zeolita X. En la tabla 5.7 se pueden observar los experimentos realizados a tal efecto, teniendo en cuenta que los parámetros de las otras etapas se han fijado según los resultados óptimos que se han comentado en los puntos anteriores.

En los resultados mostrados en la tabla 5.7 se puede observar que la variable temperatura de la etapa de cristalización constituye una variable fundamental de cara a la obtención de la zeolita X, sobre todo teniendo en cuenta que de su valor depende no la calidad de la propia zeolita X, si no de su obtención o no.

Tal y como se había comprobado ya, el valor óptimo para la obtención de la zeolita X se sitúa en 80ºC. El rango en el que se obtiene la zeolita X es muy pequeño, ya que si se sube a 90ºC ya empieza a aparecer algo de zeolita P, que ya es mayoritaria cuando se llega a temperaturas de 120ºC. Por debajo de 70ºC no se produce cristalización de ningún tipo de material, por lo que se obtiene una mezcla amorfa, en la únicamente se puede identificar la mica y el cuarzo del caolín original (que en el resto de síntesis se disuelven).

Tabla 5.7.- Quinta serie de resultados

Muestra	Resultado
ZI-73 (T_c=90°C)	Zeolita X (con una pequeña cantidad de zeolita P)
ZI-81 (T_c=100°C)	Zeolita X + Algo de Zeolita P
ZI-85 (T_c=80°C)	Zeolita X
ZI-86 (T_c=60°C)	Nada
ZI-88 (T_c=50°C)	Nada
ZI-89 (T_c=110°C)	Zeolita X y Zeolita P
ZI-90 (T_c=70°C)	Nada
ZI-91 (T_c=120°C)	Zeolita P
ZI-92 (T_c=40°C)	Nada
ZI-93 (T_c=30°C)	Nada
ZI-95 (T_c=20°C)	Nada

5.2.6. Influencia del tiempo en la etapa de cristalización (t_c)

La otra variable de la cual depende la etapa de cristalización es el tiempo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.8.

Tabla 5.8.- Sexta serie de resultados

Muestra	Resultado
ZI-65 (t_c=8 h)	Zeolita X
ZI-87 (t_c=30 h)	Zeolita X
ZI-94 (t_c=3 h)	Zeolita X
ZI-96 (t_c=16 h)	Zeolita X
ZI-97 (t_c=12 h)	Zeolita X
ZI-98 (t_c=10 h)	Zeolita X
ZI-99 (t_c=14 h)	Zeolita X
ZI-100 (t_c=24 h)	Zeolita X

La evolución de la cristalinidad en las diferentes zeolitas se representa en la Tabla 5.9 y el la Figura 5.3.

Tabla 5.9. Evolución de la cristalinidad de la zeolita con el t_c

Muestra	t_c (h)	Xc (cristalinidad)
ZI-65	8	0,617
ZI-87	30	0,763
ZI-94	3	0,495
ZI-96	16	0,609
ZI-97	12	0,640
ZI-98	10	0,219
ZI-99	14	0,459
ZI-100	24	0,761

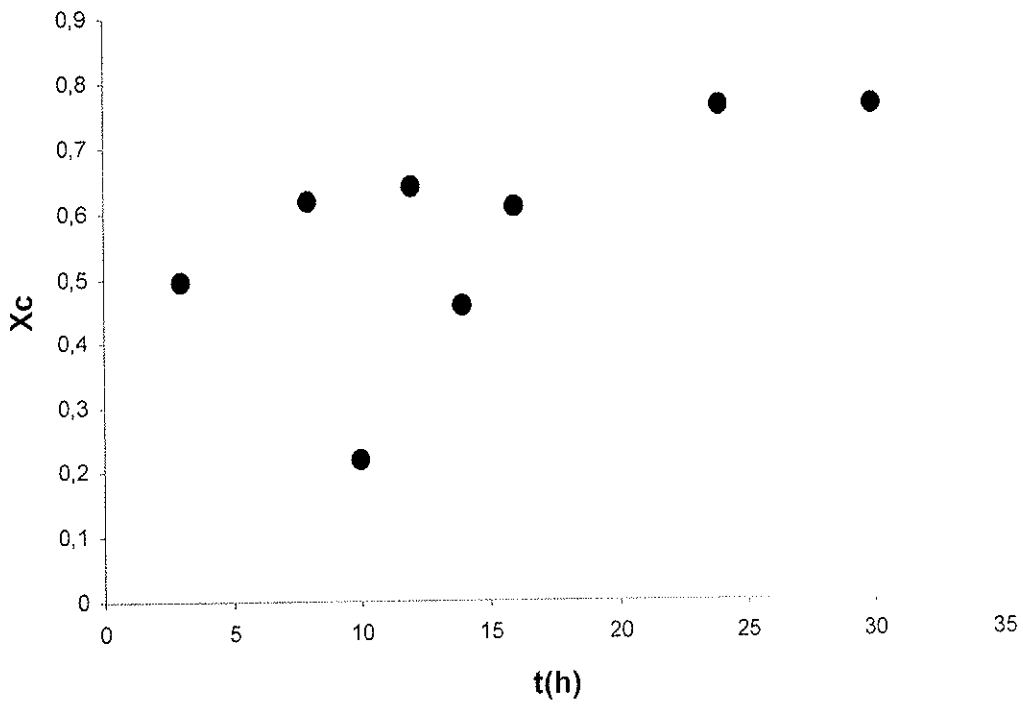


Figura 5.3. Evolución de la cristalinidad con el tiempo de cristalización

Se puede observar un claro aumento de la cristalinidad a medida que aumenta el tiempo cristalización (exceptuando los puntos a 10 y 14 horas, en los que parece haber existido algún error experimental). Sin embargo, tal y como consta en la Figura 5.3 se observan diferentes regiones en las que la cristalinidad permanece más o menos constante hasta que da un salto hacia valores superiores. El primer salto se observa a las 8 horas, y seguidamente se puede ver que hasta después de las 20 horas no se produce otro similar. Sin embargo es precipitado concluir que realmente la evolución de la cristalinidad con el tiempo tiene discontinuidades en forma de saltos hasta que se realicen más experimentos en cada intervalo, cosa que podría mostrar una evolución más suave de la propia cristalinidad.

5.2.7. Conclusiones

En la tercera de etapa de síntesis, que constituye el grueso del material recopilado en este cuarto informe, se han llevado a cabo un total de 54 experimentos, en los que se ha llegado al objetivo planteado por el trabajo: la síntesis de zeolita X a partir de caolín tratado con ácido sulfúrico.

En cuanto al comportamiento de la reacción de síntesis, lo primero fácilmente observable es que las características de las materias primas utilizadas son sustancialmente diferentes a las utilizadas en otros procesos de obtención de zeolita X a partir de caolín, debido al tratamiento previo con ácido sulfúrico, que parece aumentar la reactividad de la zeolita de manera importante. Es por ello que, al partir de las condiciones de otros procesos de síntesis (véase el de Covián) se obtenía zeolita P, que es un producto más estable que la zeolita X; es por esta razón que el punto en el que se ha conseguido sintetizar la zeolita X ha sido diferente.

Una vez conseguida la síntesis de la zeolita X mediante, fundamentalmente, la disminución de la temperatura de la etapa de formación del gel, se ha llevado a cabo un estudio de la influencia de una parte de las diferentes variables que intervienen en el proceso de síntesis. La primera división que se puede llevar a cabo es entre variables que determinan la obtención o la no obtención de zeolita X y las que producen cambios en las características de la propia zeolita.

En el primer grupo de variables, es decir, aquellas que determinan la formación o no de zeolita X, están incluidas la temperatura y la velocidad de agitación de las etapas de cristalización. En este grupo de variables se puede observar que el rango en el que se obtiene la zeolita X es muy pequeño, por lo que no admite una variación del mismo para la

mejora de las características de la zeolita, ya que un cambio conduce inevitablemente a la aparición de otras zeolitas en forma de impurezas (fundamentalmente la zeolita P). En el caso de la agitación (y a falta de realizar experimentos a agitación muy baja) se puede concluir que los experimentos deben llevarse a cabo sin agitación, ya que en cuanto ésta aparece, empieza a aparecer la zeolita P. En cuanto a la temperatura de cristalización, debe estar entre 70 y 80 °C, ya que a una temperatura inferior no se produce cristalización alguna (se obtiene una masa amorfa en la que solo se observa el cuarzo y la mica del caolín original), y por encima de 80 °C se obtiene zeolita P, en mayor grado si sigue aumentando la temperatura.

Otras variables permiten, sin embargo, un rango más amplio de trabajo. En el caso por ejemplo de la temperatura de la etapa de formación del gel, se puede trabajar en el rango 20-80ºC obteniendo zeolita X pura, observando una evolución de las características de la zeolita. Sin embargo a partir de este punto se obtendría la zeolita P como impureza, y como producto mayoritario superando los 90 °C. En la figura 5.1, se puede observar que no existe una variación sustancial de la cristalinidad relativa de la zeolita desde temperatura ambiente hasta que se llega a 50 grados, temperatura en la que se observa un aumento de dicha cristalinidad (estando el óptimo en 60 °C). Sin embargo a partir de 80 °C empieza la síntesis de zeolita P, seguramente porque el medio reaccionante pasa a ser demasiado reactivo, tendiendo al producto más estable.

Y existe un tercer grupo de variables, entre las que se encuentra el tiempo de cristalización o el tiempo de formación del gel, que parecen influir más en las características de la zeolita, que no en el tipo de zeolita obtenida. En cuanto al tiempo de formación del gel (etapa de mezcla de las materias primas) no parece influir excesivamente, salvo a tiempos muy bajos para temperatura elevada. Sin embargo las variaciones no son importantes, por lo que lo único que hace falta es garantizar una buena mezcla del material, por lo que esta etapa no debe exceder la hora de duración. En el caso del tiempo de cristalización es sustancialmente diferente; en este caso sí que un aumento sustancial del tiempo produce una mejora importante (de casi un 20%) de la cristalinidad de la zeolita obtenida. Sin embargo este último punto debe someterse a un estudio más exhaustivo.

En la figura 5.4 se puede observar un espectro de difracción en el que se obtuvo una zeolita X prácticamente pura.

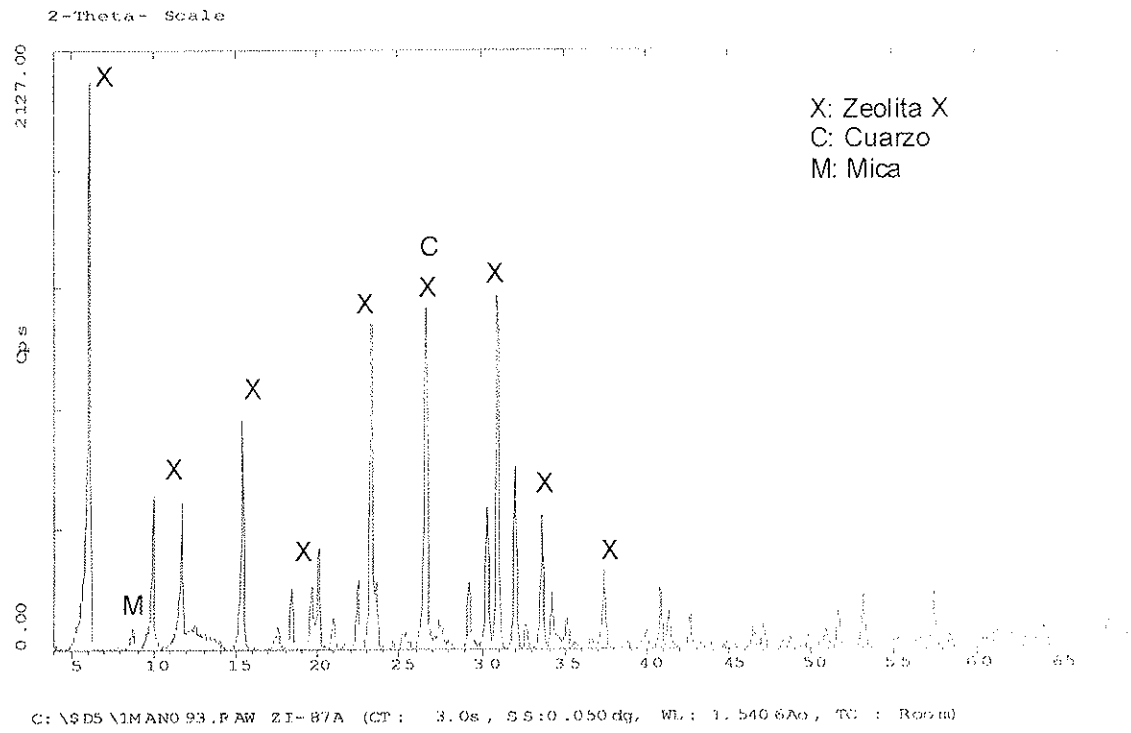


Figura 5.4.- Espectro de DRX de la muestra ZI-87

6.BIBLIOGRAFÍA

Chaudhuri A.R., Dey G.K., y Pal, T.K. "Synthesis and Characterization of Detergent-Grade Zeolite from Indian Clay" *Chem. Eng. Technol.* **25**(1), 91-95 (2002)

Chiang, R.L., Whitley, R.D., Ostroski, J.E., Dee, D.P. "Argon/oxygen selective X-zeolite" U.S. Patent Application: US 2001-782265 20010213. (2002)

Colina, F.G. "Procesos Industriales de Acondicionamiento de Caolín para su Utilización en la Síntesis de la Zeolita X" Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. Universidad de Barcelona (1999)

Covián, I. "Síntesis de Zeolita 13X para su Uso en Detergentes". Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad Complutense de Madrid (1991)

Dee, D.P., Chiang, R.L., Miller, E.J. y Whitley, R.D. "High purity oxygen production by pressure swing adsorption" Eur. Pat. Appl. Application: EP 2002-2051 20020208 (2002)

Guan, L., Jiang, H., Duan, L; Xie, Y "Adsorptive separation of N_2 and Ar by different zeolites" *Huaxue Xuebao* **60**(7), 1235-1241 (2002)

Jayaraman, A., Yang, R.T., Cho, S.H., Bhat, T.S.G. y Choudary, V. N. "Adsorption of nitrogen, oxygen and argon on Na-CeX zeolites" *Adsorption* **8**(4), 271-278 (2002)

Kubota, M. y Kubota, T. "Manufacture of artificial zeolite from coal ash" Patente Japonesa JP 2001-181932 20010615 (2002)

La Iglesia, A., Gonzalez, M. V. y Dufour, J. "Zeolite synthesis employing alkaline waste effluents from the aluminum industry" *Environmental Progress* 21(2), 105-110 (2002)

Lee, M.G., Cheon, J.K. y Kam, S.K. "Heavy metal adsorption characteristics of zeolite synthesized from fly ash" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **9**(2), 174-180 (2003)

Milton, R.M. "Molecular-Sieve Adsorbents" Patentes U.S.A. nº 2.882.243 y nº 2.882.244 **(1959)**

Moreno, N., Querol, X., Plana, F., Andres, J.M., Janssen, M. y Nugteren, H. "Pure zeolite synthesis from silica extracted from coal fly ashes" *J. Chem. Technol. Biotechnol* **77,** 274-279 (2002)

Murayama N., Yamamoto, H. y Shibata, J. "Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction" *Int. J. Miner. Process.* **64,** 1–17 (2002)

Nowak, W. y Majchrzak-Kuceba, I. "Properties of zeolites synthesized from fly ashes" *Chemia i Inzynieria Ekologiczna* **9**(5-6), 633-637 (2002)

Otal, E., Pereira, C. F., Vilches, L. F. y Querol, X. "Application of synthetic zeolites to the depuration of a waste landfill leachate" *Waste Management and the Environment, [International Conference on Waste Management and the Environment], 1st, Cadiz, Spain, Sept. 4-6, 2002,* 141-150. Publisher: WIT Press, Southampton, UK (2002)

Querol, X., Moreno, N., Umaña, J.C., Juan, R., Hernández, S., Fernandez-Pereira, C., Ayora, C., Janssen, M., García-Martínez, J., Linares-Solano, A. y Cazorla-Amoros, D. "Application of zeolitic material synthesised from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas" *Chem. Technol. Biotechnol* **77**, 292-298 (2002)

Tanaka, H., Furusawa S., y Hino, R. "Synthesis, Characterization, and Formation Process of Na–X Zeolite from Coal Fly Ash" *Journal of Materials Synthesis and Processing* **10**(3), 143-148 (2002)

Traa, Y. y Thompson, R.W. "Controlled co-crystallization of zeolites A and X" *J. Mater. Chem.*, **12,** 496–499 (2002)

Yoshida, H. y Fukui, K. "Manufacture of zeolites from coal ash and chaff ash" Patente Japonesa JP 2001-164800 20010531 (2002)

Zhan, Z., White, M.A., Lumsden, M., Mueller-Neuhaus, J., Robertson, K.N., Cameron, T.S., y Gharghouri, M. "Control of Particle Size and Surface Properties of Crystals of NaX Zeolite" *Chem. Mater.* **14**, 3636-3642 (2002)

7.APÉNDICES

Seguidamente se presentan los resultados correspondientes al análisis por difracción de rayos X (DRX) de las muestras obtenidas.

El análisis se realizó empleando los patrones de la base PDF-ICDD (Powder Diffraction File – International Centre for Diffraction Data).

Los espectros de difracción fueron realizados en un equipo D-500 de Siemens, con geometría convencional Bragg-Brentano, goniómetro vertical $\theta/2\theta$ de 20 cm de diámetro, tubo de Cu a 40kV y 30mA, monocromador secundario de grafito que permite aislar la línea espectral K_α del Cu (λ= 1,5418 Å), ventana de divergencia de 1° y ventana de recepción de 0,05°. Se empleó un detector de centelleo. Los difractogramas fueron tomados para valores de 2θ en el intervalo 4-70° con un paso de 2θ= 0,05° y 3 s por paso.

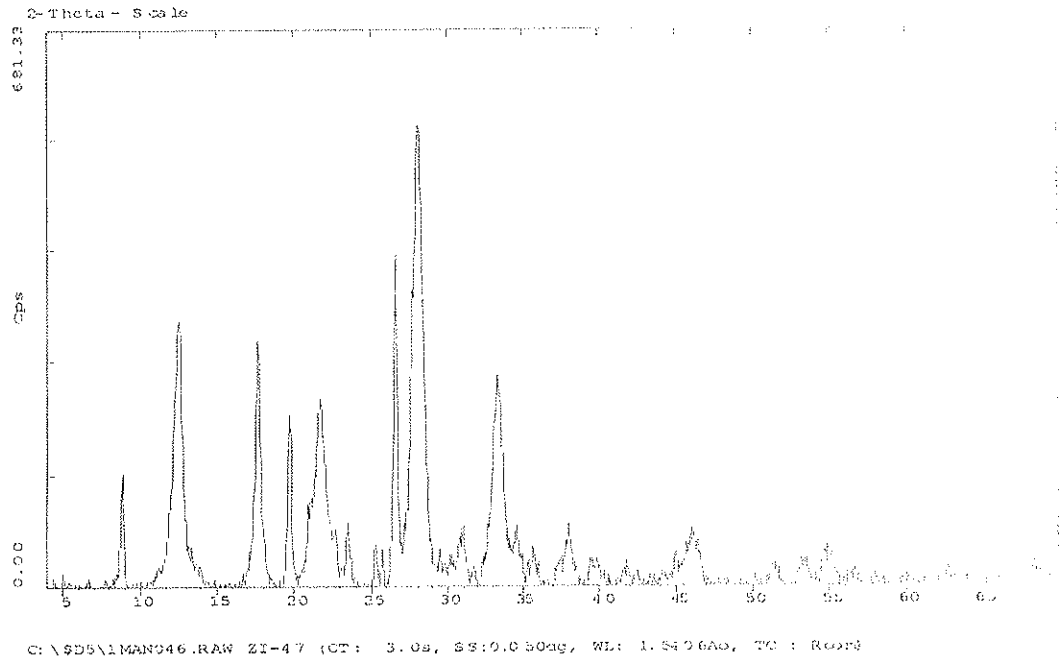


Figura 7.1.- Espectro de DRX muestra 47

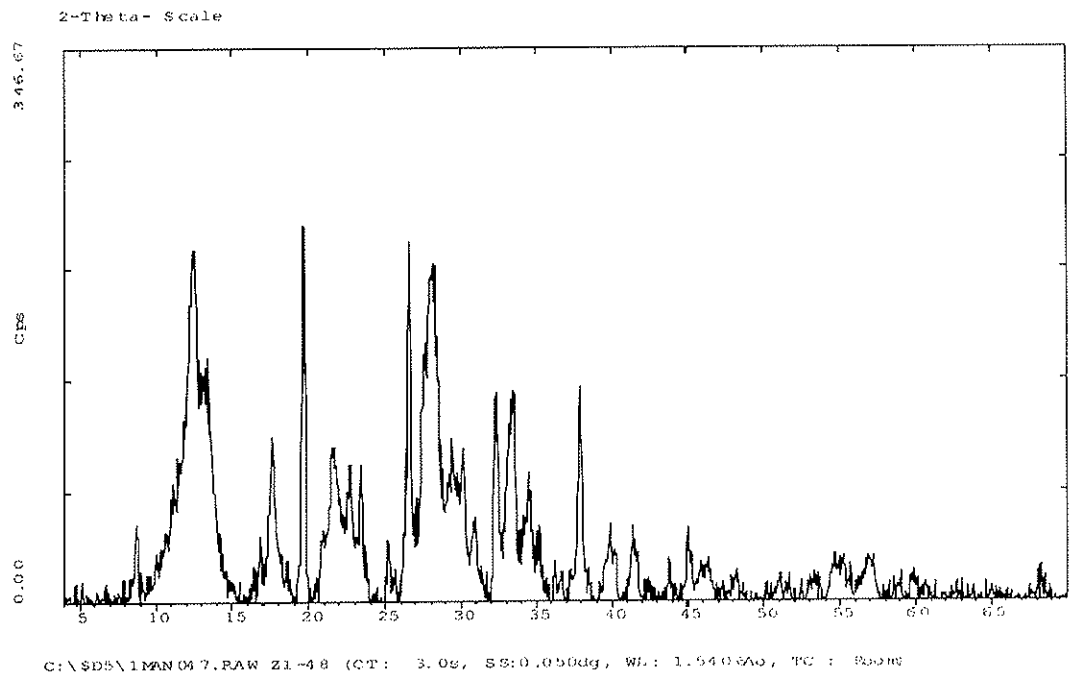


Figura 7.2.- Espectro de DRX muestra 48

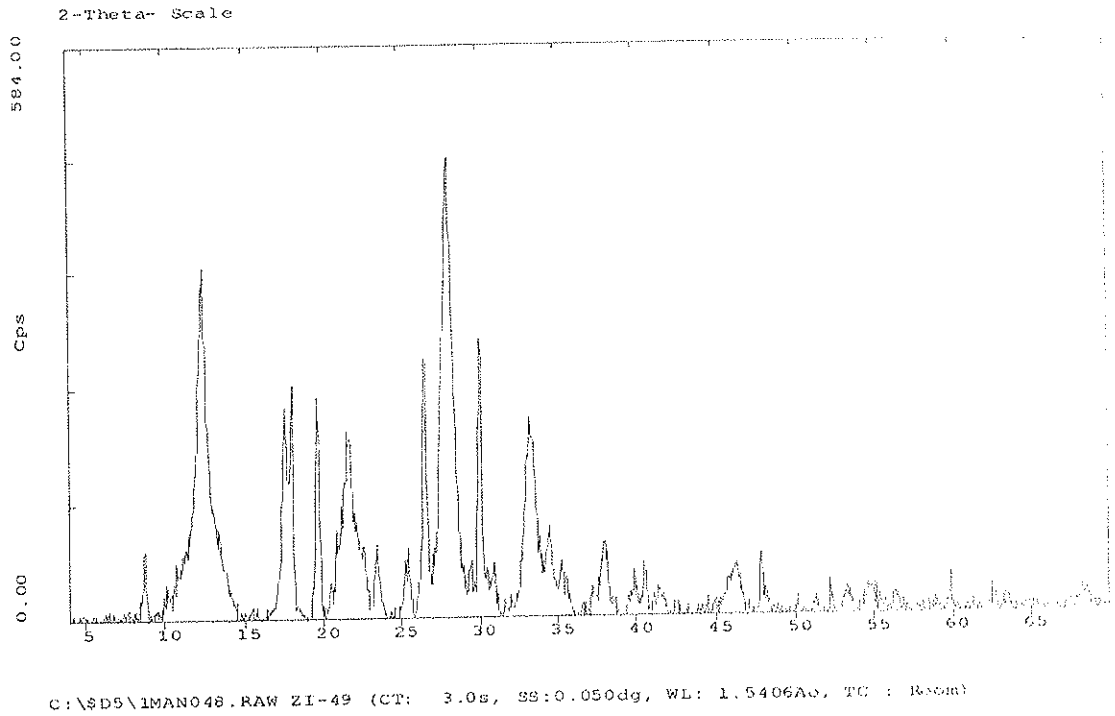


Figura 7.3.- Espectro de DRX muestra 49

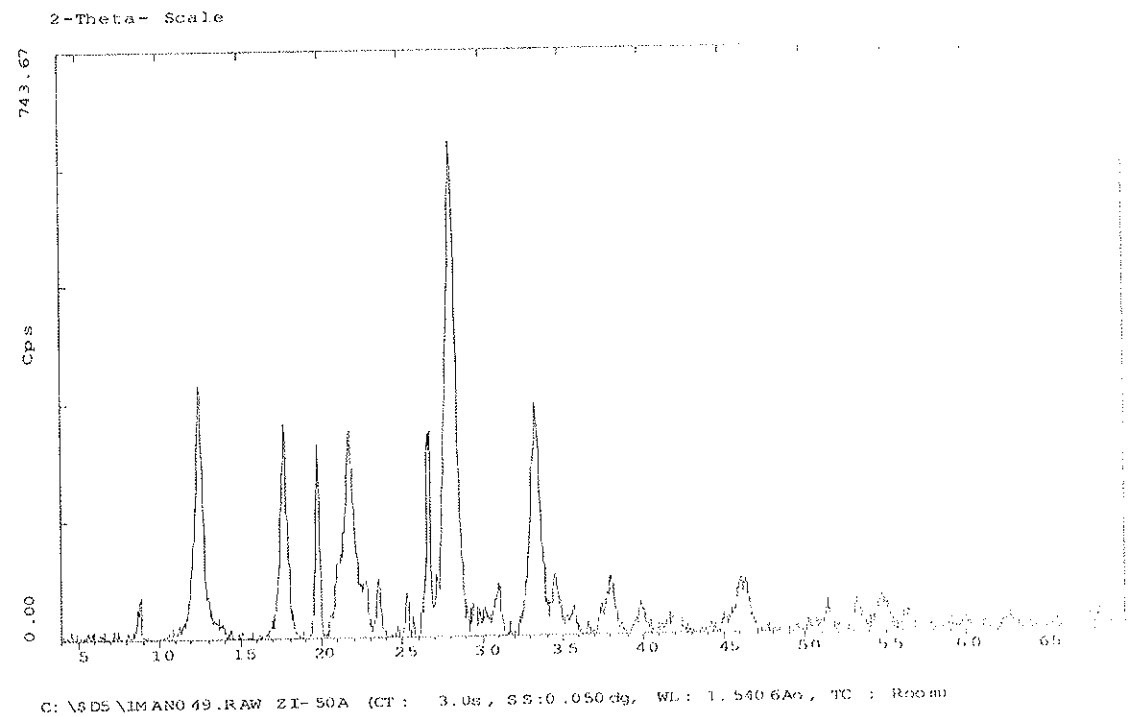


Figura 7.4.- Espectro de DRX muestra 50

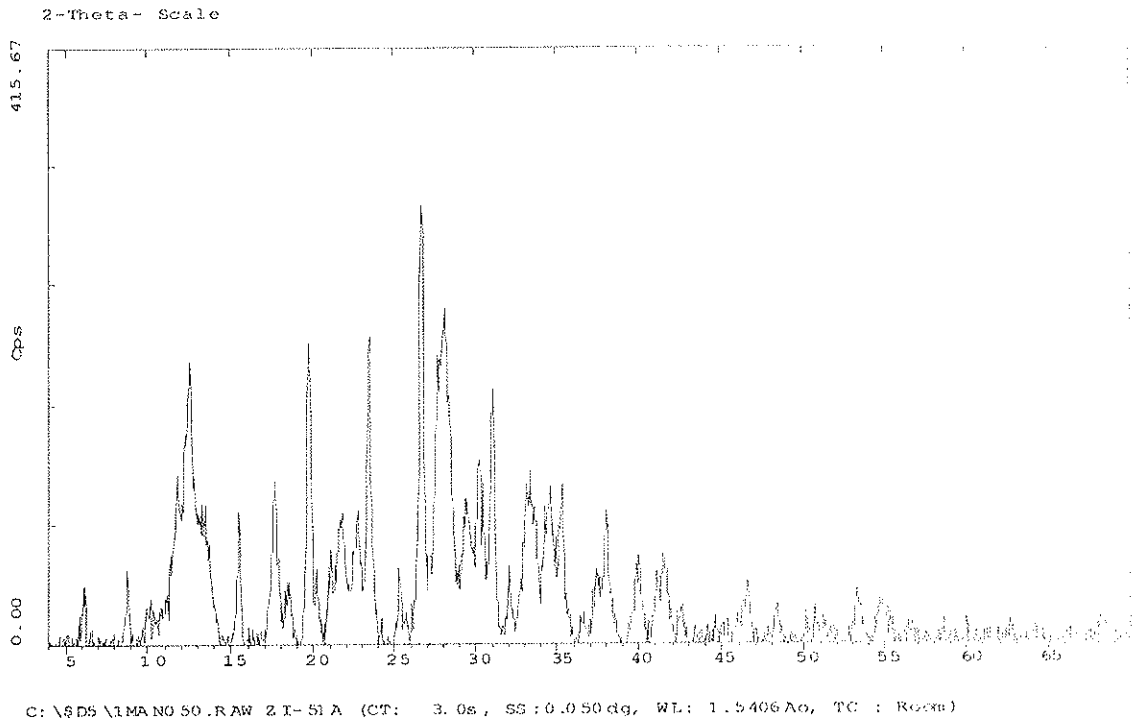


Figura 7.5.- Espectro de DRX muestra 51

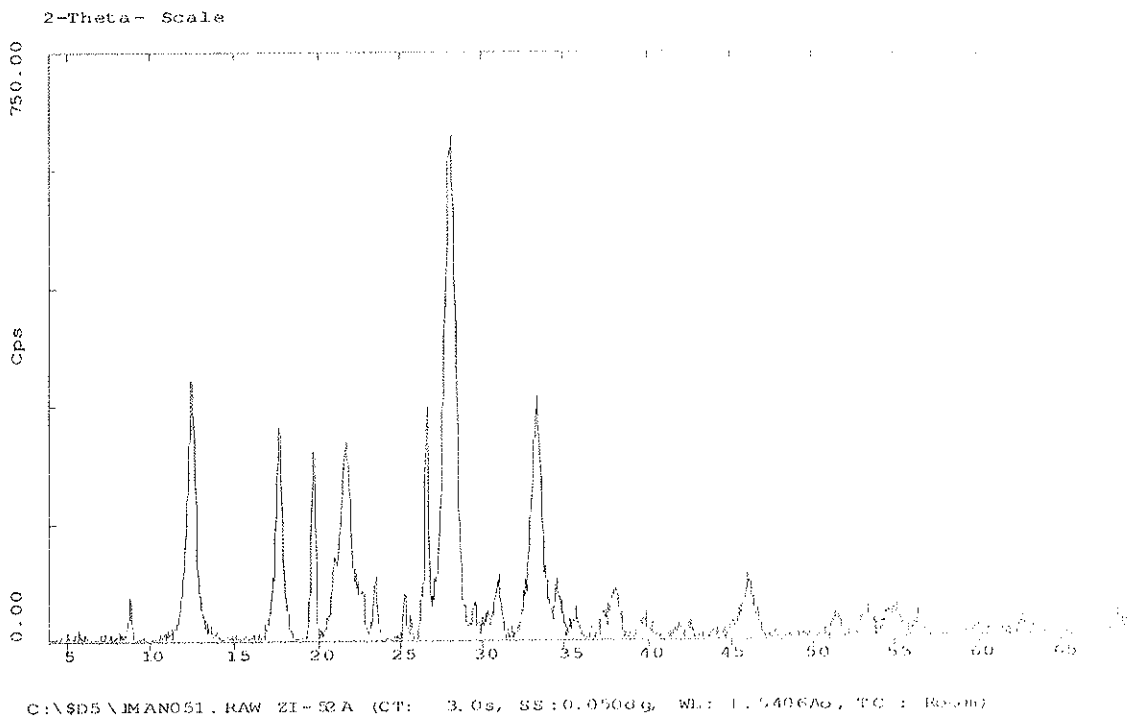


Figura 7.6.- Espectro de DRX muestra 52

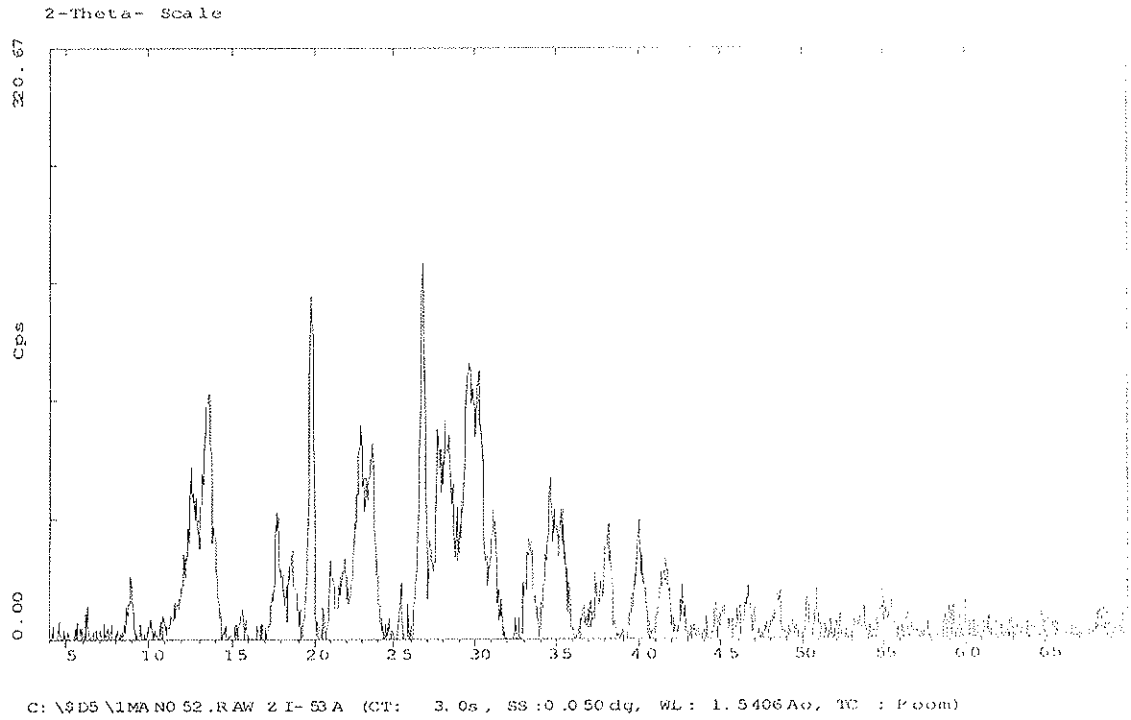


Figura 7.7.- Espectro de DRX muestra 53

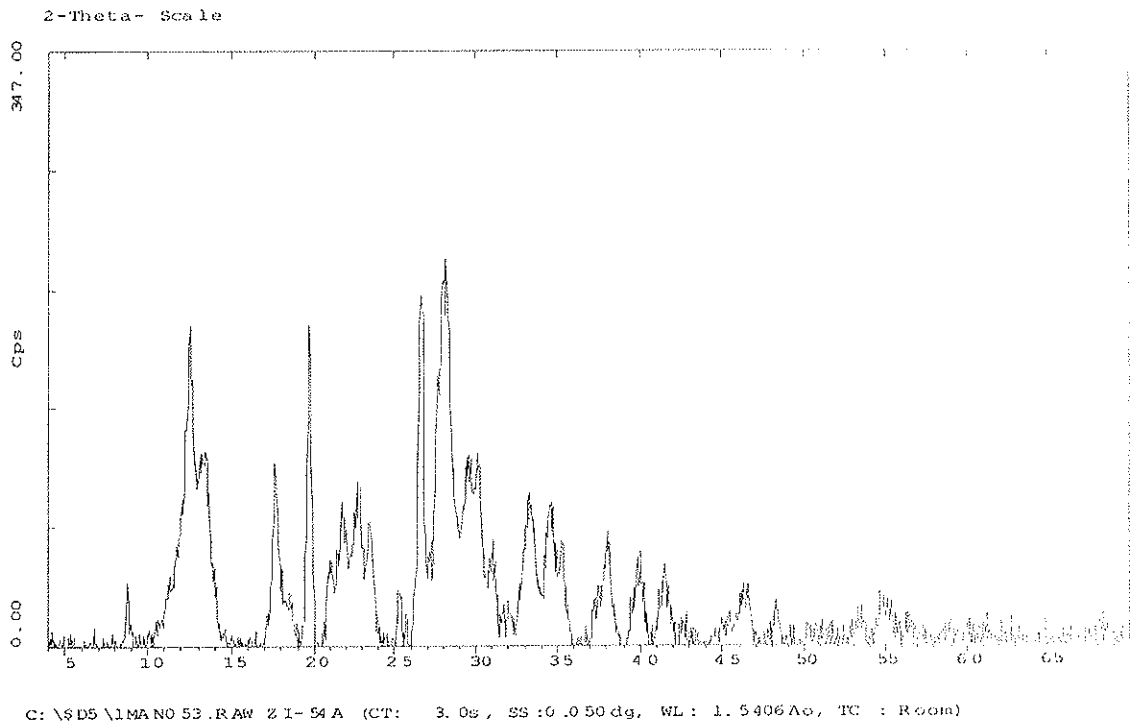


Figura 7.8.- Espectro de DRX muestra 54

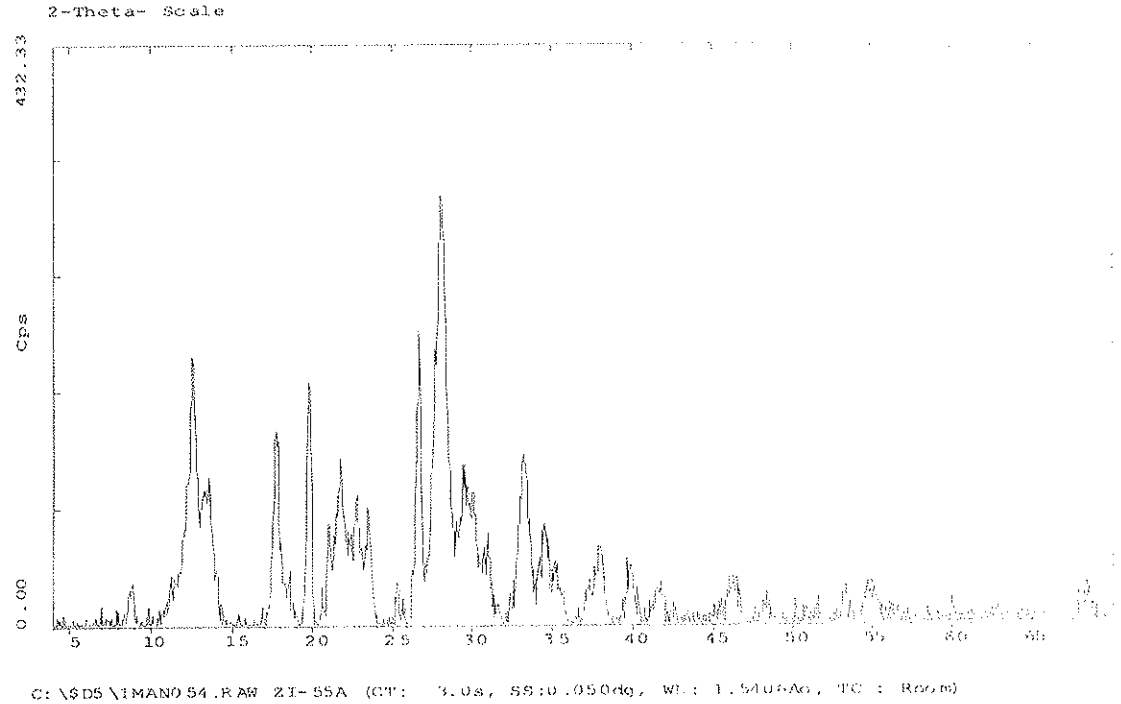


Figura 7.9.- Espectro de DRX muestra 55

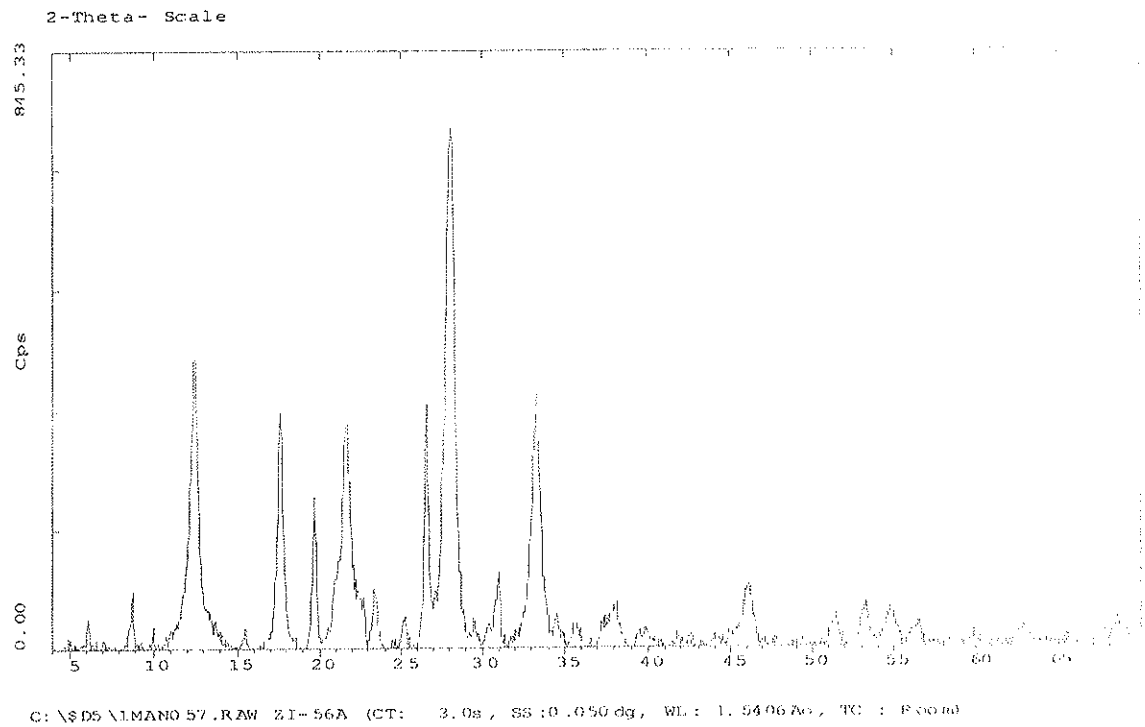


Figura 7.10.- Espectro de DRX muestra 56

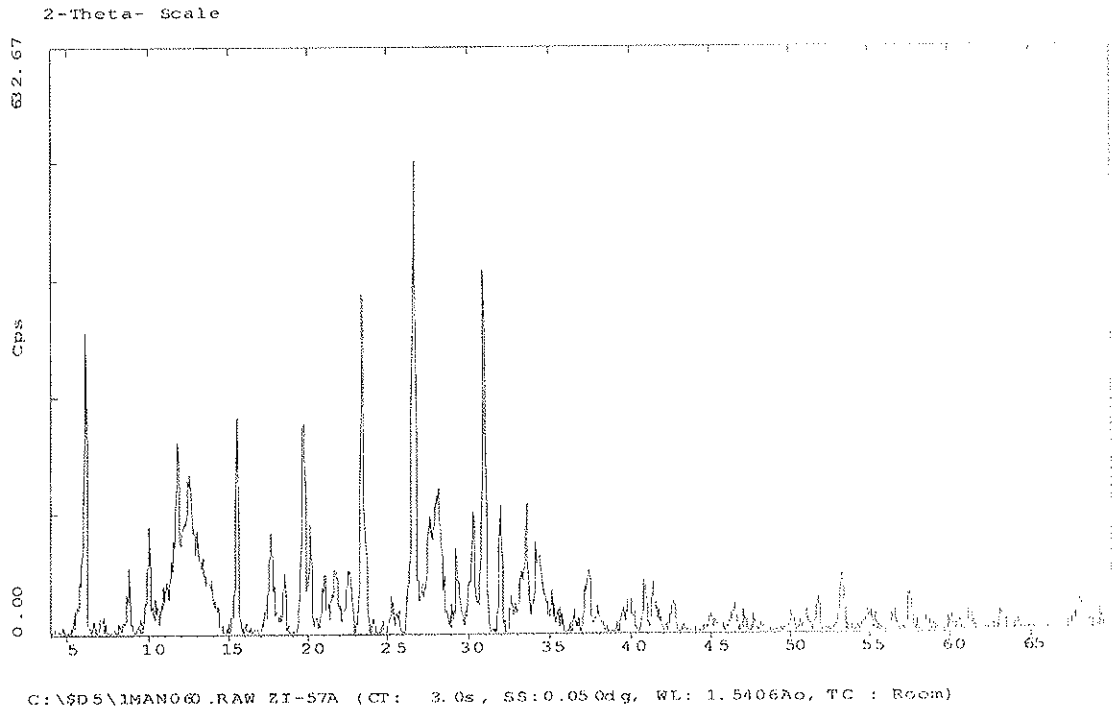


Figura 7.11.- Espectro de DRX muestra 57

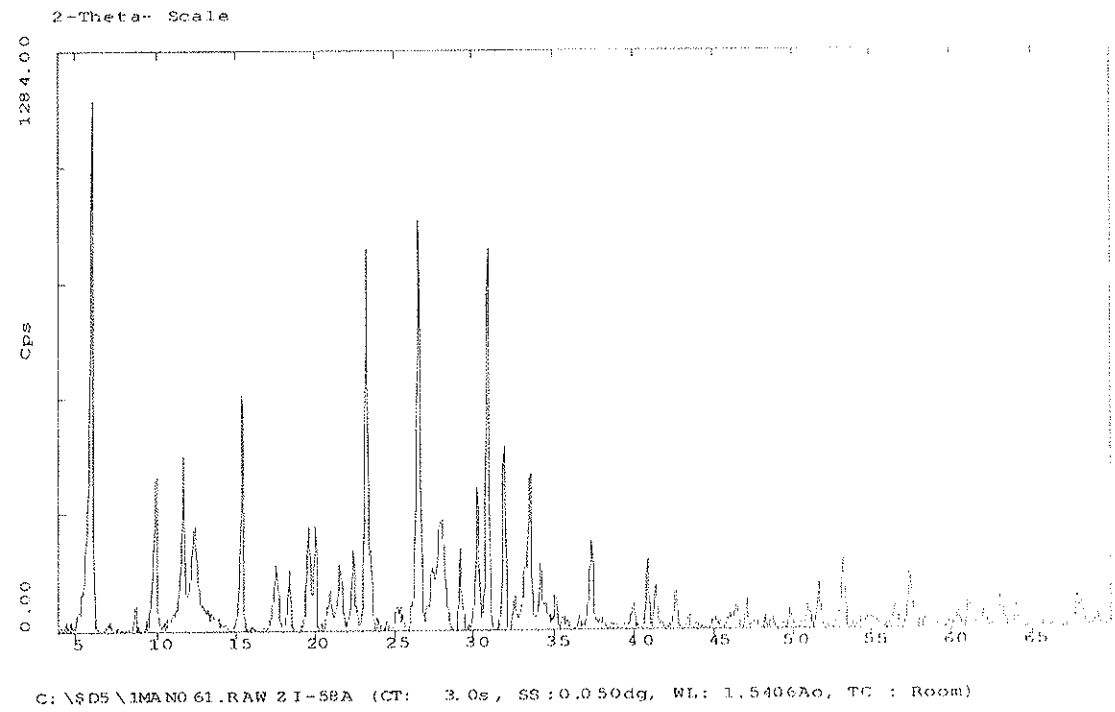


Figura 7.12.- Espectro de DRX muestra 58

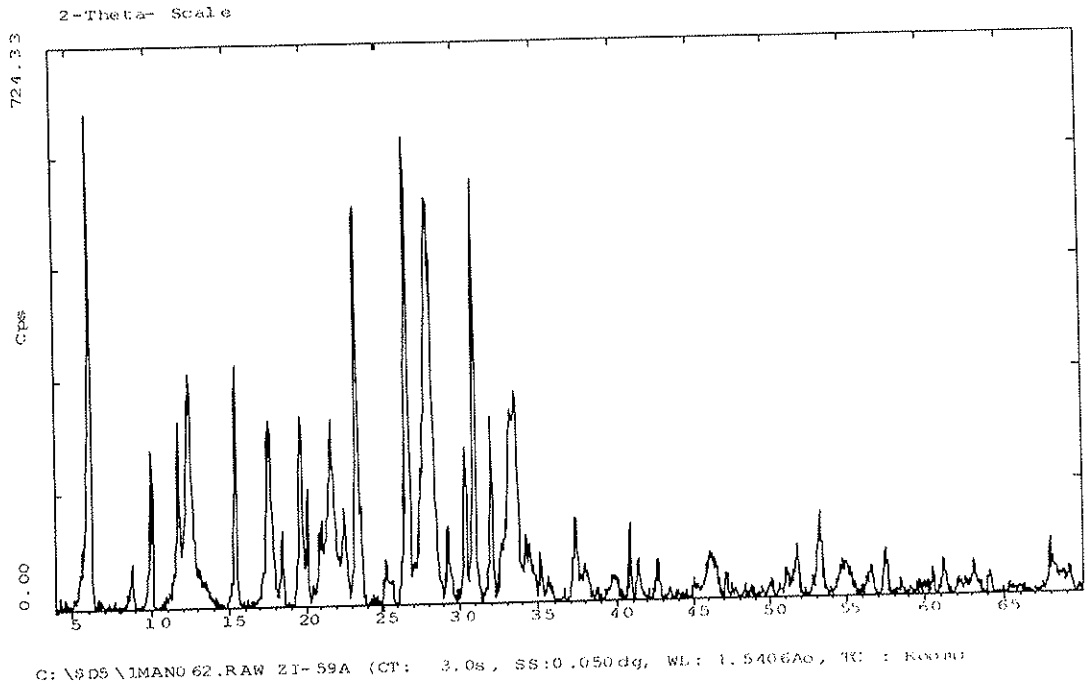


Figura 7.13.- Espectro de DRX muestra 59

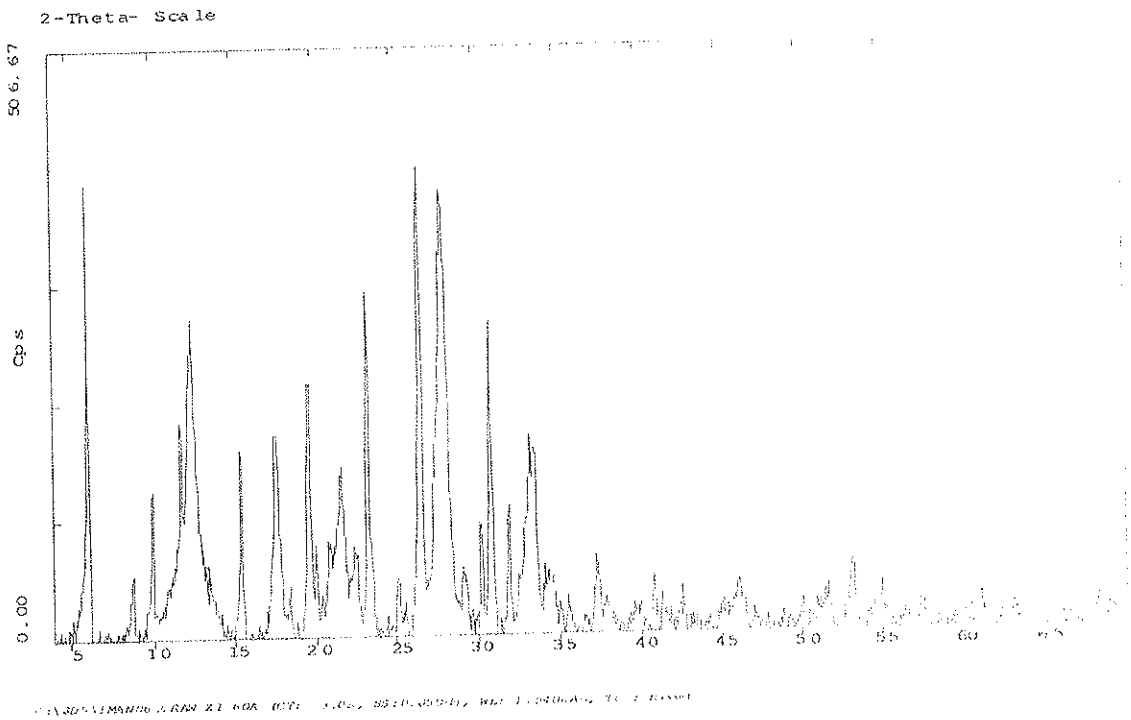


Figura 7.14.- Espectro de DRX muestra 60

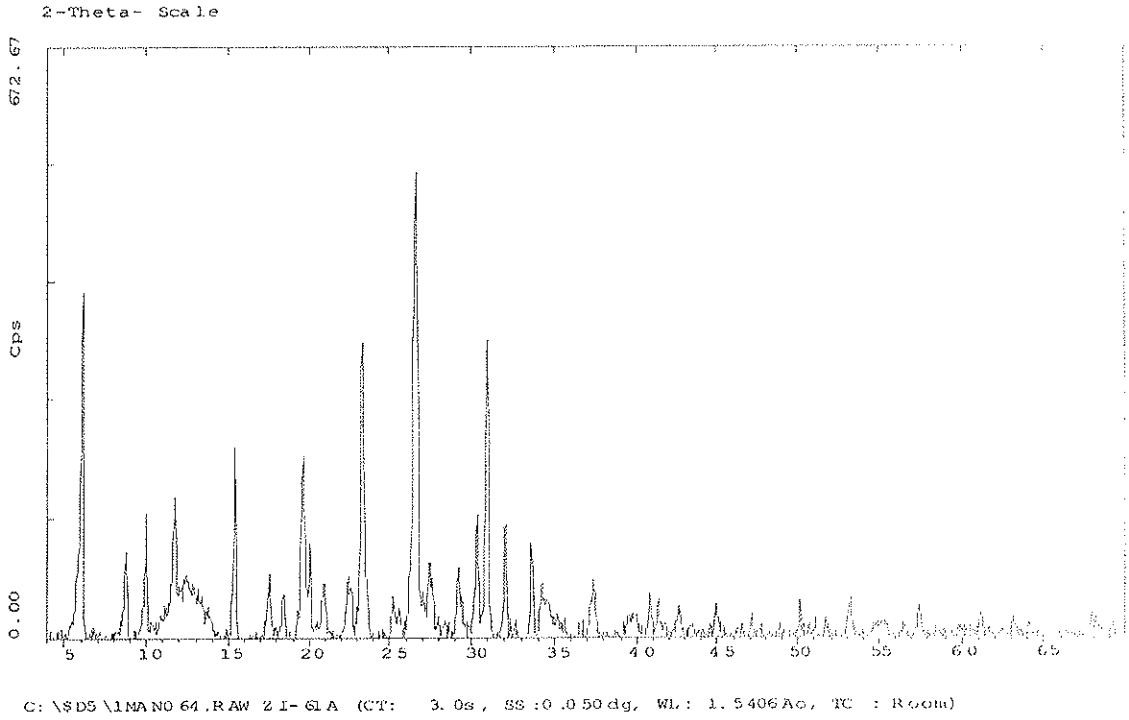


Figura 7.15.- Espectro de DRX muestra 61

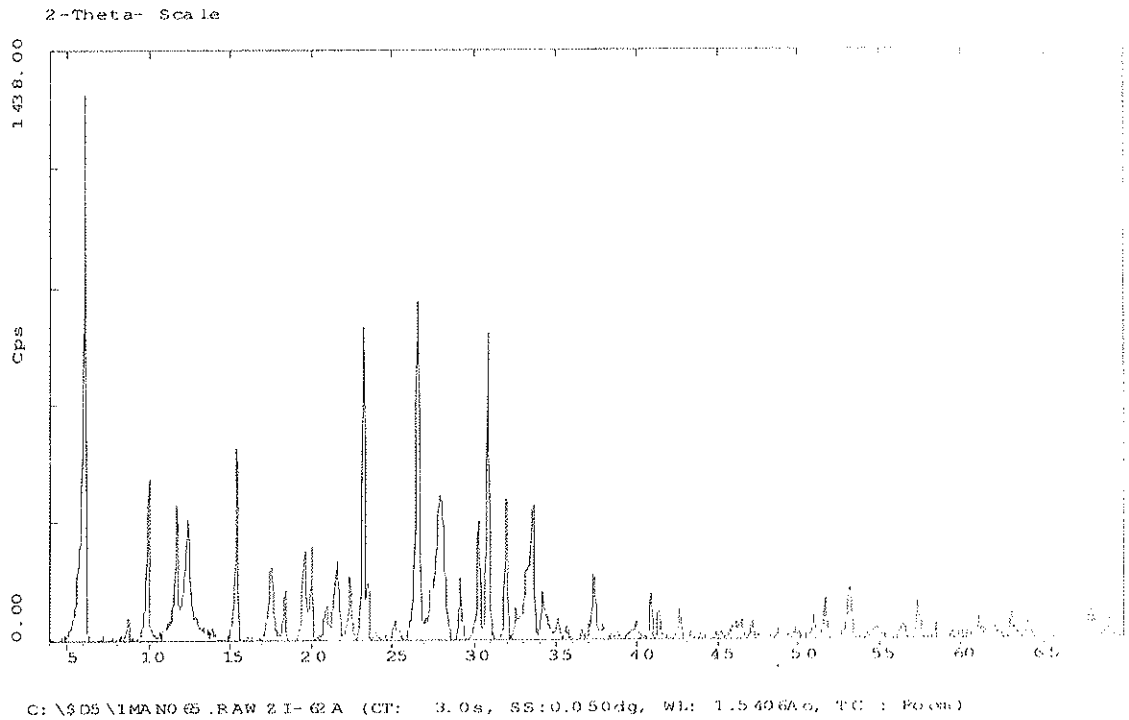


Figura 7.16.- Espectro de DRX muestra 62

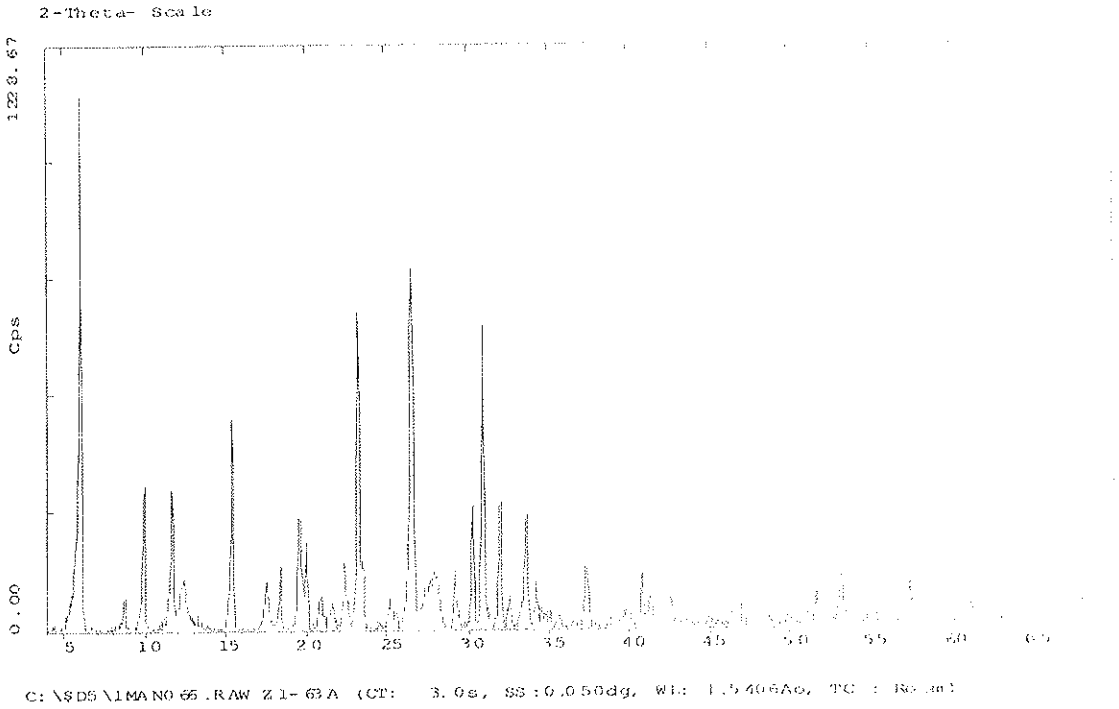


Figura 7.17.- Espectro de DRX muestra 63

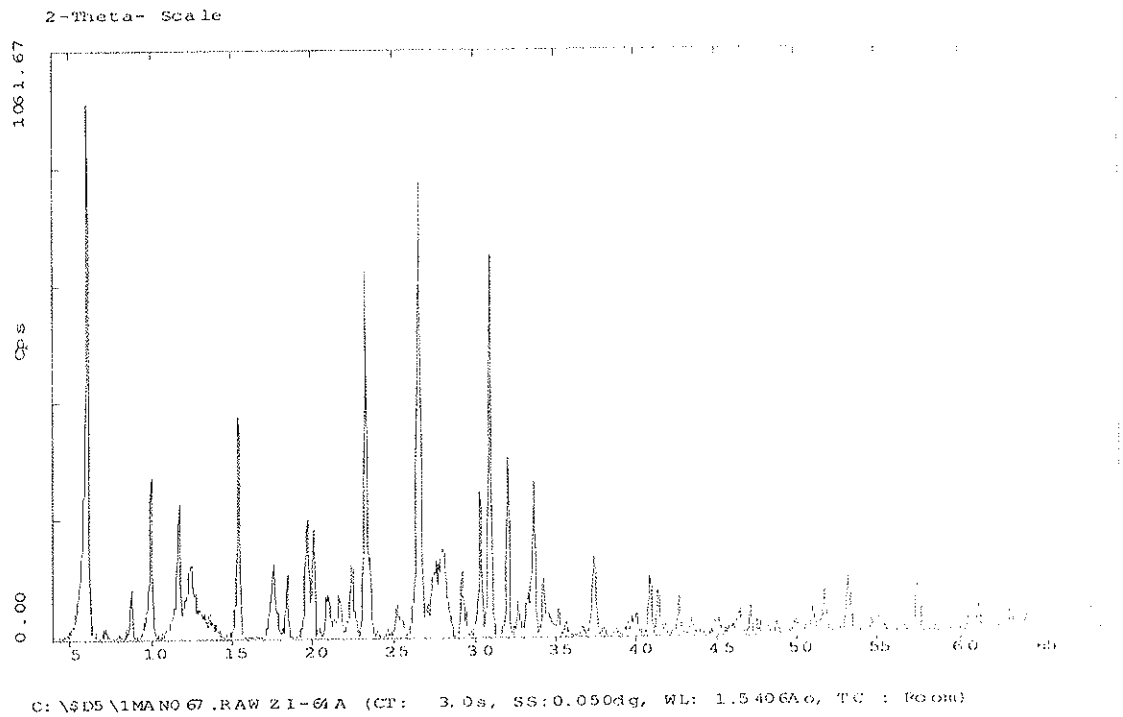


Figura 7.18.- Espectro de DRX muestra 64

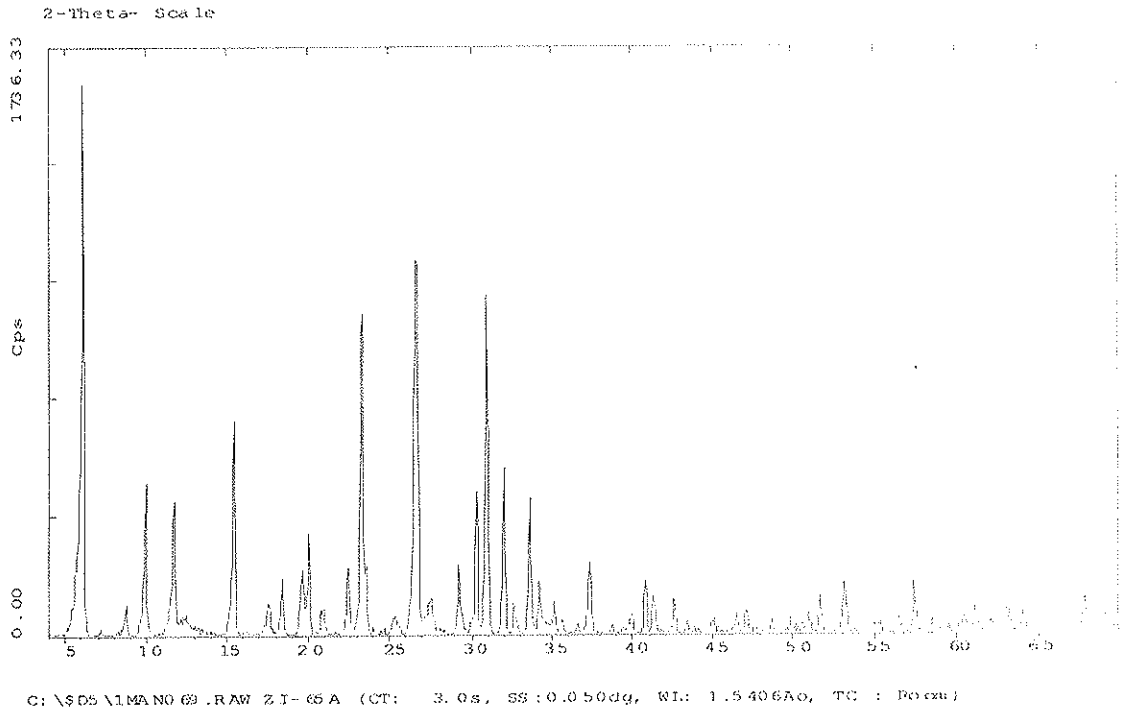


Figura 7.19.- Espectro de DRX muestra 65

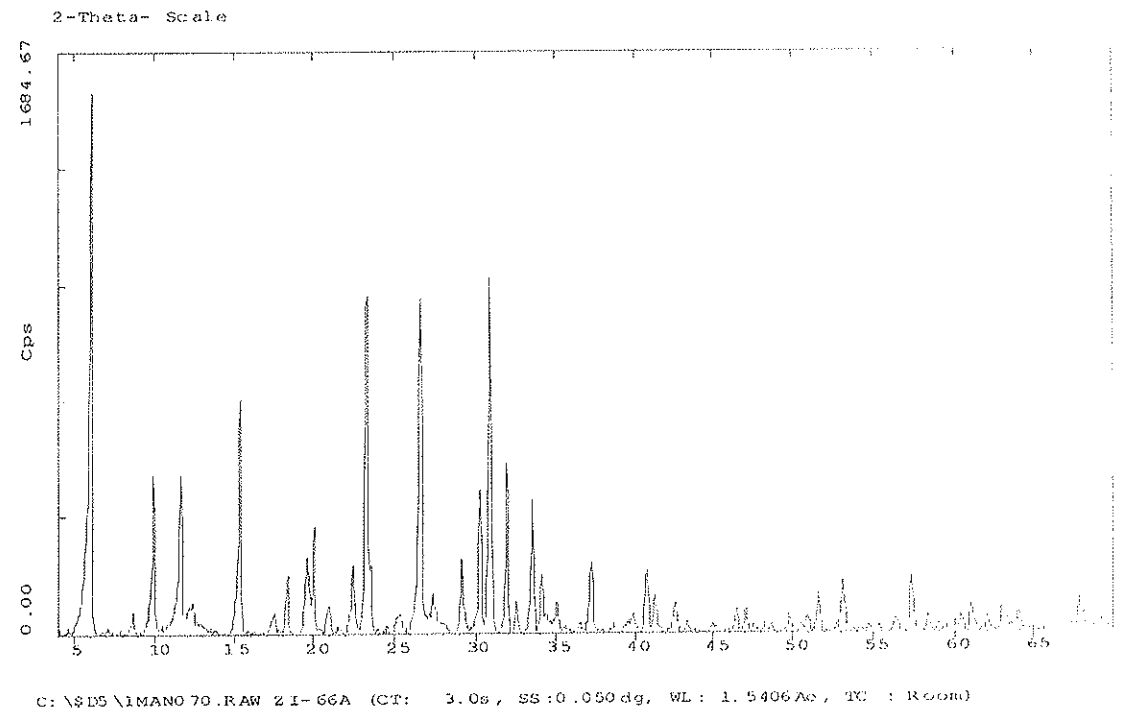


Figura 7.20.- Espectro de DRX muestra 66

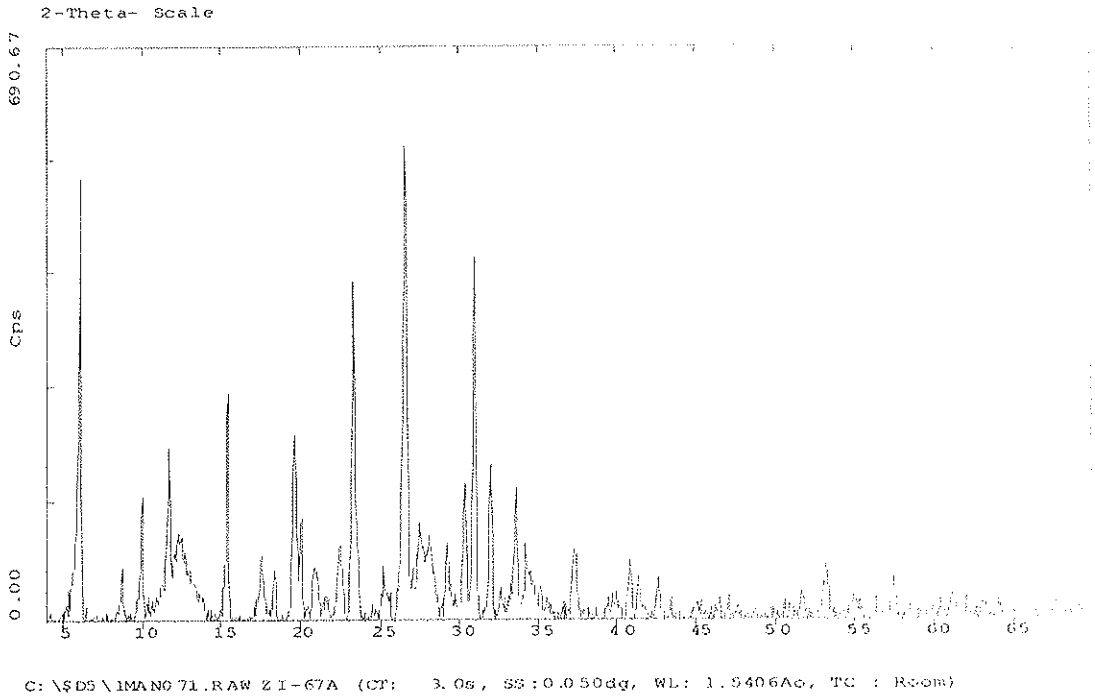


Figura 7.21.- Espectro de DRX muestra 67

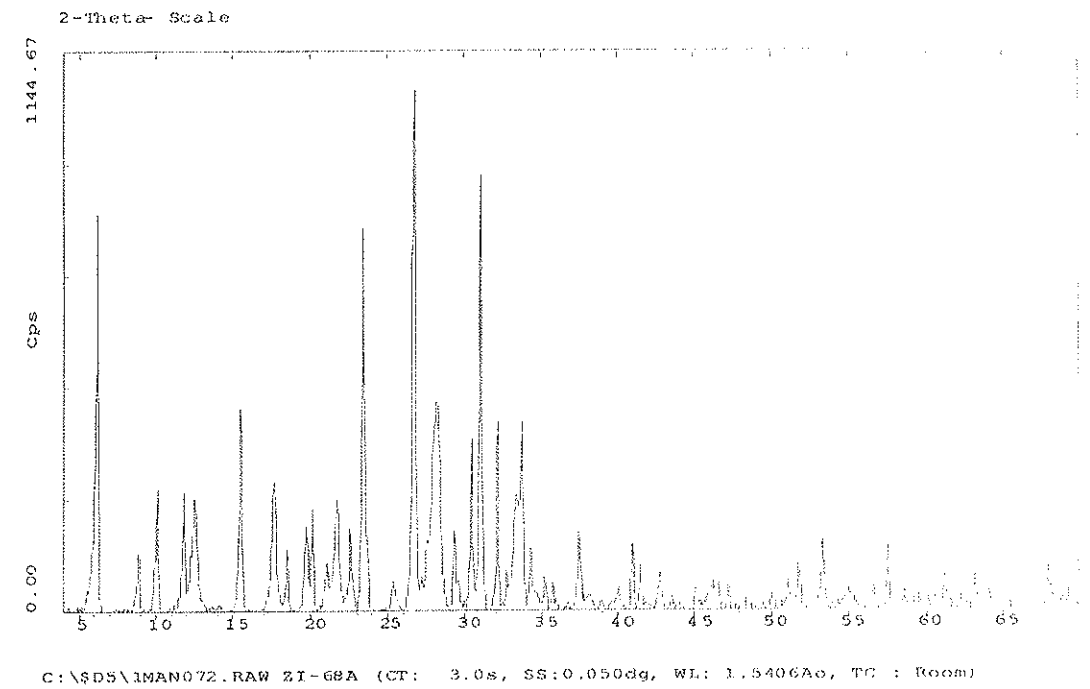


Figura 7.22.- Espectro de DRX muestra 68

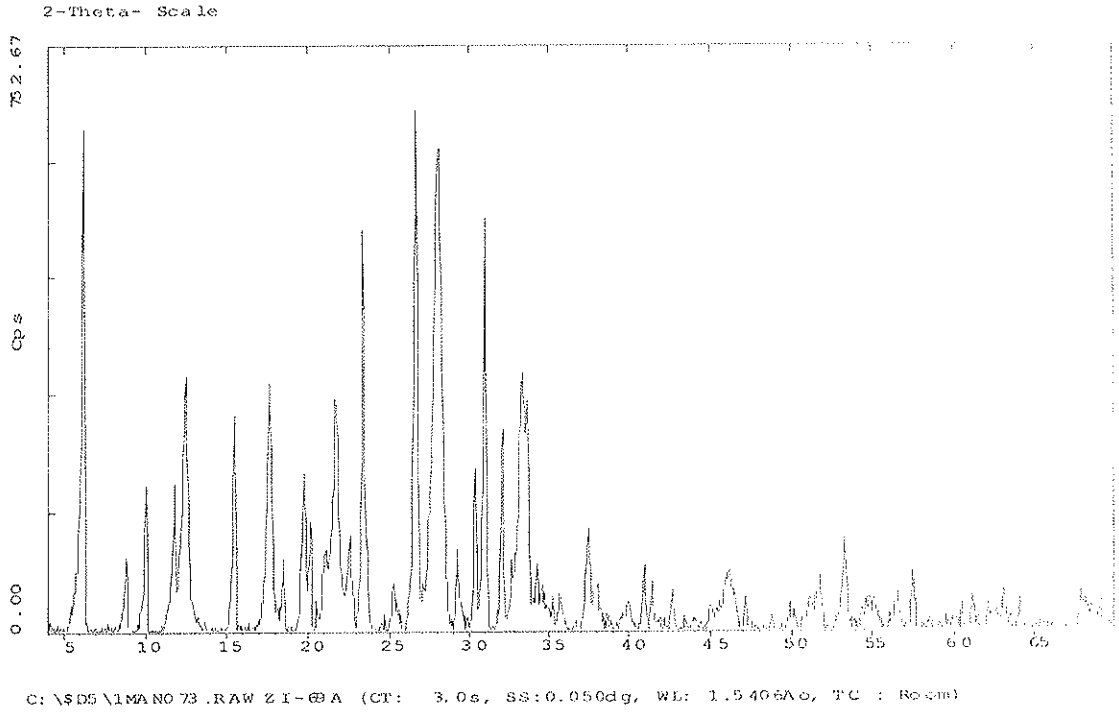


Figura 7.23.- Espectro de DRX muestra 69

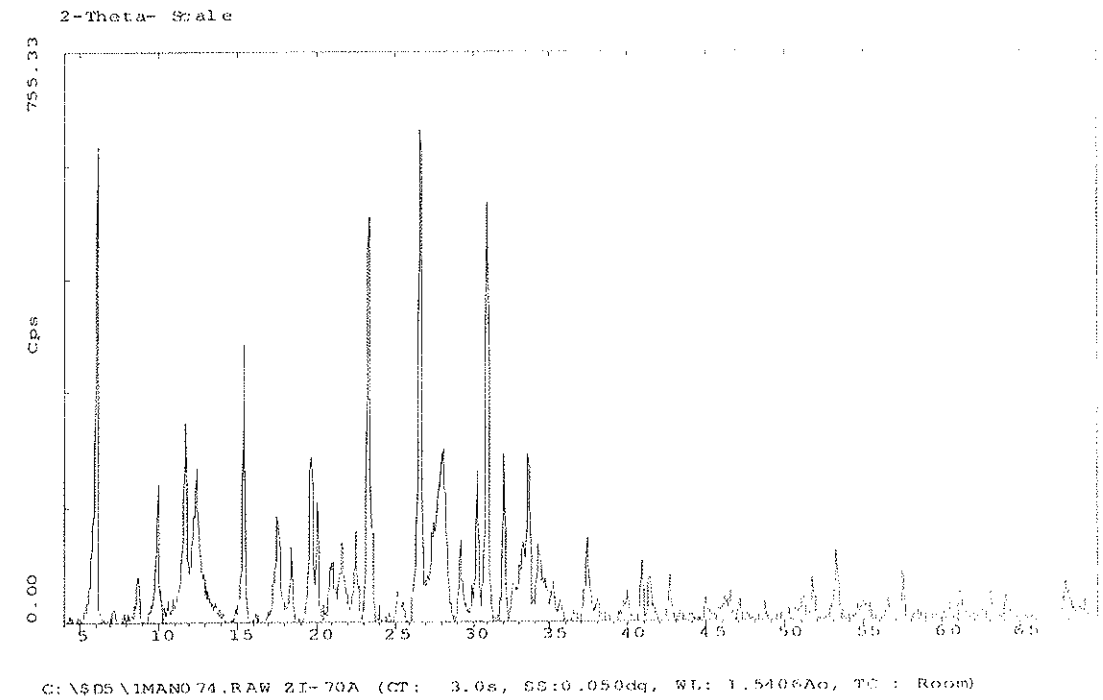


Figura 7.24.- Espectro de DRX muestra 70

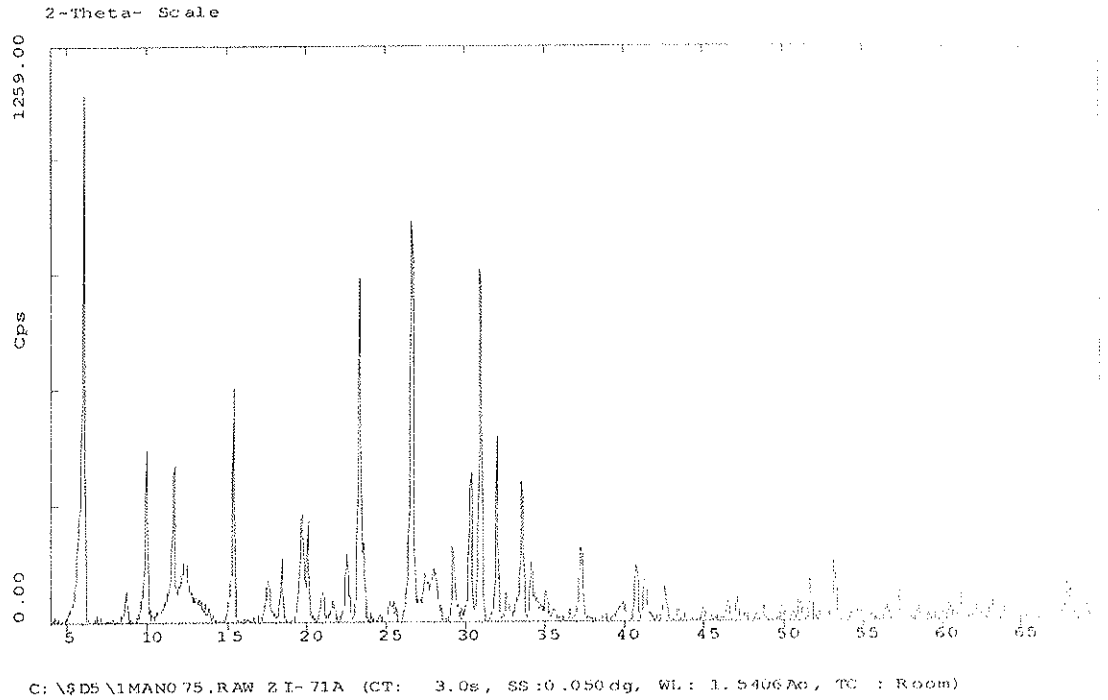


Figura 7.25.- Espectro de DRX muestra 71

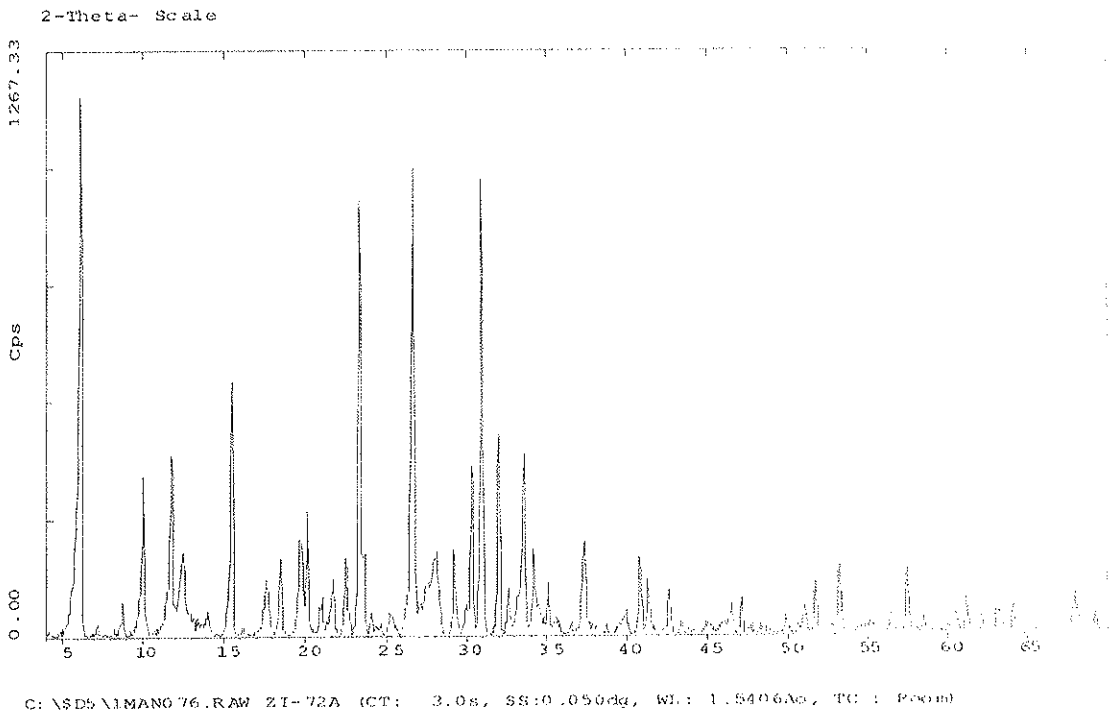


Figura 7.26.- Espectro de DRX muestra 72

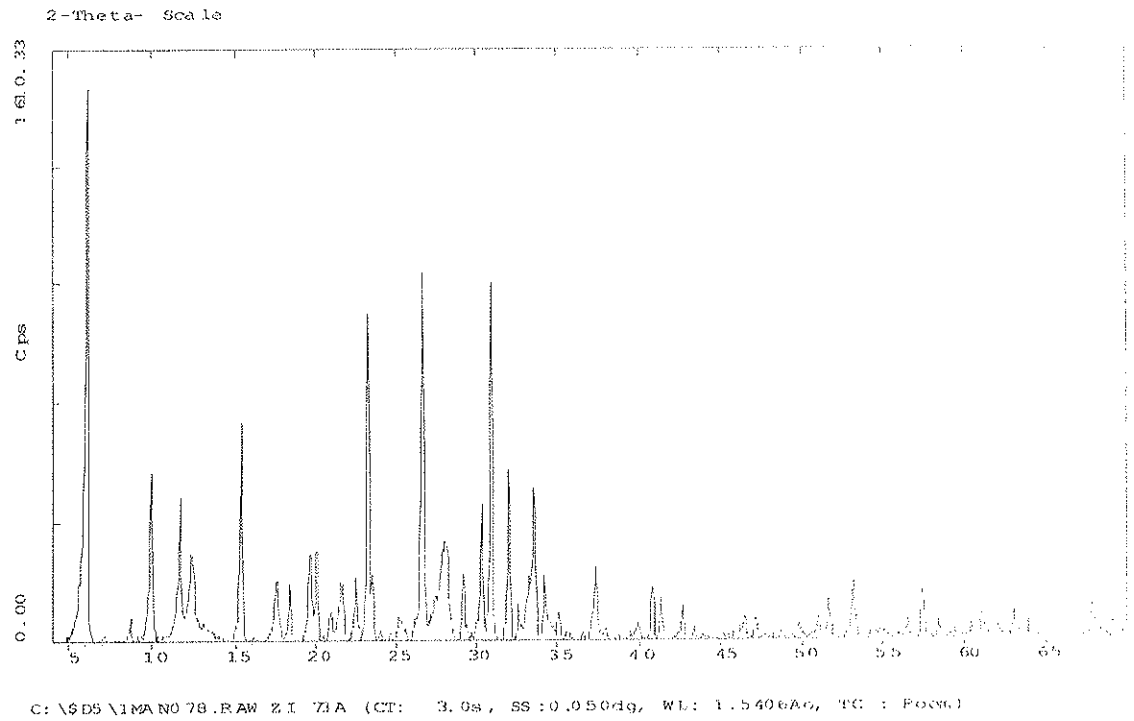


Figura 7.27.- Espectro de DRX muestra 73

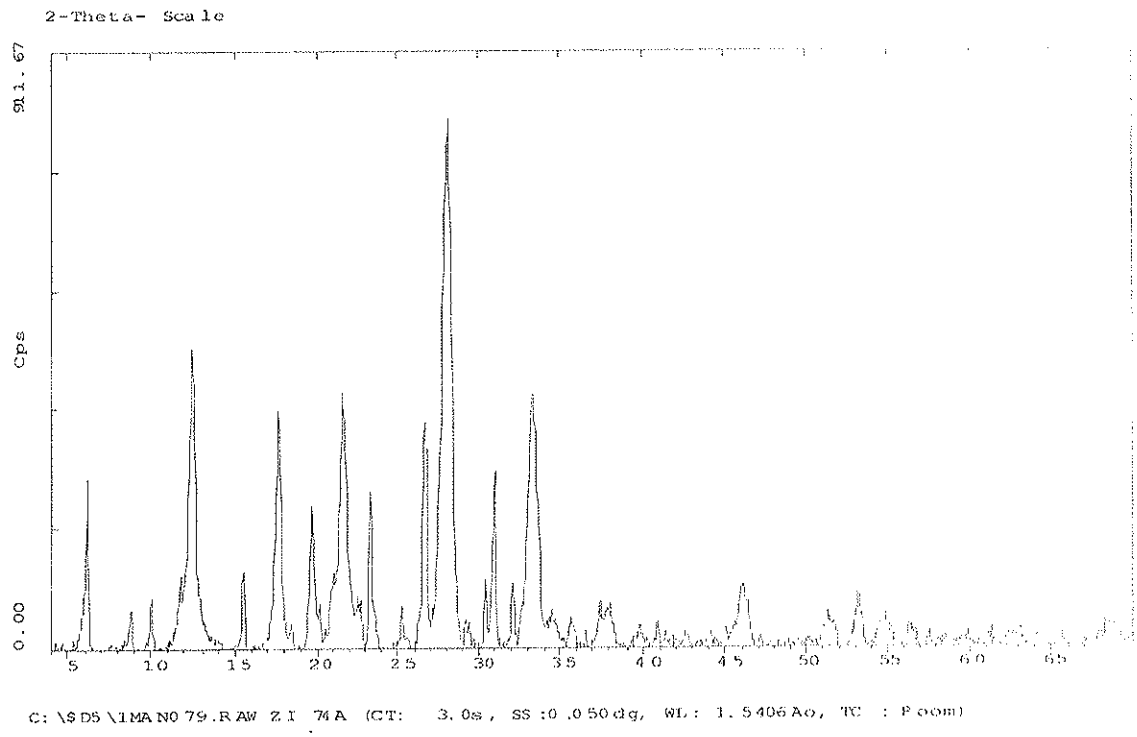


Figura 7.28.- Espectro de DRX muestra 74

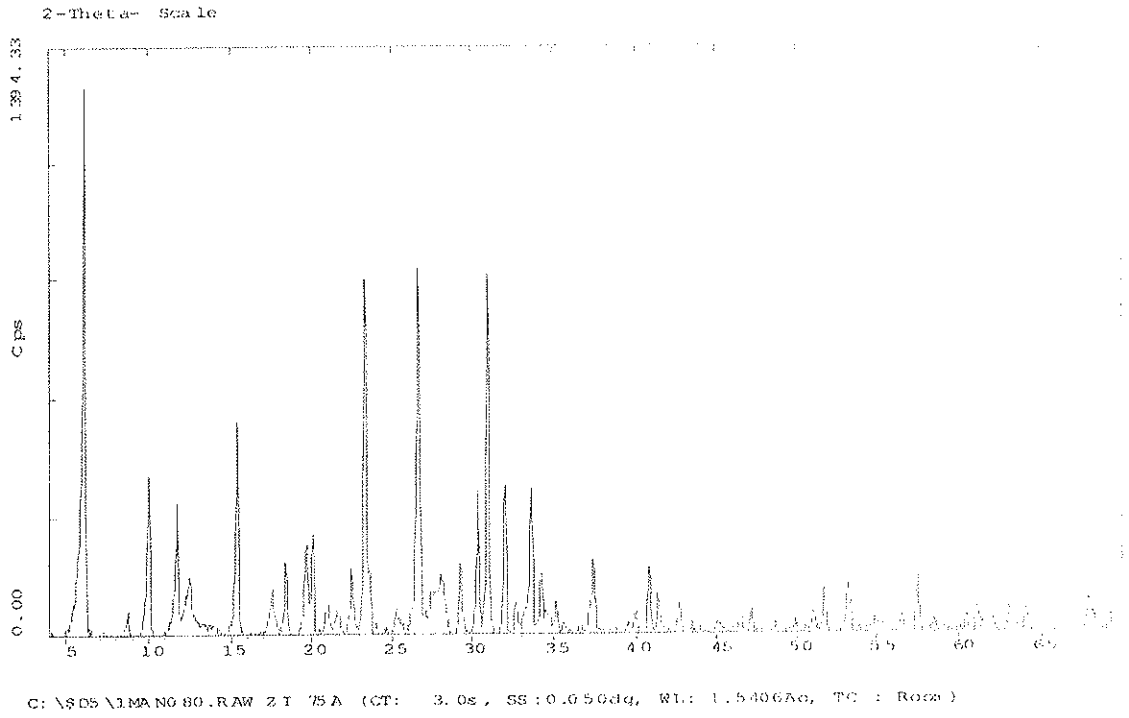


Figura 7.29.- Espectro de DRX muestra 75

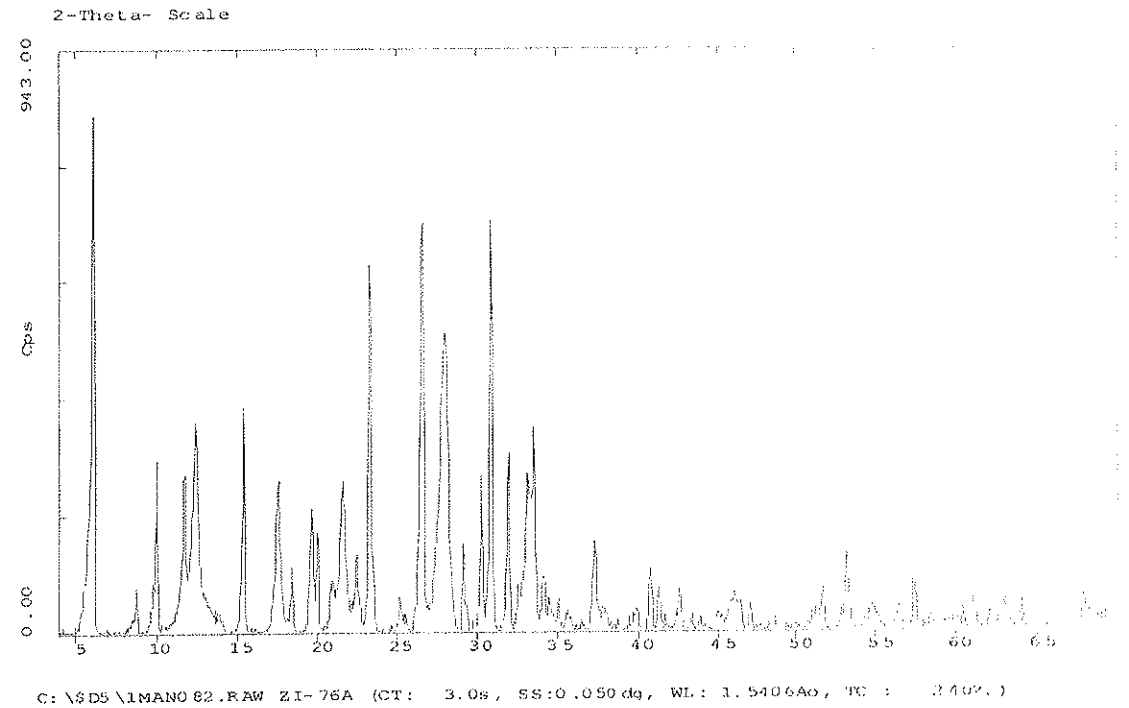


Figura 7.30.- Espectro de DRX muestra 76

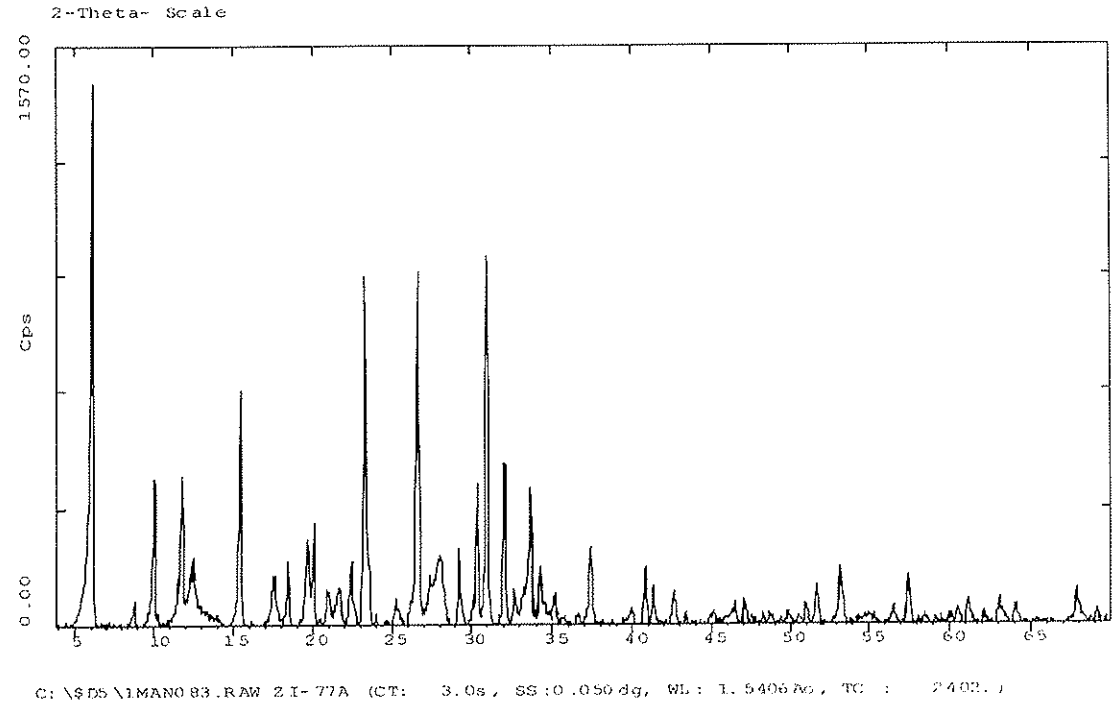


Figura 7.31.- Espectro de DRX muestra 77

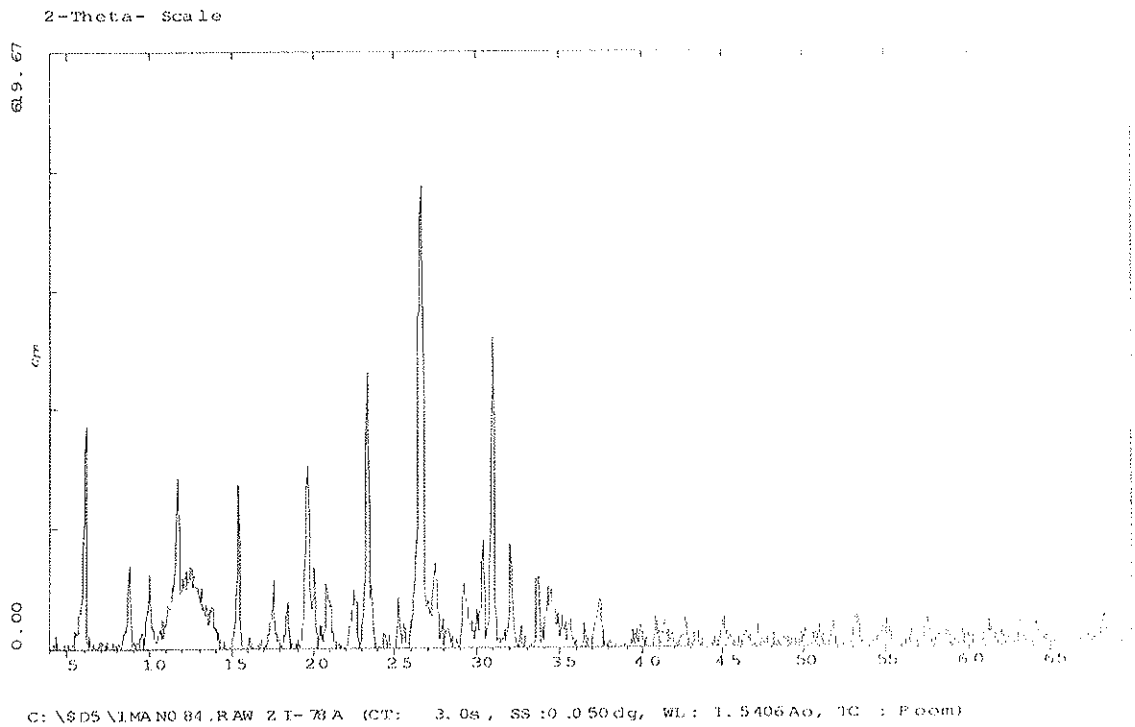


Figura 7.32.- Espectro de DRX muestra 78

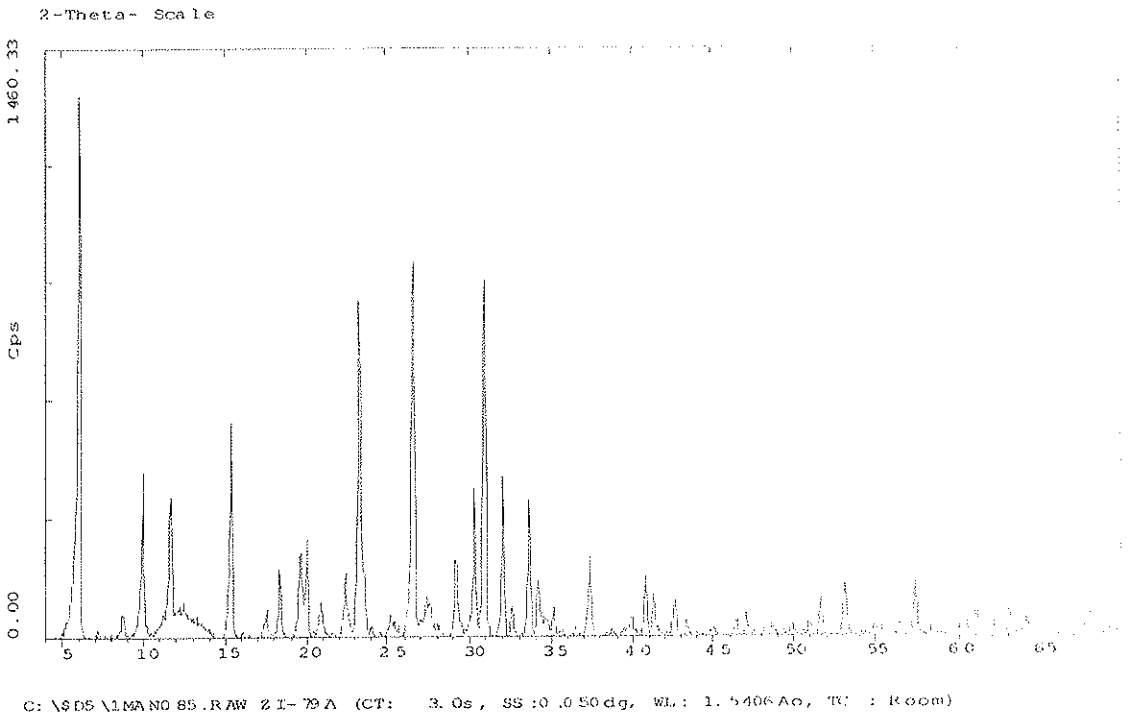


Figura 7.33.- Espectro de DRX muestra 79

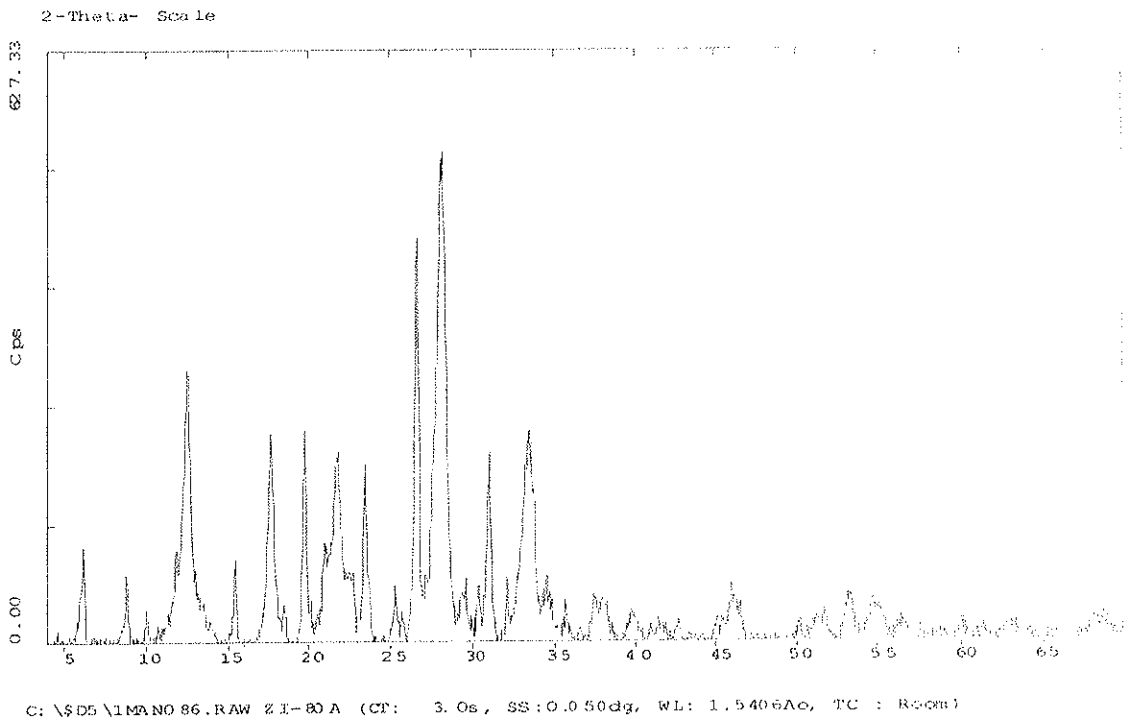


Figura 7.34.- Espectro de DRX muestra 80

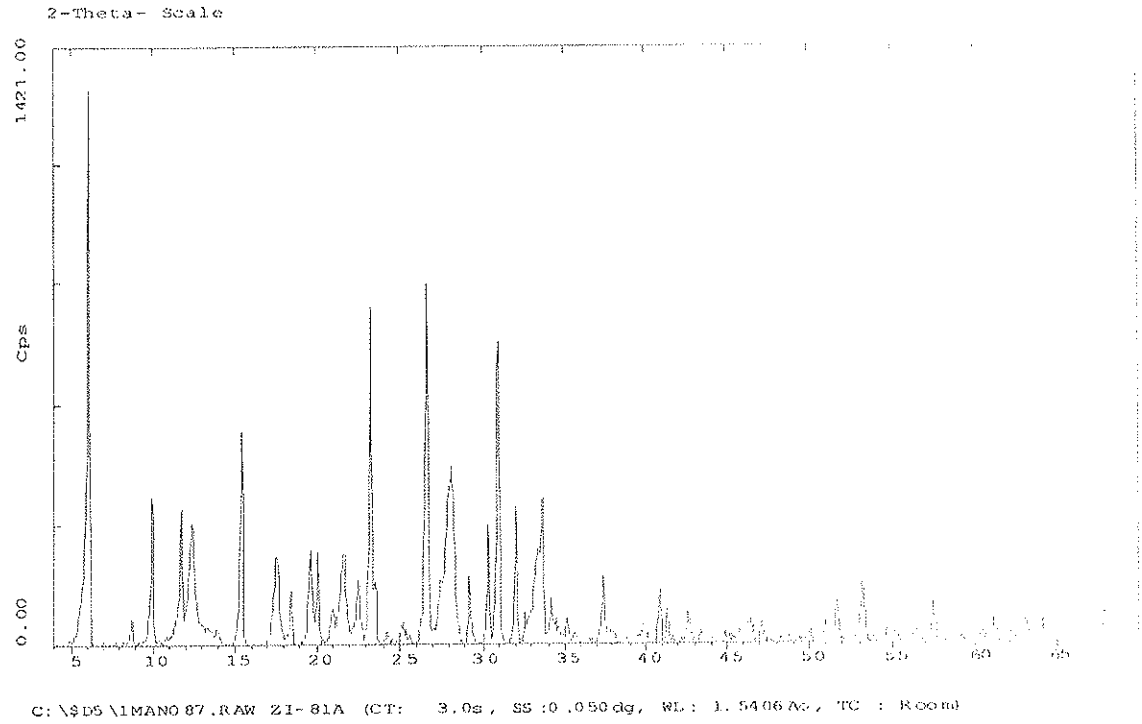


Figura 7.35.- Espectro de DRX muestra 81

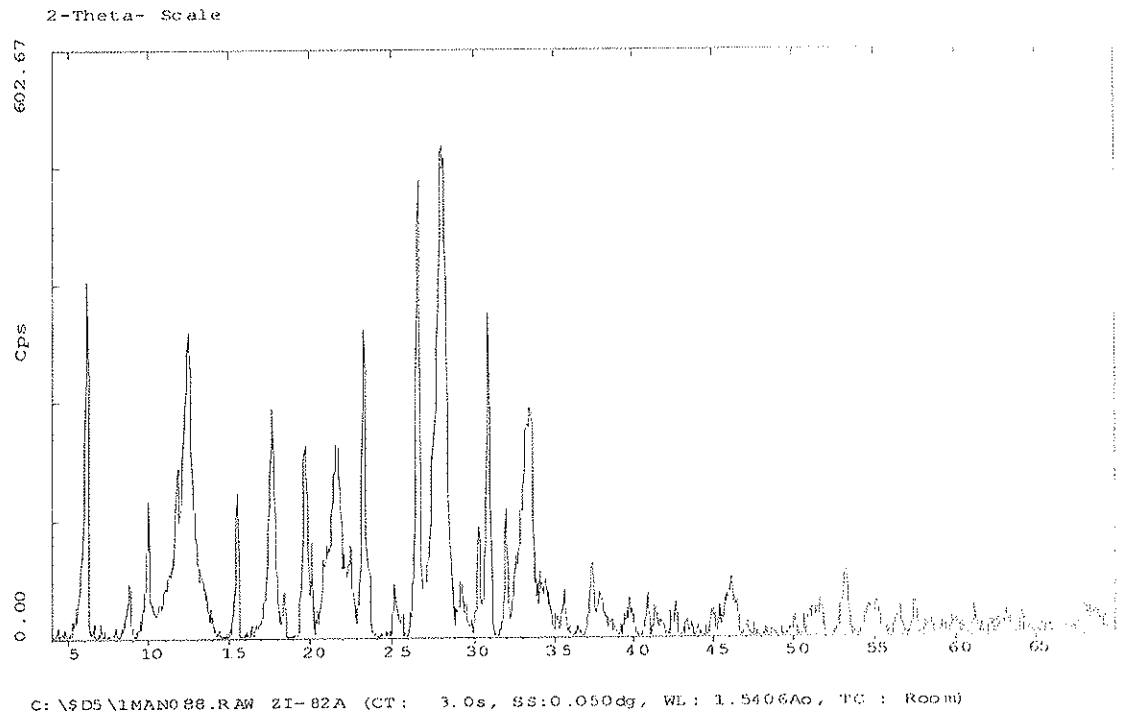


Figura 7.36.- Espectro de DRX muestra 82

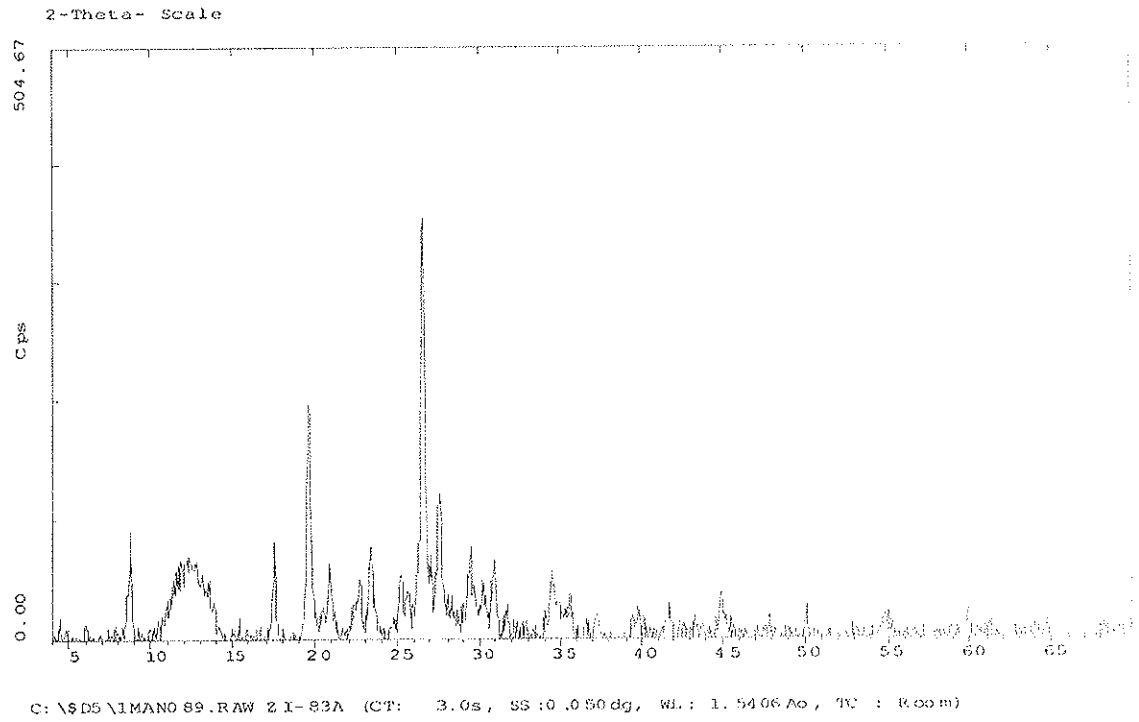


Figura 7.37.- Espectro de DRX muestra 83

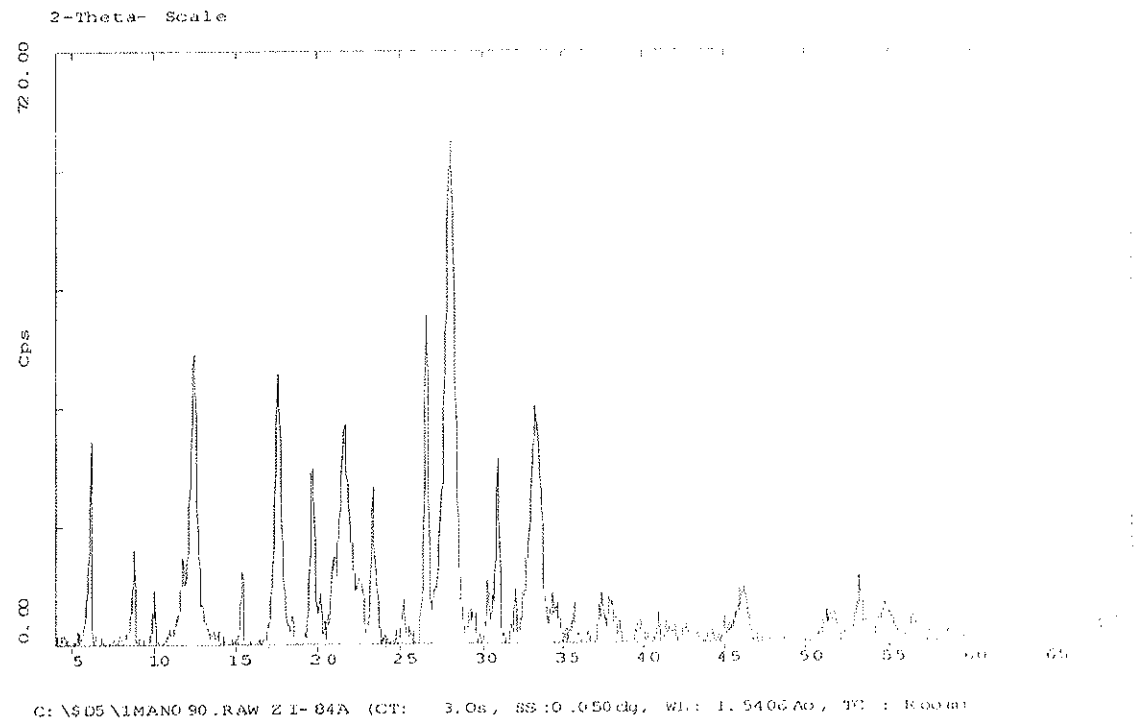


Figura 7.38.- Espectro de DRX muestra 84

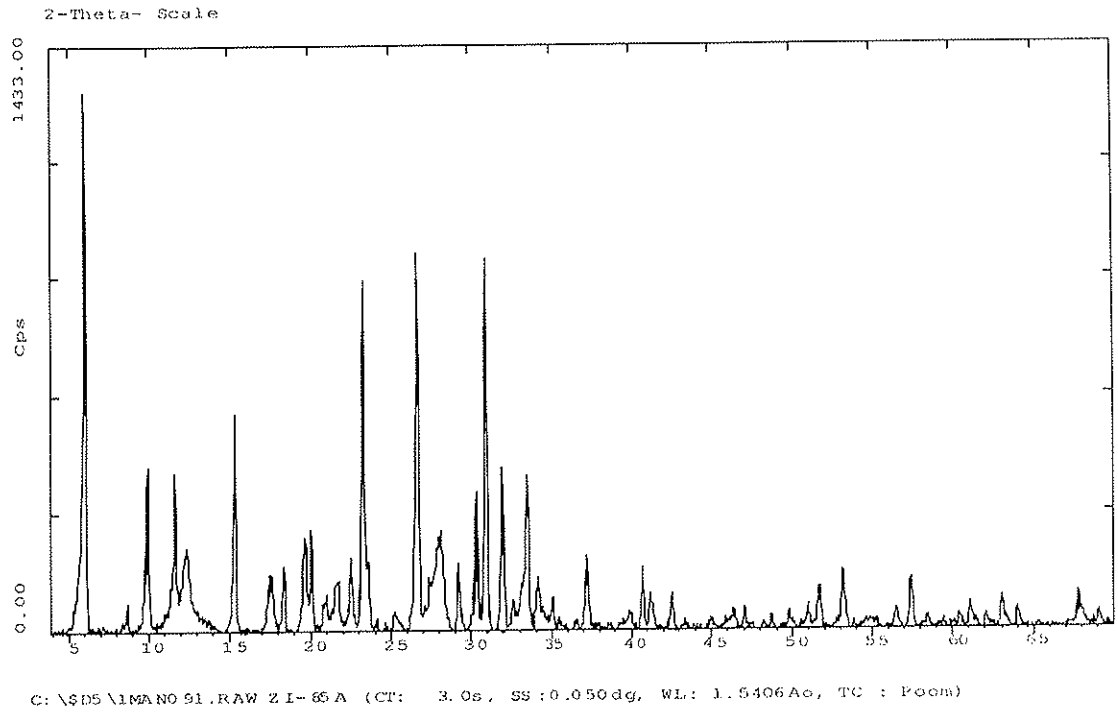


Figura 7.39.- Espectro de DRX muestra 85

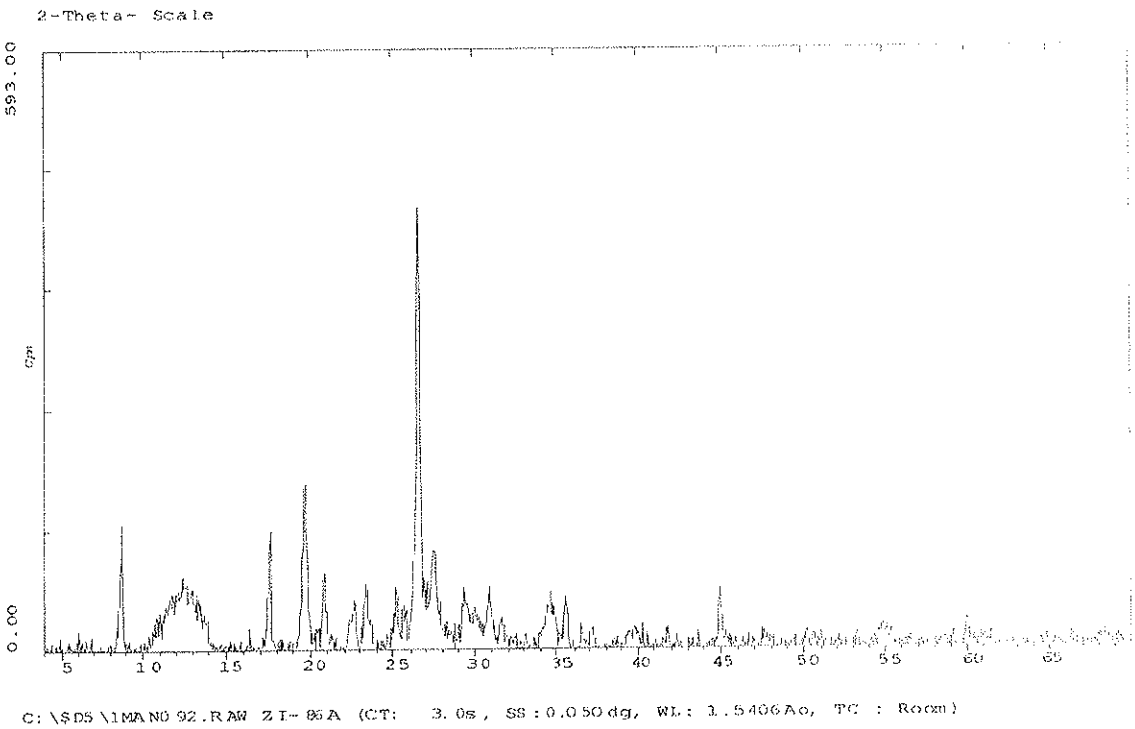


Figura 7.40.- Espectro de DRX muestra 86

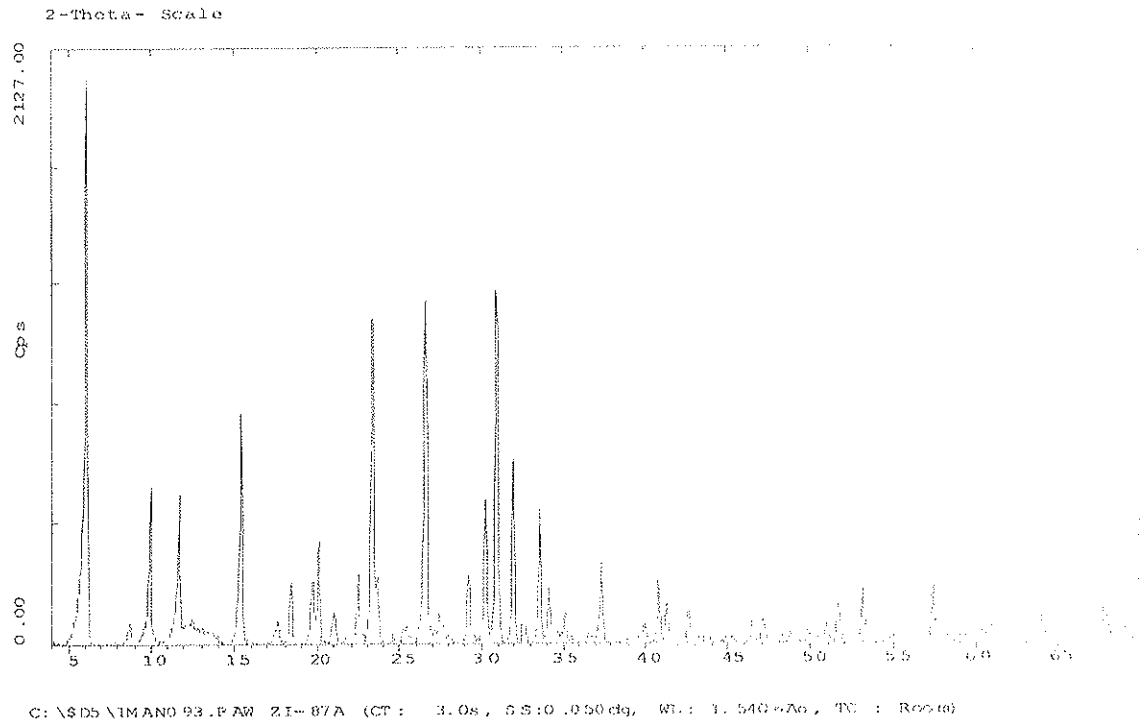


Figura 7.41.- Espectro de DRX muestra 87

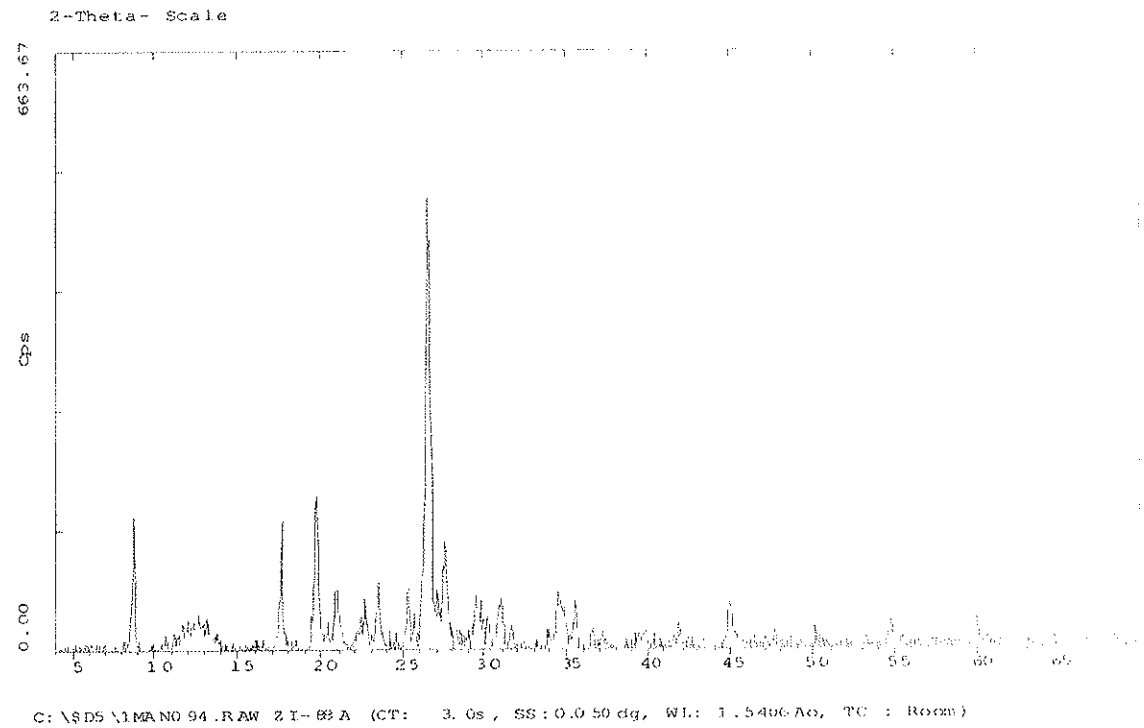


Figura 7.42.- Espectro de DRX muestra 88

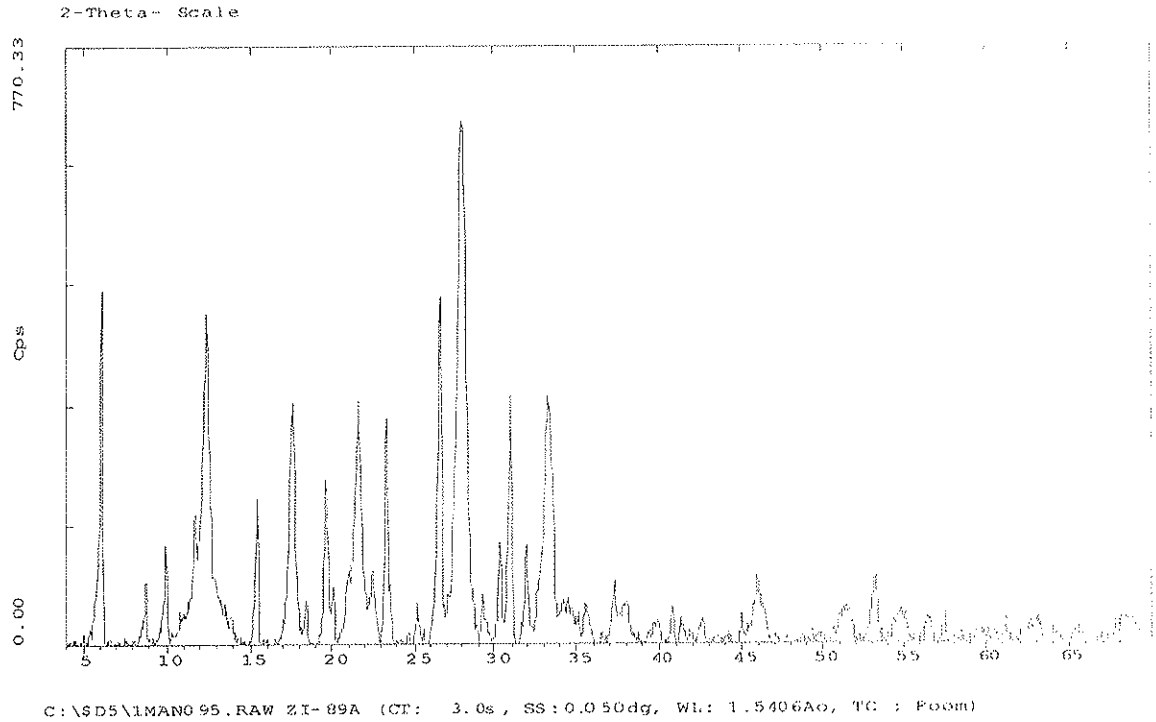


Figura 7.43.- Espectro de DRX muestra 89

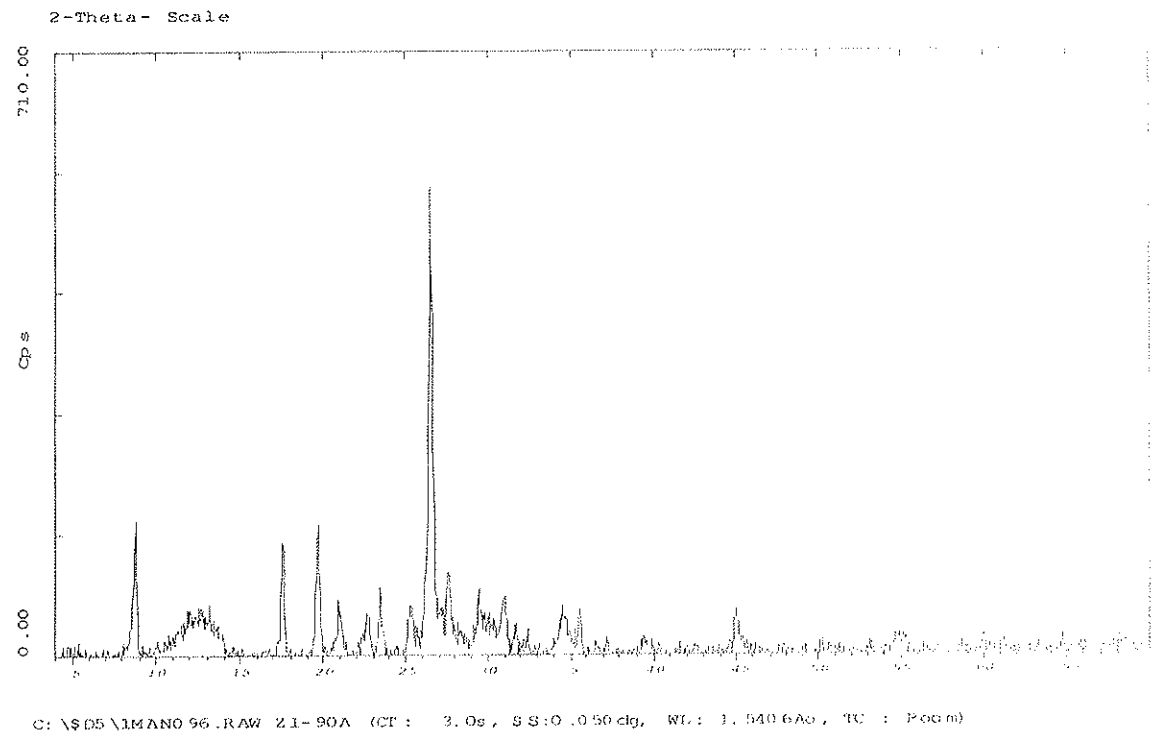


Figura 7.44.- Espectro de DRX muestra 90

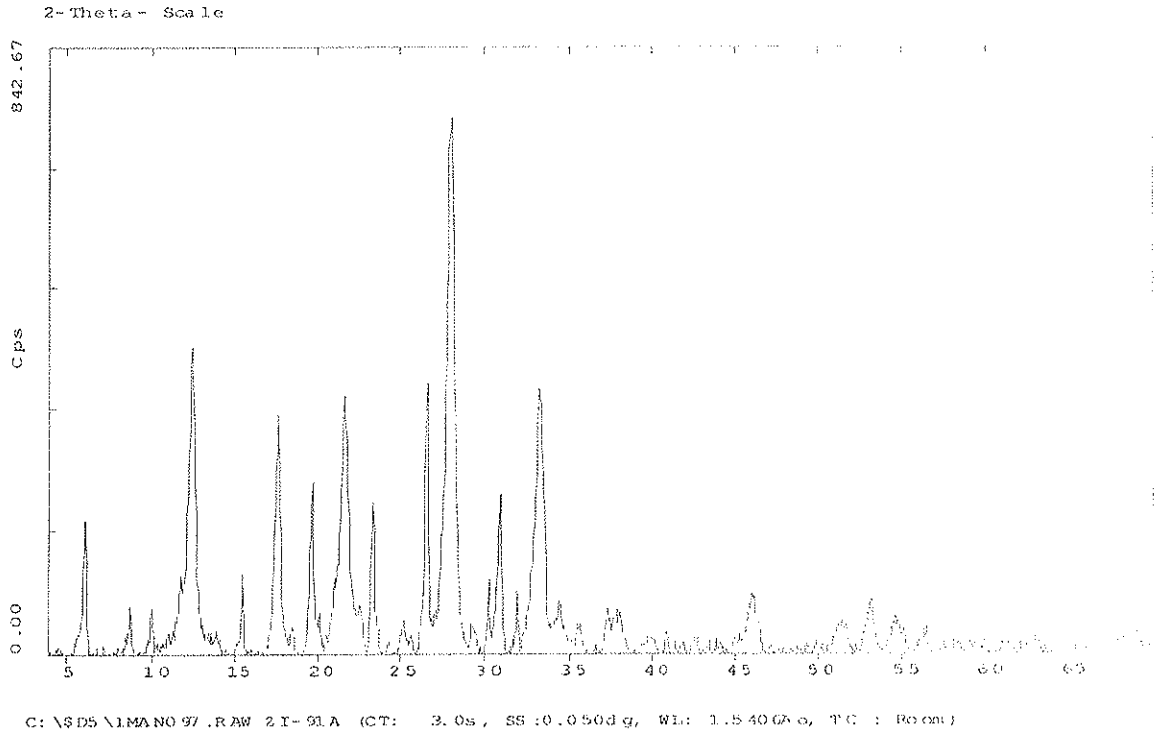


Figura 7.45.- Espectro de DRX muestra 91

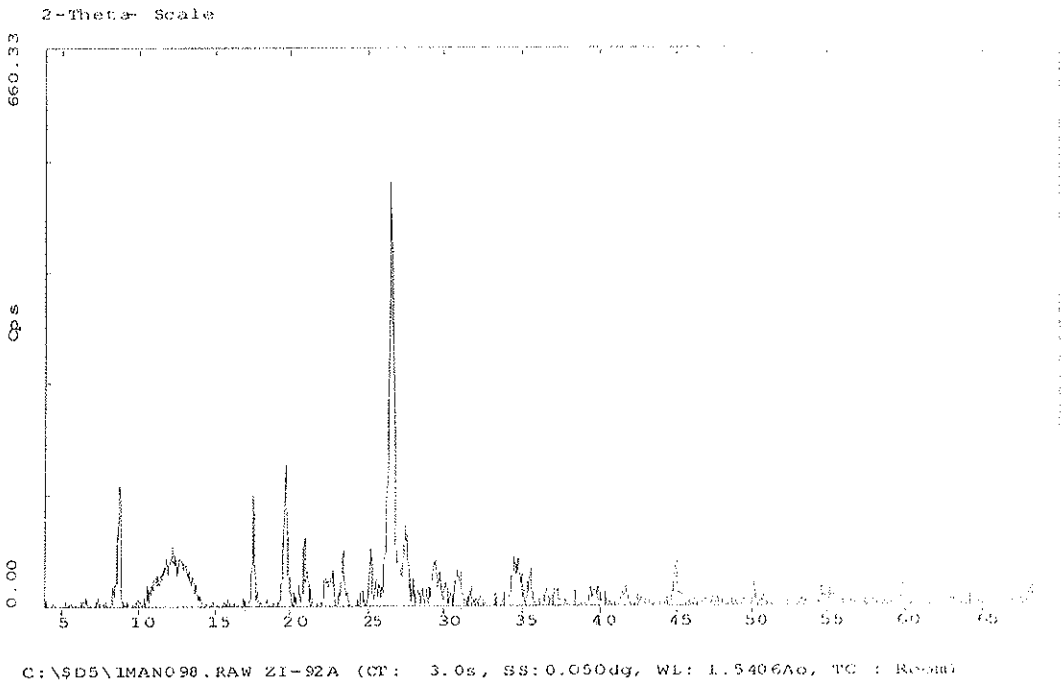


Figura 7.46.- Espectro de DRX muestra 92

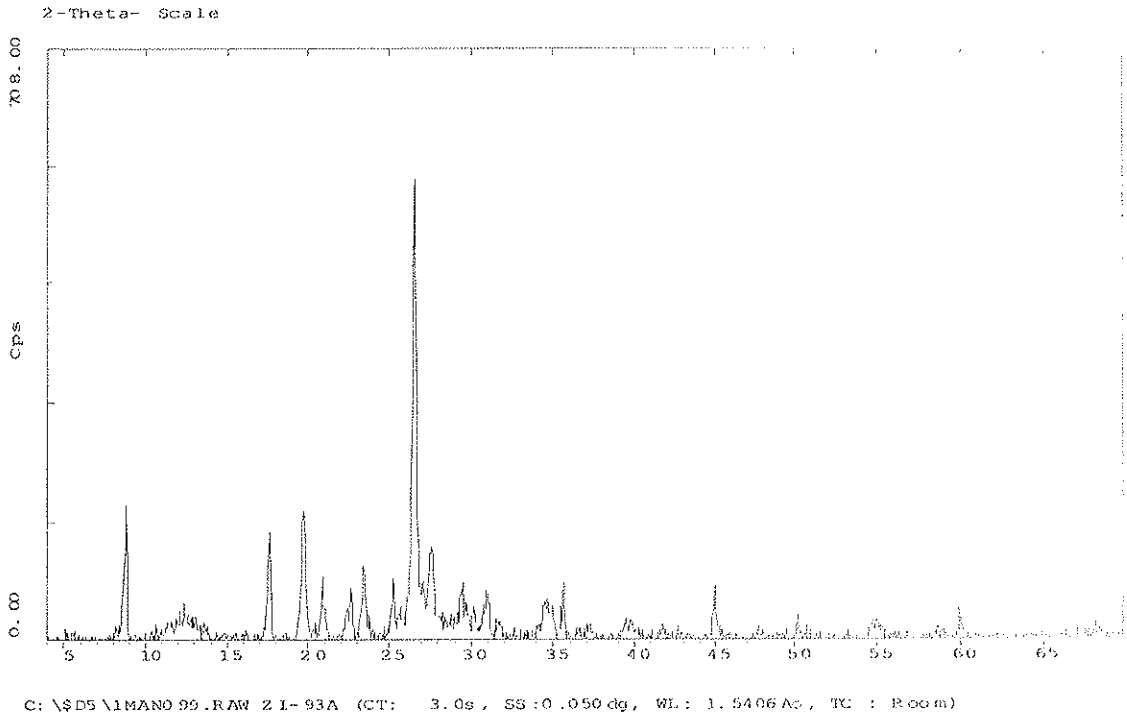


Figura 7.47.- Espectro de DRX muestra 93

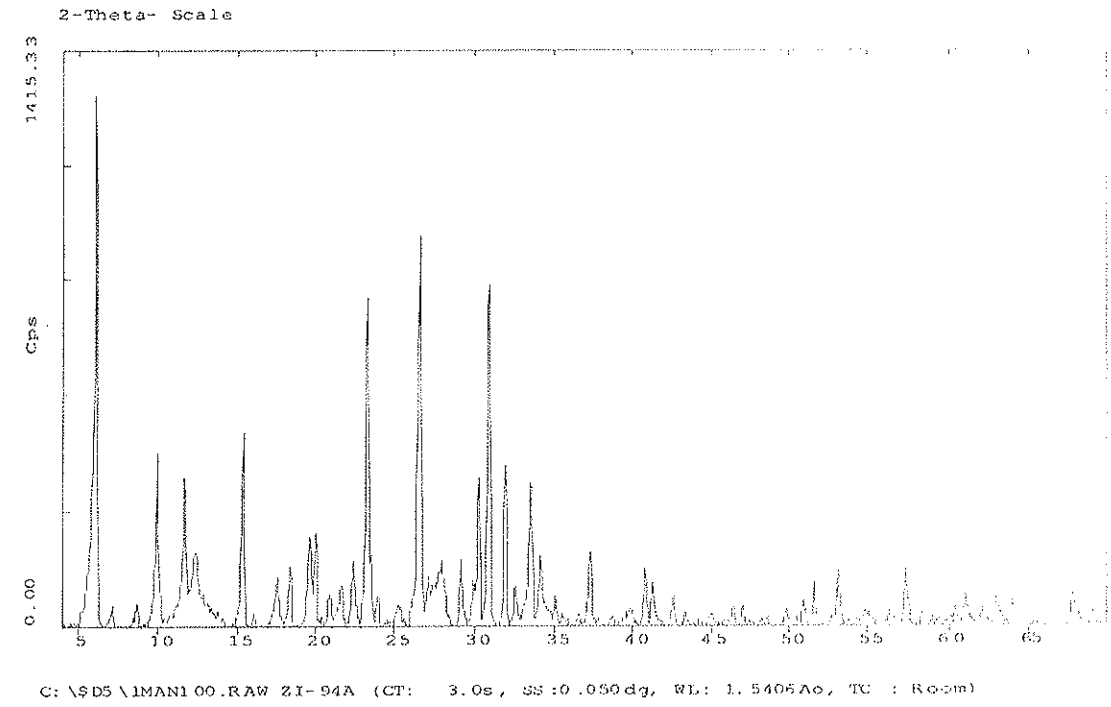


Figura 7.48.- Espectro de DRX muestra 94

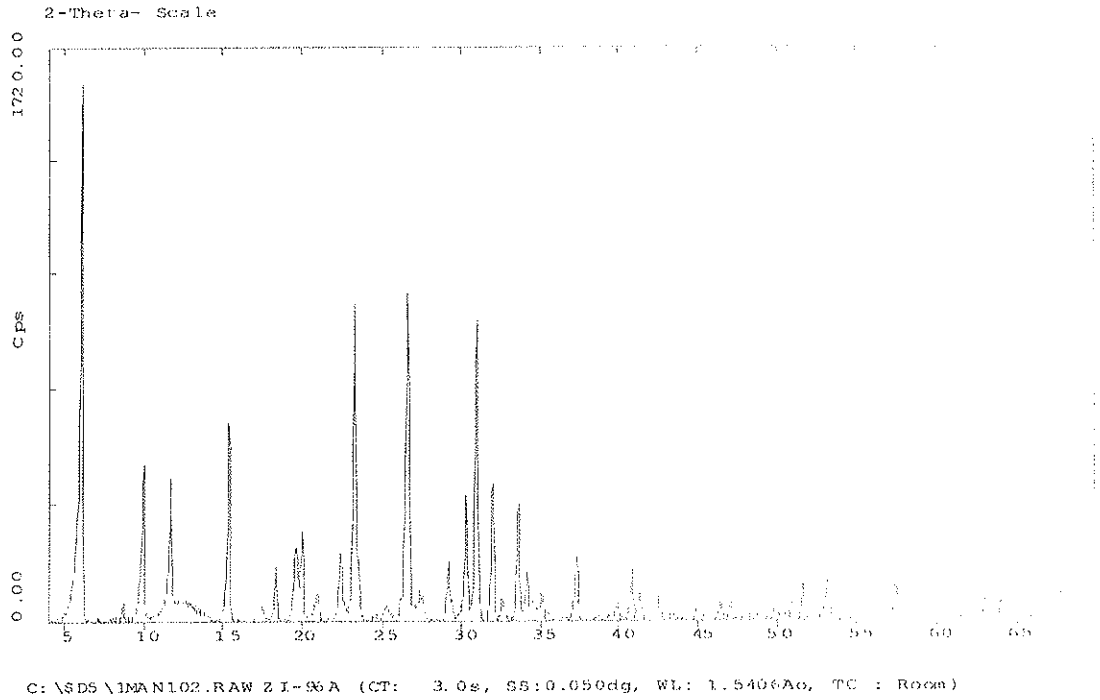


Figura 7.49.- Espectro de DRX muestra 95

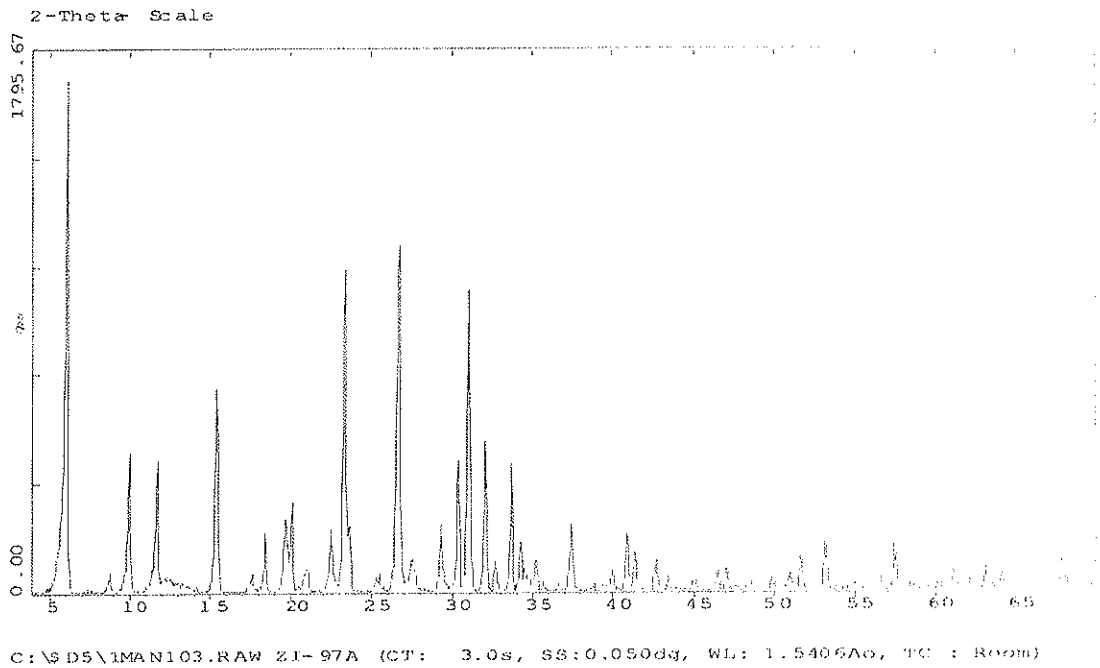


Figura 7.50.- Espectro de DRX muestra 96

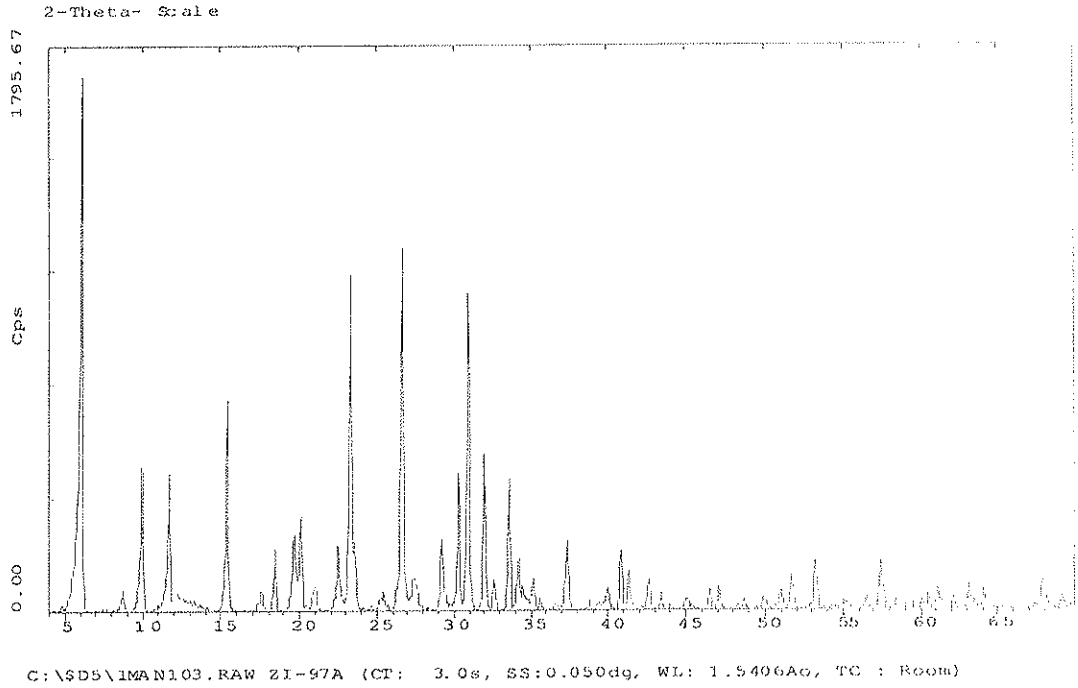


Figura 7.51.- Espectro de DRX muestra 97

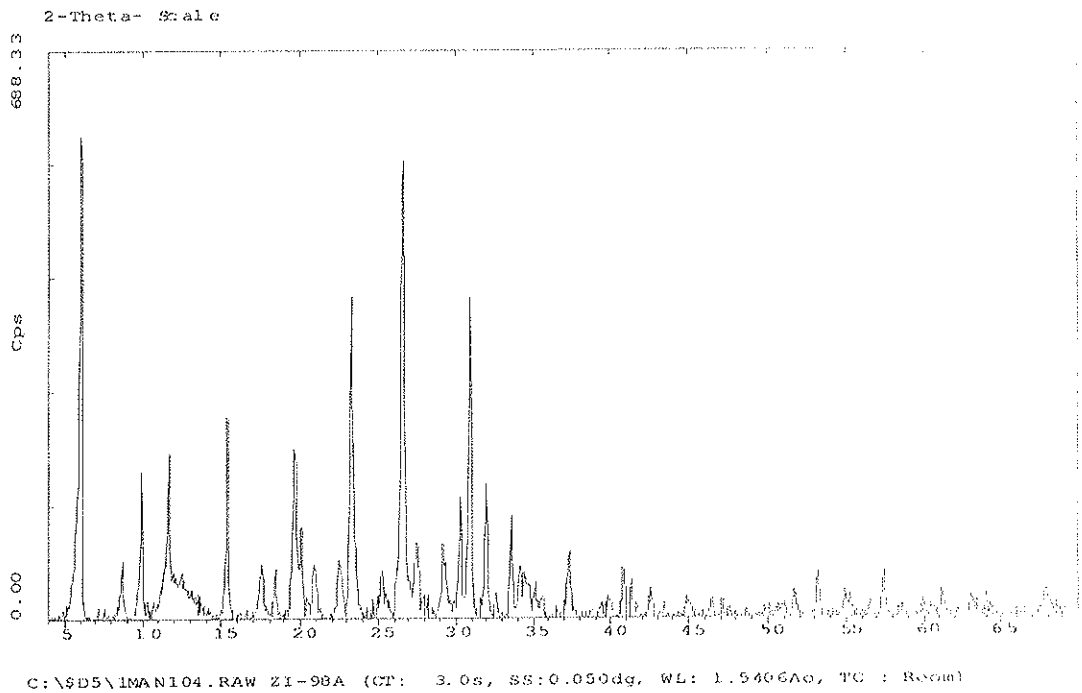


Figura 7.52.- Espectro de DRX muestra 98

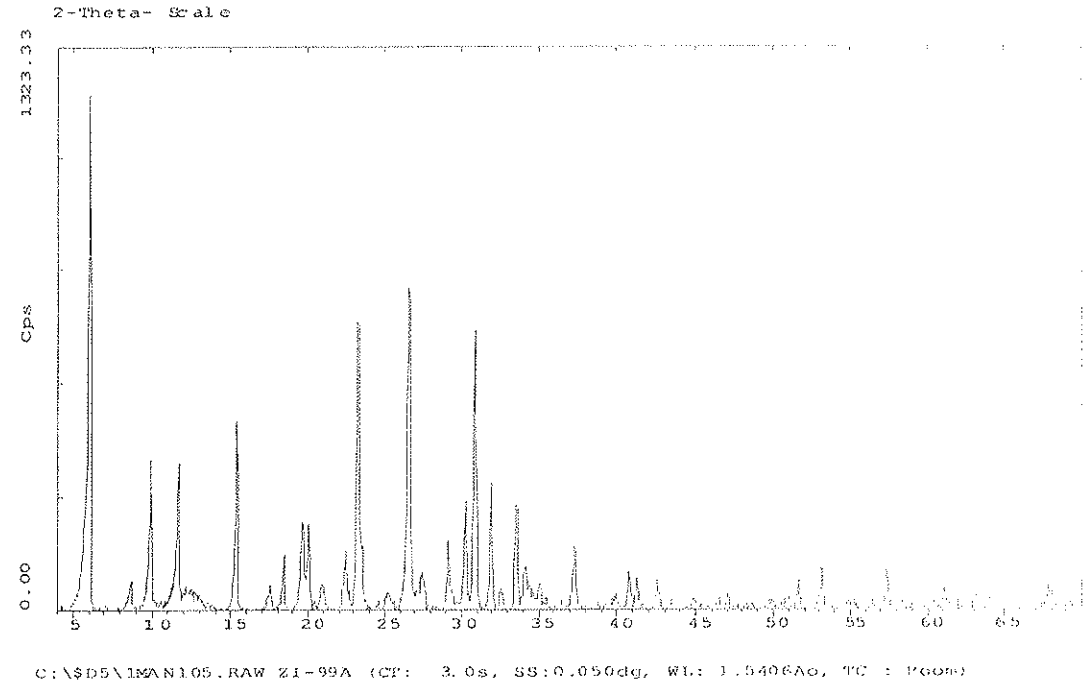


Figura 7.53.- Espectro de DRX muestra 99

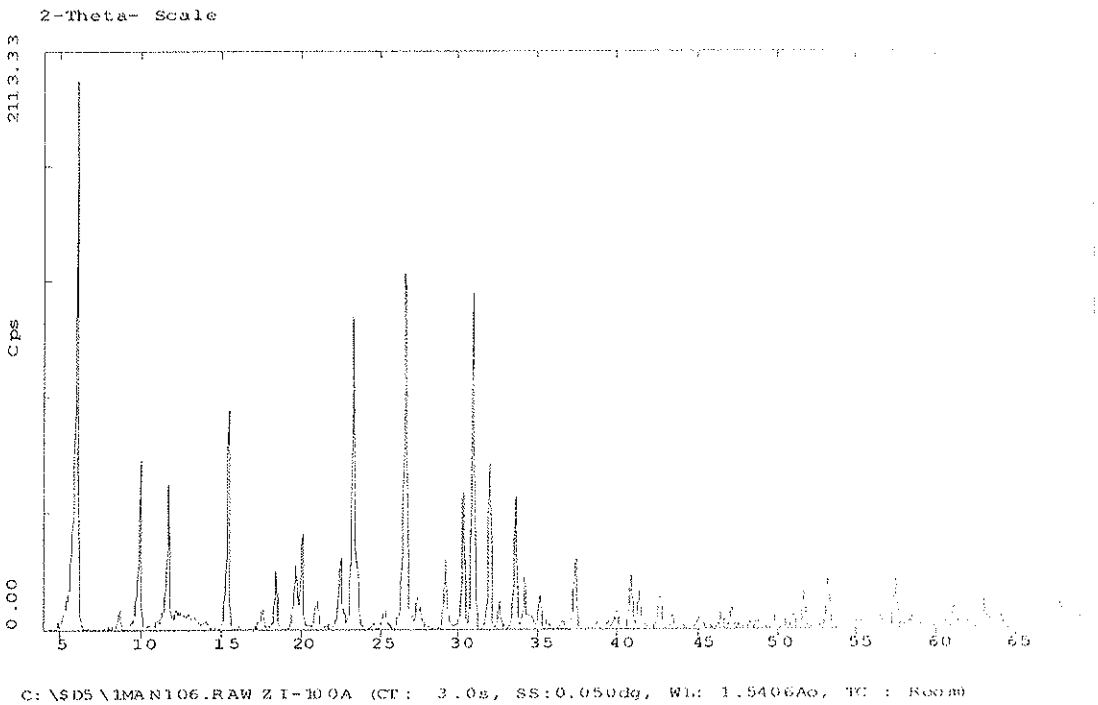


Figura 7.54.- Espectro de DRX muestra 100