

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS PARA LA DESHIDRATACIÓN DE CORRIENTES GASEOSAS, PREPARADAS A PARTIR DE MATERIA PRIMA NACIONAL

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Contreras R., Kevin A.
Rondon Z., Neyla C.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2014

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS PARA LA DESHIDRATACIÓN DE CORRIENTES GASEOSAS, PREPARADAS A PARTIR DE MATERIA PRIMA NACIONAL

TUTORES: Profa. Carmen López

Prof. Miguel Ríos

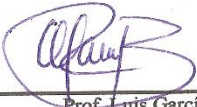
Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Contreras R., Kevin A.
Rondon Z., Neyla C.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2014

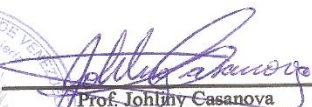
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los bachilleres: Neyla Carolina Rondon Zambrano y Kevin Alexander Contreras Rivero, titulado:

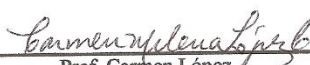
“ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS PARA LA DESHIDRATACIÓN DE CORRIENTES GASEOSAS, PREPARADAS A PARTIR DE MATERIA PRIMA NACIONAL”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**


Prof. Luis García
Jurado




Prof. Johnny Casanova
Jurado


Prof. Carmen López
Tutor Académico


Prof. Miguel Ríos
Tutor Académico

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado primeramente a Dios por siempre haberme bendecido dándome pruebas que podría superar y a mis padres por el gran esfuerzo que siempre han hecho para que lograra ser quien soy.

Neyla Rondon

Este trabajo está dedicado primeramente a mis padres por regalarme la vida y en especial a mi madre y abuela por ser mis guías de la vida en todo momento. De igual forma a todas las personas que me han dado soporte y apoyo en mi formación profesional, ¡un millón de gracias!

Kevin Contreras

AGRADECIMIENTOS

Primeramente debo agradecer a la ilustre Universidad Central de Venezuela por ser mi núcleo no sólo de formación académica sino personal durante todos estos años. A Dios por haberme dado la guía y energía suficiente para poder superar todos los obstáculos que se pudieron presentar a lo largo de mi formación.

A mi mamá Celina que desde muy temprana edad me enseñó a luchar por lo quiero a no ponerme barreras, por su dedicación que siempre tuvo académicamente desde que tengo memoria, a mi papá Nelson con el que siempre puedo contar y que sabe escucharme, quiero agradecerles lo mucho que han hecho por mí, por su comprensión, por haber trabajado tan duro y darme lo que necesitaba sin pedirme nada a cambio y formarme en un hogar donde me inculcaron valores que hacen que sea la persona quien soy en este momento, gracias de verdad padres por todo lo han hecho y siguen haciendo por mí.

A mi hermana Nelcy, por su manera siempre de hacerme volver a la realidad y por haberme dado dos grandes bendiciones a mi vida, mis sobrinos Mariangel y Angel que cada día me hacen muy feliz.

A mi tía Carmen que siempre ha sido una hermana mayor, una excelente amiga en quien confío plenamente.

A Carlos que durante toda mi carrera se convirtió en el mejor amigo y compañero que pude tener, gracias por todo el gran apoyo que siempre me diste, por todas esas experiencias que hemos vivido, solo tú sabes a ciencia cierta todo lo que he pasado en la universidad y siempre me diste la ayuda y la fe, gracias por creer siempre en mí, por entenderme, por hacerme ver la vida de una manera diferente viviendo el día a día y por ser el gran amor de mi vida. A mi amiga Irina donde con la que he podido contar en innumerables ocasiones, por ser una verdadera amiga. A mis amigos Manuel, Osmar, Gabo y Vladi por su apoyo, por todas las cosas que hemos vivido y compartido. Sin duda por ustedes en mi paso por la universidad he vivido la mejor parte de mi vida.

A Carmen, Arturo, Angelo, Anabel, Kevin, Manuel, Adrian y en especial a Luis Roca por el gran apoyo que siempre recibí.

A mis abuelas, abuelo, tíos y primos a quienes siempre llevo en mi mente y mi corazón, en especial a mis ángeles.

A la Sra. Lilia, me quedo corta al decir que le agradezco por su gran apoyo, no sólo en la elaboración de este trabajo si no a lo largo de mi carrera por siempre darme un lugar donde acudir y buenos consejos que siempre tomaré en cuenta. A la Sra. Mayuli y el Sr. Víctor por siempre brindarme una mano amiga y hacerme sentir en su hogar como si fuese el mío.

A mis tutores Carmen López y Miguel Ríos por su apoyo, dedicación y enseñanza durante el desarrollo de nuestra tesis, definitivamente son unas personas con un alto nivel de conocimiento y una gran capacidad para transmitir el mismo.

A mis queridos profesores que siempre recordaré y les agradeceré eternamente su completo apoyo, dedicación y enseñanza a lo largo de mi carrera: Prof. José Luis Quintero, Prof. Humberto Kum y Profa. Johliny Casanova, a todos los profesores que contribuyeron a mi formación como Ingeniero Químico, sin ellos no podría haberme formado académicamente, en especial agradecimiento a la profesora Adriana García y Johliny Casanova por darnos la oportunidad y confianza de estar en este gran proyecto.

Neyla Rondon

Ante todo tengo el deber y el agrado de agradecer a la Universidad Central de Venezuela por darme la oportunidad de estudiar y formarme como profesional en mi carrera. También debo agradecer a la Prof. Carmen López y al Prof. Miguel Ríos quienes nos apoyaron en la realización de este Trabajo Especial de Grado. Gracias al aporte y apoyo de ambos, se logró superar los retos que surgieron durante el desarrollo de la tesis.

Es apropiado agradecer el soporte de profesores quienes nos ayudaron y contribuyeron para este Trabajo Especial de Grado, la Prof. Adriana García y Prof. Humberto Kum. Debo destacar a mi madre y abuela por ser las personas que siempre creyeron en mí y

con su apoyo y amor me dieron fuerzas y energías en todo momento. También agradezco sinceramente a mis hermanos mayores por estar siempre conmigo como bases de mi formación como persona y profesional. Destaco a mis compañeros de estudio Manuel Soto, Adrian Molina, Angelo Peña, Luis Roca, Neyla Rondon, Marife Carruido, Sabrina Álvarez, Victoria León, Kareem Julio, Jhoany Medina entre otros amigos que no salen sus nombres pero también merece mis agradecimientos, con quienes compartí y formamos una gran amistad además de apoyarme y alentarme durante mi formación como ingeniero químico. De igual manera también debo darle profundos agradecimiento a los jurados, al Prof. Luis García y la Prof. Johliny Casanova quienes aportaron críticas y recomendaciones constructivas para las mejoras del trabajo Especial de Grado.

Por último aprovecho para agradecer a todos los profesores que contribuyeron con sus conocimientos y experiencias a mi formación profesional como Ingeniero Químico, sin ellos no podría haberme formado académicamente.

Kevin Contreras

Contreras R., Kevin A.

Rondon Z., Neyla C.

ESTUDIO DE PARÁMETROS DE DISEÑO EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS PARA LA DESHIDRATACIÓN DE CORRIENTES GASEOSAS, PREPARADAS A PARTIR DE MATERIA PRIMA NACIONAL

**Tutores Académicos: Prof^a. Carmen Milena López. Prof. Miguel Ríos. Tesis.
Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año
2014, 79 p.**

Palabras claves: zeolita tipo A, parámetros, síntesis, gas natural, cristalización, faujasita.

Resumen. En el presente trabajo se estudió el efecto de los principales parámetros que influyen en la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al, utilizadas para la deshidratación de corrientes gaseosas. Entre los parámetros estudiados se encuentra la influencia del orden de incorporación, velocidad de agregado y agitación de los reactivos en la síntesis de zeolita A. Se determinó además el efecto de la siembra y de la agitación en la cristalización del sólido a 80° C y tiempos de 0 a 24 h, así como la reutilización del licor madre obtenido en el proceso de filtración. La identificación de los sólidos se realizó mediante difracción de rayos X, se determinó la capacidad de adsorción de agua y análisis por Microscopía Electrónica de Barrido. Se logró obtener zeolita A bajo todas las condiciones de preparación ensayadas. El agregado rápido y simultáneo de las soluciones de silicato y aluminato de sodio, con menor tiempo y velocidad de agitación fueron las mejores condiciones; ya que conducen a un menor tiempo de preparación de la mezcla de síntesis. La agitación durante la cristalización disminuye el tiempo de calentamiento de la mezcla, logrando la zeolita de mayor cristalinidad de la serie sintetizada a una hora de cristalización y una capacidad de adsorción de agua de 20% en peso. Se comprobó la factibilidad de reutilizar el licor madre como solución alcalina para la síntesis, significando esto un ahorro de agua e hidróxido de sodio a nivel de proceso. Se sintetizó además zeolita hidroxisodalita bajo las mejores condiciones de preparación de la zeolita A, obteniendo alta cristalinidad y una capacidad de adsorción de 5-7% en peso en un tiempo de cristalización de 4-24h respectivamente. Se intentó sintetizar zeolita faujasita, bajo las mejores condiciones de preparación de zeolita A, pero no se logró una fase pura de este tipo de zeolita. Por último, se obtuvo zeolita A a presión atmosférica durante la cristalización.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
I.2 OBJETIVOS	4
I.2.1 Objetivo general	4
I.2.2 Objetivos específicos.....	4
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	6
II.1 GENERALIDADES SOBRE LAS ZEOLITAS	6
II.2 ZEOLITAS DE INTERÉS.....	7
II.2.1 Zeolita A (LTA)	7
II.2.2 Zeolita Faujasita (FAU)	8
II.2.3 Zeolita Hidroxisodalita (HSOD)	10
II.3 USOS INDUSTRIALES DE LAS ZEOLITAS	10
II.4 ASPECTOS GENERALES DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS	11
II.5 PRINCIPALES FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS.....	11
II.5.1 NATURALEZA DE LOS REACTIVOS.....	12
II.5.2 MODO DE PREPARACIÓN DE LA MEZCLA REACCIONANTE	12
II.5.3 MEZCLADO/AGITACIÓN	13
II.5.4 LIMPIEZA DEL REACTOR.....	15
II.5.5 AGREGADO DE GÉRMENES O SEMBRADO	16
II.5.6 TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN	16
II.5.7 TIEMPO DE CRISTALIZACIÓN.....	17
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO	19

III.1 MATERIALES EMPLEADOS PARA LLEVAR A CABO EL PROYECTO....	19
III.2 ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS	20
III.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA SINTESIS DE ZEOLITA.....	21
III.3.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN DE ALUMINATO	24
III.3.2 PREPARACIÓN DE SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO A PARA EL ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS QUE CARACTERIZAN LA PREPARACIÓN DE LA MEZCLA DE SÍNTESIS	24
III.3.3 ESTUDIO DEL EFECTO DEL TIEMPO EN EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN DE LA ZEOLITA, REALIZADO BAJO AGITACIÓN EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO A.....	25
III.3.4 ESTUDIO DEL USO DEL LICOR MADRE SEPARADO EN LA SÍNTESIS DE LA ZEOLITA A, COMO SOLUCIÓN ALCALINA EN LA SÍNTESIS	26
III.3.4.1 TITULACIÓN PARA DETERMINAR LA MOLARIDAD DEL LICOR MADRE OBTENIDO.....	27
III.3.5 PREPARACIÓN DE SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO A PARA EL ESTUDIO DEL EFECTO DE LA SIEMBRA	27
III.3.6 PREPARACIÓN DE SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO FAU Y HSOD	28
III.3.7 PREPARACIÓN DE ZEOLITA TIPO A CON CRISTALIZACIÓN REALIZADA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA	29
III.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS	29
III.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	30
III.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	34
III.4.3 ADSORCIÓN DE AGUA.....	35
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	36

IV.1 INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS QUE CARACTERIZAN LA PREPARACIÓN DE LA MEZCLA DE SÍNTESIS DE LA ZEOLITA TIPO A	36
IV.2 EFECTO DEL TIEMPO EN EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN DE LA ZEOLITA A, REALIZADO BAJO AGITACIÓN	41
IV.3 ESTUDIO SOBRE EL USO DEL LICOR MADRE SEPARADO EN LA SÍNTESIS DE LA ZEOLITA A, COMO SOLUCIÓN ALCALINA EN LA SÍNTESIS	47
IV.4 EFECTO DE SIEMBRA EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITA A, BAJO LAS MEJORES CONDICIONES DE PREPARACIÓN	51
IV.5 SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO FAU Y HSOD	55
IV.6 SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO A CON CRISTALIZACIÓN REALIZADA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA	58
IV.7 REPRODUCIBILIDAD DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO A	59
IV.8 CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS MEDIANTE MEB	61
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	70
V.1 CONCLUSIONES	70
V.2 RECOMENDACIONES	71
BIBLIOGRAFÍA	72
ANEXOS	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°. 1. Estructura zeolita tipo A (Baerlocher et al., 2007).....	8
Figura N°. 2. Estructura de las zeolitas X y Y (Baerlocher et al., 2007).	9
Figura N°. 3. Estructura zeolita tipo HSOD (Khajavi, 2007).....	10
Figura N°. 4. Configuración de reactor y agitador para la síntesis de zeolita (Walas, 1990).	15
Figura N°. 5. Procedimiento experimental general para la síntesis de zeolitas.....	22
Figura N°. 6. Dosificadores, Reactor y agitador utilizado para la incorporación y mezclado.	22
Figura N°. 7. Sistema de incorporación y mezclado de reactivos.....	23
Figura N°. 8. Baño de glicerina, agitador tipo ancla y sistema de cristalización con agitación.	23
Figura N°. 9. Patrón de DRX de la zeolita LTA hidratada (Treacyy Higgins, 2001). 32	
Figura N°.10. Patrón de DRX de la zeolita FAU hidratada (Treacyy Higgins, 2001).....	32
Figura N°. 11. Patrón de DRX de la zeolita HSOD (Gómez, 2001)..	33
Figura N°. 12. Patrón de DRX del sólido obtenido en la S1.....	37
Figura N°. 13. Patrón de DRX del sólido obtenido en la S2.....	37
Figura N°. 14. Patrón de DRX del sólido obtenido en la S3.....	38
Figura N°. 15. Patrón de DRX del sólido obtenido en la S4.....	38
Figura N°. 16. Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la S5.....	42
Figura N°. 17. Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la S6.....	43
Figura N°. 18. Variación del % de cristalinidad con el tiempo de cristalización en la S5 y S6.	46
Figura N°. 19. Variación del % de adsorción de agua con el tiempo de cristalización en la S5 y S6.	46
Figura N°. 20. Patrón de DRX del sólido obtenido en la S7.....	48
Figura N°. 21. Patrón de DRX del sólido obtenido en la S8.....	48
Figura N°. 22. Patrón de DRX del sólido obtenido en la S9.....	49
Figura N°. 23. Patrón de DRX del sólido obtenido en la S10.....	49
Figura N°. 24. Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la S11.....	52

Figura N°. 25. Variación del % de cristalinidad con el tiempo de cristalización en la S5 y S6.	55
Figura N°. 26. Patrón de DRX del sólido obtenido en la S12.....	56
Figura N°. 27. Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la S13	56
Figura N°. 28. Patrón de DRX del sólido obtenido en la S14.....	58
Figura N°. 29. Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en las S3, S5M3 y S7	60
Figura N°. 30. Micrografía de los sólidos obtenidos de S1.....	61
Figura N°. 31. Micrografía de los sólidos obtenidos de S3.....	62
Figura N°. 32. Micrografía de los sólidos obtenidos de S4.....	62
Figura N°. 33. MicrografíaS de los sólidos obtenidos de S5M3 y S6M7.	64
Figura N°. 34. Micrografías de los sólidos obtenidos de S7 y S10.....	65
Figura N°. 35. Micrografía de los sólidos obtenidos de S11M12.	66
Figura N°. 36. Micrografía de los sólidos obtenidos de S12.....	67
Figura N°. 37. Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la S13M17.	68
Figura N°. 38. Micrografía de los sólidos obtenidos de S12.....	69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Reactivos utilizados.	19
Tabla N° 2. Materiales y equipos utilizados.....	¡Error! Marcador no definido. 20
Tabla N° 3. Reactivos, densidades y cantidades de reactivos utilizados en la síntesis de zeolita tipo A, FAU y HSOD.	21
Tabla N° 4. Parámetros considerados para la preparación de la mezcla de síntesis de la zeolita tipo A.	25
Tabla N° 5. Condiciones de S5 y S6 de zeolita A para el estudio del efecto del tiempo de cristalización con agitación.	¡Error! Marcador no definido. 26
Tabla N° 6. Condiciones de síntesis para S7, S8, S9 y S10 en el estudio del reciclo del licor madre como solución alcalina en la síntesis. ...	¡Error! Marcador no definido. 27
Tabla N° 7. Condiciones de S11 para el estudio del uso de la siembra e la síntesis de zeolita tipo A.	28
Tabla N° 8. Condiciones de preparación y cristalización de S12 y S13.	28
Tabla N° 9. Condiciones de S14 realizada a presión atmosférica en la cristalización.	29
Tabla N° 10. Principales resultados de la S1, S2, S3 y S4.	39
Tabla N° 11. Características de los sólidos obtenidos en la S5.	44
Tabla N° 12. Características de los sólidos obtenidos en la S6.	44
Tabla N° 13. Propiedades de los sólidos de S7, S8, S9 y S10.	50
Tabla N° 14. Características de los sólidos obtenidos en la S11.	53
Tabla N° 15. Características de los sólidos obtenidos en las S12 y S13.	57
Tabla N° 16. Características de los sólidos obtenidos en la S14.	59
Tabla N° 17. Principales características de los sólidos obtenidos en la S13, S5M3 y S7.	61
Tabla N° 18. Resumen de síntesis realizadas.	95

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas tienen una gran variedad de aplicaciones industriales, entre las cuales se destaca su uso como adsorbentes. En Venezuela no se producen estos sólidos a nivel comercial, dependiendo su suministro de las importaciones. Es por ello que resulta de interés el desarrollo de tecnologías propias a nivel nacional para la producción de zeolitas, aplicables a la deshidratación del gas natural.

El presente Trabajo Especial de Grado, tiene como finalidad el estudio del efecto de los principales parámetros que influyen en la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al, utilizadas para la deshidratación de corrientes gaseosas, a fin de obtener datos cuantitativos utilizables en la preparación de zeolitas a una escala mayor, particularmente para la zeolita tipo A. Este trabajo es parte de la línea de investigación del proyecto desarrollado en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, sobre el desarrollo de metodologías para la síntesis de tamices moleculares, específicamente del tipo zeolitas de baja relación silicio/aluminio, a partir de materia prima nacional.

Para llevar a cabo los objetivos correspondientes a este trabajo se presenta su estructura organizada en cinco capítulos. El primer capítulo contiene los fundamentos de la investigación como lo son el planteamiento del problema y el objetivo general seguido de los objetivos específicos. El segundo capítulo contiene el marco teórico, donde se incluyen los conceptos necesarios del tema tratado. Posteriormente se presenta en el tercer capítulo el marco metodológico, donde se describe el procedimiento de las experiencias de síntesis planificadas para el cumplimiento de los objetivos planteados, se incluye además las técnicas de caracterización usadas, para la determinación de las propiedades de los sólidos preparados. En el cuarto capítulo se presentan los resultados y las discusiones respectivas de los resultados obtenidos de las experiencias señaladas en el capítulo previo, con el fin de explicar el efecto de las diferentes variables de síntesis estudiadas. El quinto capítulo contiene las conclusiones y recomendaciones

derivadas de este Trabajo Especial de Grado. Finalmente, se listan las referencias bibliográficas consultadas, y se incluyen una sección de anexos con los cálculos tipos de la síntesis.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente, la demanda energética mundial se ha incrementado y se ha hecho necesaria la búsqueda de fuentes de energía alternativa, como es el caso del gas natural; éste en comparación con el petróleo y el carbón, es menos contaminante para el medio ambiente ya que genera menos emisiones de CO_x, lo que ha llevado a un incremento continuo en la demanda de este recurso natural. Venezuela cuenta actualmente con amplias reservas probadas de gas natural ubicándose en el octavo puesto a nivel mundial y el primero en Latinoamérica (PDVSA, 2005), dichas reservas alcanzan los 196,4 billones de pies cúbicos en tierra firme y costa fuera, adicionalmente se tiene aproximadamente 147 billones de pies cúbicos en posibles reservas (Castillo, 2013), las cuales de ser probada su existencia llevarían a Venezuela a ocupar el quinto lugar con mayores reservas a nivel mundial. De esta manera además de diversificar las fuentes energéticas y abastecer el mercado interno, Venezuela se convertiría en un país competitivo en el mercado internacional de gas natural.

El gas natural que se encuentra en los yacimientos contiene ciertas impurezas como vapor de agua, sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono y otros gases inertes, denominándose gas húmedo al gas que contiene agua y gas agrio al que contiene dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre. Una de las etapas más importante en el procesamiento del gas natural es la deshidratación para asegurar el flujo de este recurso natural inhibiendo la formación de hidratos, corrosión e incrustaciones. Existen varios procesos para la remoción de agua del gas natural entre los cuales se puede citar: la absorción de agua con glicol y adsorción con desecantes sólidos como por ejemplo gel de sílice, silicoaluminatos y tamices moleculares en especial del tipo zeolitas; estos adsorbentes sólidos no se producen en Venezuela, por

lo tanto, deben importarse ocasionando un costo agregado a la producción del gas natural.

En trabajos previos realizados recientemente en la Escuela de Ingeniería Química de la UCV (Yáñez, A. 2012, García L., López C., García A., Casanova J. 2013), se han investigado metodologías a nivel de laboratorio para la preparación de zeolitas de baja relación Si/Al. Como resultado de estos trabajos, se han logrado obtener sólidos con un desempeño similar al de los adsorbentes comerciales, en los cuales una buena parte del procedimiento experimental es cualitativo, por lo que algunos parámetros que influyen en la síntesis aún no han sido determinados. Es por esta razón que surge la necesidad de afinar dicha metodología que impactará directamente en la cantidad y tipo de operaciones en la producción de zeolitas a una mayor escala.

Basado en lo antes expuesto, en el presente Trabajo Especial de Grado se propone, determinar la influencia de parámetros relacionados con la preparación de la mezcla de síntesis y la cristalización de zeolitas de baja relación Si/Al, a fin de definir un modo más cuantitativo la síntesis de zeolitas a escala de laboratorio.

I.2 OBJETIVOS

I.2.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de los principales parámetros que influyen en la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al, utilizadas para la deshidratación de corrientes gaseosas, a fin de obtener datos cuantitativos utilizables en la preparación de zeolitas a una escala mayor.

I.2.2 Objetivos específicos

1. Determinar la influencia de los parámetros que caracterizan la preparación de la mezcla de síntesis de la zeolita tipo A: orden y velocidad de incorporación de las soluciones de aluminato de sodio y silicato de sodio de partida, y del tiempo y velocidad de agitación de la mezcla de síntesis.

2. Determinar el efecto del tiempo en el proceso de cristalización de la zeolita A, realizado bajo agitación.
3. Realizar el estudio sobre el uso del licor madre excedente en la síntesis de la zeolita A, como solución alcalina de reciclaje en la síntesis.
4. Determinar el efecto de siembra en la síntesis de zeolita A, bajo las mejores condiciones determinadas según los objetivos previos.
5. Evaluar las mejores condiciones de preparación de la mezcla inicial, determinadas en los objetivos previos, en la síntesis de hidroxisodalita y faujasita.
6. Caracterizar los sólidos preparados por las técnicas de Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Adsorción de Agua para la determinación de sus propiedades fisicoquímicas.

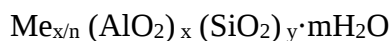
CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

Las zeolitas poseen propiedades únicas, las cuales dependen de su estructura cristalina, así como del tipo de cavidades internas, tamaño y forma de los poros. Este Trabajo de Grado está orientado hacia la preparación de zeolitas empleadas como adsorbentes para la deshidratación de corrientes gaseosas. Las zeolitas del tipo Linde Type A (LTA) y Faujasita (FAU) en su forma sódica, son las más usadas para la deshidratación del gas natural. Estos tipos de zeolitas tienen una relación baja de Si/Al que le otorga características hidrofílicas con buena capacidad de adsorción de agua.

II.1. GENERALIDADES SOBRE LAS ZEOLITAS

El término "zeolita" fue utilizado inicialmente para designar a una familia de minerales naturales que presentaban como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. Hoy en día, dicho término engloba a un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características estructurales comunes. Ellos constan de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 ($T=Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co$, entre otros) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una estructura interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. (Giannetto, 1990) La primera definición de zeolitas dada por J.V Smith las describe como aluminosilicatos cristalinos de fórmula general:



Donde x, m y n son números enteros correspondientes al número de átomos presentes en la celda unitaria y Me es un catión metálico alcalino o alcalinoterreo de valencia n (Giannetto, 1990). La IUPAC clasifica a las zeolitas como sólidos microporosos con poros menores a 20 Å. Dentro de la categoría de sólidos microporosos, las zeolitas han sido sub-clasificadas de acuerdo al número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se accede al espacio intracrystalino; en:

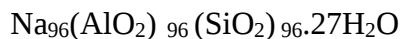
- Zeolitas de poro extra grande con diámetros de poro $> 9 \text{ Å}$ y anillos conformados por 18 átomos de oxígeno, como por ejemplo la zeolita VPI-5.
- Zeolitas de poro grande con diámetros de poro entre $6 \text{ Å} < \theta < 9 \text{ Å}$ con anillos constituidos por 12 átomos de oxígeno, como por ejemplo las zeolitas faujasita.
- Zeolitas de poros medio con diámetros de poro entre $5 \text{ Å} < \theta < 6 \text{ Å}$ y anillos con 10 átomos de oxígeno, por ejemplo la zeolita ZSM-5
- Zeolitas de poro pequeño con diámetros de poro entre $3 \text{ Å} < \theta < 5 \text{ Å}$ y anillos con 8 átomos de oxígeno característico de zeolitas tipo A.

II.2. ZEOLITAS DE INTERÉS

De los distintos tipos de zeolitas y materiales relacionados que se conocen, sólo se utilizan comercialmente doce, siendo las más importantes las zeolitas tipo A, y las del grupo de la faujasita (X e Y) por el volumen que de ellas se manejan (Gómez, 2001).

II.2.1. Zeolita A (LTA)

Sintetizada normalmente bajo forma sódica, presenta una relación Si/Al igual a 1. Este tipo de zeolita no se encuentra en la naturaleza. La fórmula química de su celda unitaria puede expresarse como: (Giannetto, 1990)



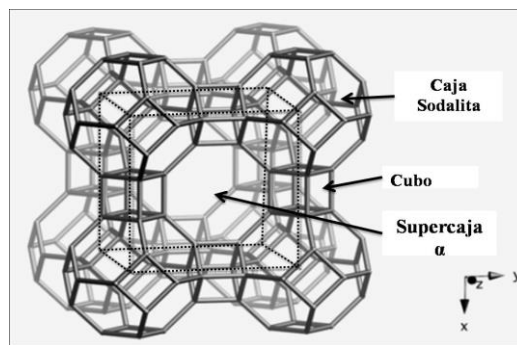


Figura N° 1. Estructura zeolita tipo A (Baerlocher et al., 2007)

La estructura de la zeolita tipo A (supercaja α) está formada por la unión de un cubo simple C4-C4 y un octaedro truncado, mejor conocido como caja β o caja sodalita, como se puede observar en la Figura N°1 (Giannetto, 1990). Es importante destacar que la estructura descrita da origen al sistema de canales tridimensionales interconectados. El sistema principal está integrado por la unión de supercajas que posee las dimensiones ya descritas, estos anillos son conformados por 8 átomos de oxígeno, que limita el paso de moléculas con diámetros inferiores a $4,5 \text{ \AA}$, como lo son los alcanos lineales, el agua, el CO_2 , entre otras. Esta propiedad de la zeolita A es de mucho de interés y le otorga gran utilidad como tamiz molecular (Giannetto, 1990).

Debido a la posición que ocupan los cationes en la estructura zeolítica, el diámetro efectivo del poro puede variar dependiendo el tipo de catión de compensación. Si el catión es potasio el diámetro efectivo es aproximadamente $3 \text{ \AA}$ y la zeolita es conocida como zeolita 3A, si es sodio 4A y finalmente si es calcio 5A. Estos diámetros efectivos le otorgan a la zeolita A los diferentes empleos como tamiz molecular específico.

II.2.2. Zeolita Faujasita (FAU)

Este tipo de zeolitas en forma sintética, están representadas por las zeolitas tipo X e Y, y presentan topológicamente la misma estructura cristalina que la zeolita natural

faujasita. La diferencia entre las dos formas radica en la relación Si/Al intrareticular: la zeolita X presenta una relación Si/Al comprendida entre 1 y 1,5, y la zeolita Y entre 1,5 y 3. La estructura es muy estable térmicamente y tiene el mayor volumen vacío de las zeolitas aluminosilicatos conocidas. La fórmula química de su celda unitaria puede expresarse como:

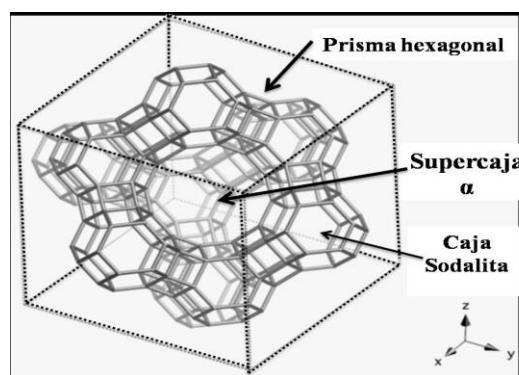


Figura N°2. Estructura de las zeolitas X e Y (Baerlocher et al., 2007)

La estructura de la zeolita tipo FAU (supercaja α) está formada por la unión de dobles anillos de seis tetraedros, C₆-C₆, y un octaedro truncado, mejor conocido como caja β o caja sodalita, como se puede observar en la Figura N°2 (Giannetto, 1990).

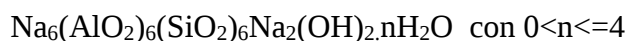
Las zeolitas tipo faujasita poseen un diámetro interno igual a 12,4 Å y a la cual se accede a través de aberturas o poros delimitados por anillos de 12 átomos de oxígeno de abertura libre cercano a los 8 Å. Al igual que la zeolita A, estas zeolitas presentan dos sistemas de canales tridimensionales interconectados. Los canales principales son formados por el sistema de las supercajas α, ya mencionados que miden 7,8 Å en cuanto a diámetro. El segundo sistema originado por la conexión alternada de las cajas sodalita y supercajas α, al cual se ingresa por 6 átomos de oxígenos, tiene un diámetro de 2,2 Å (Giannetto, 1990).

El tamaño de diámetro de los poros, al igual que en la zeolita A, le otorga a la zeolita FAU la propiedad de tamiz molecular. Para el caso de la zeolita tipo X, si el catión de compensación es Na el diámetro de poro efectivo será de 8 Å y la zeolita será conocida como 10X y si es calcio el diámetro es 10 Å el tipo de zeolita será 13X, por otra parte

para la zeolita tipo Y si el catión de compensación es Na la zeolita se le conocerá con el nombre de NaY y de ser potasio KY. (Giannetto, 1990)

II.2.3. Hidroxisodalita (HSOD)

Un miembro de interés perteneciente al grupo de mineral sodalitas es la hidroxisodalita hidrofílica (Si/Al=1), de fórmula química de su celda unitaria:



Debido al tamaño pequeño de abertura de poro ($\sim 2,7 \text{ \AA}$) es candidata ideal en la separación de moléculas pequeñas tales como NH_3 ($2,55 \text{ \AA}$), H_2O ($2,65 \text{ \AA}$), y dependiendo las condiciones del proceso, de H_2 ($2,95 \text{ \AA}$) a partir de mezclas de gases o líquidos. En la Figura N° 3 se representa la estructura de la zeolita tipo Hidroxisodalita.

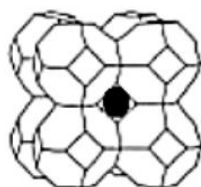


Figura N° 3. Estructura zeolita tipo hidroxisodalita (Khajavi, 2007)

II.3. USOS INDUSTRIALES DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas tienen un número considerable de aplicaciones a nivel industrial y doméstico gracias a su morfología y sus propiedades físico-químicas. Los cationes hidratados dentro de los poros de la zeolita están unidos débilmente permitiendo el intercambio iónico en un medio acuoso, esta propiedad permite el uso de zeolitas como ablandador de agua en detergentes y jabones. Las zeolitas son también útiles como catalizadores para muchas reacciones importantes con moléculas orgánicas, entre las que se encuentran: craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos además puede usarse como soporte para metales activos o reactivos. Estos sólidos tienen la capacidad

de adsorber una gran variedad de materiales, esto incluye aplicaciones en secado, purificación y separación logrando remover agua a presiones parciales muy bajas, lo que permite que sean desecantes muy efectivos, con capacidad de adsorción en el orden de 20-25% en peso con agua. Pueden extraer químicos orgánicos volátiles de las corrientes de aire, separar isómeros y mezcla de gases. Una propiedad de las zeolitas es su capacidad para la separación de gases, en donde la estructura porosa de las zeolitas puede utilizarse como "tamiz" para moléculas con un cierto tamaño permitiendo su entrada en los poros. Esta propiedad puede cambiarse variando la estructura y así cambiando el tamaño y el número de cationes alrededor de los poros adaptándola a las necesidades de empleo.

II.4. ASPECTOS GENERALES DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Las zeolitas son sintetizadas a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiada, en un dominio de temperatura entre 25°C y 300°C. Haciendo variar la composición de las soluciones y las condiciones de operación es posible sintetizar zeolitas de diferentes estructuras o la misma zeolita con diferentes composiciones químicas. Además el tiempo de cristalización puede ser de horas, días, semanas o meses dependiendo de la temperatura y de la naturaleza de los reactantes (Giannetto, 1990). Con la síntesis de zeolitas se controla el tamaño y uniformidad de los poros de las zeolitas, también se pueden obtener diferentes estructuras variando el tipo de catión y la relación Si/Al.

II. 5. PRINCIPALES FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Existen un gran número de variables que pueden influenciar la síntesis de una zeolita dada. Las mismas van desde la naturaleza de las especies reaccionantes hasta el tipo de reactor utilizado. Los principales factores son:

a) Naturaleza de los reactivos

- Agua: Es el constituyente esencial de la mezcla reaccionante, ya que hasta el presente todas las síntesis de zeolitas se han realizado en presencia de agua. Es el medio que contiene las especies que van a cristalizar y el cual permite la transformación de la fase amorfa (el gel) en la fase cristalina (la zeolita) (Giannetto, 1990).
- Concentración de OH^- (pH): Generalmente la síntesis se realiza a pH superiores a 11. Siendo buenos agentes complejantes los iones OH^- los cuales incrementan fuertemente los efectos mineralizadores del agua, disolviendo la alúmina (o su hidróxido) y la sílice formando aniones aluminatos y silicatos (Giannetto, 1990).
- Naturaleza y fuente de cationes de compensación: generalmente son utilizados los cationes alcalinos, alcalinotérreos o cationes derivados de aminas y amonios cuaternarios. Son introducidos bajo la forma de base (lo que permite ajustar al mismo tiempo el pH) o bajo forma de sales. La naturaleza de los cationes presentes es uno de los principales factores que determinará el tipo de zeolita a formarse (Giannetto, 1990). De los metales alcalinos que emplean en la síntesis de zeolita el Na domina, porque los otros que se pueden utilizar tienden a retardar la cristalización (Casci, 2005).

b) Modo de preparación de la mezcla reaccionante

Puesto que la cinética juega un rol importante, las condiciones de preparación de la mezcla reaccionante influirán sobre su reactividad y, en consecuencia, sobre el resultado de la síntesis. Dentro de esas condiciones se incluyen: el estado físico de los reactivos, el orden de introducción, la homogenización de la mezcla, etc. La falta de control de este tipo de factores es lo que origina la irreproducibilidad y dificultades que se manifiestan cuando se requiere un cambio de escala de la síntesis. Las condiciones de preparación tienen una influencia sobre la naturaleza y las concentraciones de las especies intermedias (Giannetto, 1990). Si una mezcla no es homogenizada podría formarse lo que se conoce como “bolsillos de gel” los cuales tendrán diferentes

composiciones y cada uno actuará como un mini-reactor, lo que generará diferentes fases dentro de la misma mezcla (Casci, 2005).

c) Mezclado/Agitación

Mientras que muchas síntesis que se realizan a escala de laboratorio se llevan a cabo sin agitación, para síntesis a escala industrial este proceso es importante. En términos generales, el papel de la agitación en la síntesis de zeolita no está bien entendido, en parte, porque el proceso de mezcla tiene que realizar una serie de funciones diferentes tanto en la preparación de la mezcla de síntesis como en la cristalización, (Casci, 2005) Entre estas funciones se tienen:

- Disolución de los reactivos.
- Formación de gel inicial.
- Mantener un gel homogéneo en todo el reactor.
- Ayudar a romper la estructura del gel.
- Mantener la temperatura uniforme en todo el reactor.
- Permitir el libre movimiento de los nutrientes para la formación de cristales.
- Mantener los cristales de zeolitas en suspensión al completarse la reacción.

Uno de los parámetros que tiene mayor influencia en la nucleación y crecimiento de cristales de zeolita es la velocidad de corte, causada por la agitación del medio de síntesis. Durante la síntesis en un medio estático los núcleos aparecen al azar, específicamente en superficies sólidas (nucleación heterogénea), esto conlleva a que las distribuciones de los cristales de gran tamaño sean irreproducibles. De manera similar, en un medio agitado en la forma tradicional, la velocidad de cizallamiento se distribuye de forma desigual, con alta velocidad de corte local cerca de las paletas del agitador o los deflectores y muy baja velocidad de corte fuera de la zona del agitador, que impide que la nucleación sea equivalente en todos los puntos del reactor. Por lo que se concluye que el proceso de nucleación no puede ser obtenido en el mismo momento, ni por los métodos tradicionales de agitación o incluso en un medio estático (Bebon et al., 2002).

Actualmente, existe una diversidad de agitadores disponibles para la síntesis de zeolitas. Sin embargo, la selección del agitador generalmente es arbitraria y no hay muchos estudios que expresen hasta qué punto la configuración del agitador tiene influencia en la formación de torbellinos en el reactor. Algunos tipos de agitadores convenientes para mezclado de sólidos son:

- Agitador tipo turbina: Algunas veces es llamado "impulsor de flujo axial" debido a que permite la homogenización de la mezcla sin que se formen "bolsillos de gel" en el reactor, por lo que generalmente es utilizado en la mezcla de partida.
- Agitador tipo ancla: Este tipo de impulsor es de flujo radial lo que proporciona mejor transferencia de calor a velocidades relativamente bajas. Las paletas de ancla se deben adaptar al contorno del recipiente, y así evitar choques con las paredes del reactor y para que los reactivos no se queden adheridos al agitador. Este tipo de agitador es usado generalmente en la síntesis para la fase de cristalización.
- Tornillo tipo Arquímedes: Permite la adecuada transferencia de calor y masa y de esta manera un mejor control en la nucleación y el crecimiento de varias fases de zeolitas en el reactor. Este tipo de agitador trabaja con condiciones de agitación correctas a velocidades de corte muy bajas (Bebon et al., 2002).

Por otro lado, no existe una velocidad de agitación específica que pueda sugerirse ya que depende de la mezcla que se esté sintetizando. En general es útil (si se puede observar en el reactor) aumentar la velocidad de agitación hasta que se observe un vórtice y, a continuación se reduce la agitación hasta que la superficie sea plana (Casci, 2005).

La naturaleza del reactor y en cierta medida su forma y volumen, constituyen factores que intervienen en la síntesis y generalmente subestimados, son muy importantes, especialmente, cuando se desea obtener masas reaccionantes con una buena homogeneidad de temperatura (Giannetto, 1990).

La figura N° 4 representa una configuración sugerida para el reactor y sus dispositivos interiores. Las dimensiones y la disposición del agitador y forma del reactor son factores que influyen en la cantidad de energía requerida para lograr una cantidad necesaria de agitación o calidad de la mezcla. El uso de baffles está relacionado a evitar que se formen vórtices, sin embargo al no tener una velocidad específica a la que debe desempeñar el agitador, se eliminará estas paletas o paneles en la realización de la síntesis.

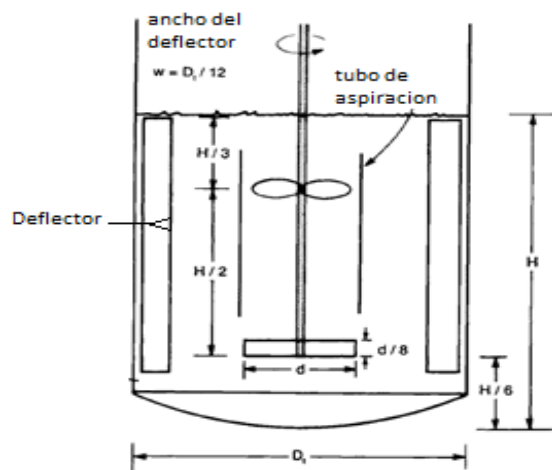


Figura N° 4. Configuración de reactor y agitador para la síntesis de zeolitas (Walas, 1990)

Dónde:

H: Altura del nivel del líquido.

D: Diámetro del reactor.

d: Diámetro del agitador. Además se recomienda la relación: $0,3 < d/D < 0,6$

d) Limpieza del reactor

En el reactor que se realiza la síntesis se debe evitar lo que se conoce como efecto “memoria”. En esencia, el objetivo es que cada reacción proceda como si un nuevo reactor se está empleando. Estos efectos de memoria pueden estar asociados a trazas de residuos de mezclas o productos de reacciones anteriores que estén presentes en el reactor. Estos materiales pueden residir en las paredes del reactor o agitadores. Se puede evitar sus efectos en la síntesis mediante estas soluciones:

- Emplear nuevos reactores (o camisas de reactores) para cada ejecución.
- Limpiar / descontaminar / esterilizar el reactor después de su uso.

El primer enfoque sólo es aplicable a cierta síntesis a pequeña escala, por lo que generalmente se usan reactores de vidrio o plástico (a bajas temperaturas). Sin embargo la limpieza es la solución más frecuente. En la mayoría de los casos se emplea para el lavado del reactor, soda cáustica (NaOH) a 1M, a 160°C durante 1h. (Casci, 2005).

e) Agregado de gérmenes o sembrado

Consiste en añadir cristales de la zeolita a sintetizar, en el gel de síntesis. El agregado de éstos gérmenes permite reducir y en algunos casos eliminar el tiempo de inducción siempre y cuando existan otras condiciones apropiadas para la formación de zeolitas (Giannetto, 1990).

En el caso de realizar síntesis de zeolitas tipo faujasita, LTA, entre otras, el sembrado de geles aluminosilicatos a 200 °C no produce ningún efecto sobre la cinética de la reacción, sin embargo, el mismo sembrado entre 80 °C y 100 °C induce el crecimiento de estos tipos de zeolitas sobre las semillas al igual que la nucleación, crecimiento de la zeolita y velocidad de cristalización en el seno de la mezcla reaccionante. Aunque aquí, el resultado puede depender del momento en que se agreguen las semillas. Si el gel se forma estando las semillas dentro del medio reaccionante solo se observará un pequeño crecimiento de zeolita sobre las semillas agregadas. Sin embargo, cuando las semillas son agregadas luego de la formación del gel su adición si produce los efectos esperados (Giannetto, 1990). Dado que las semillas se añade de 1-5% p/p de los componentes de la síntesis (SiO_2 y Al_2O_3), la fuente de las semillas puede ser en realidad provenientes de una preparación llevado a cabo a escala más pequeña (Casci, 2005).

f) Temperatura de cristalización

La temperatura de cristalización tiene gran influencia en el proceso de nucleación y el crecimiento de los cristales. Cuanto mayor sea la temperatura, mayor es la energía y el tiempo de cristalización será más corto (Zhang et al., 2013). El rango de temperatura

de cristalización está comprendido entre la temperatura ambiente y los 300°C (Giannetto, 1990), al mismo tiempo, la temperatura más alta puede aumentar la concentración de grupo químico en solución. En el caso de zeolitas tipo A, X y Y son sintetizadas aproximadamente a 100°C (Giannetto, 1990), a 130°C da como resultado la cristalización de la muestra con la fase pura de hidroxisodalita formada por la conversión de zeolita NaX en la fase de zeolita más termodinámicamente estable. Este resultado está de acuerdo con la ley de Ostwald de la transformación sucesiva como se informa en la literatura (Zhang et al., 2013).

g) Tiempo de cristalización

Dependiendo de la zeolita que se desee sintetizar y de las condiciones operatorias escogidas, en particular la temperatura de reacción, el tiempo de cristalización pasa de algunos minutos a varios meses. Por otra parte si se deja evolucionar el medio de síntesis aparecerán fases cristalinas sucesivas pasando desde las menos hasta la más estable tal como lo predice la Ley de Ostwald (Giannetto, 1990).

Zhang et al. (2013) prepararon síntesis con diferentes composiciones de mezcla $3,5\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{XSiO}_2:150\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=4,3; 4,0; 3,5; 2,9; 2,0; 1,5; 1,0$ y $0,5$). Las mezclas fueron preparadas incorporando la solución de aluminato en silicato de sodio, el hidrogel obtenido se agitó durante 40 min a temperatura ambiente, posteriormente cada muestra se cristalizó a 90°C durante un tiempo de 3 a 15 horas, finalmente se secó a 100°C durante 24 h. En este trabajo concluyeron que la formación estructural de la zeolita NaX ($3,5\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3: 2,9\text{SiO}_2: 150\text{H}_2\text{O}$) requiere mayor tiempo de cristalización debido a sus unidades más complejas y más grandes de polímeros de silicato. En la síntesis de la zeolita NaA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1,0$) se obtuvo el tiempo de cristalización más corto (3 horas).

En trabajos recientes (García L. et al. 2013), se estudió la cinética de cristalización de la zeolita A a 100°C, para dos composiciones de mezcla de síntesis, a fin de observar la evolución de la cristalinidad de la zeolita en función del tiempo de cristalización. Las dos mezclas estudiadas presentaron iguales relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ con valores de 2 y 3 respectivamente, mientras que el valor de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$

fue de 40 y 100. Para la mezcla con menor relación de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ se obtuvo zeolita A con 100% de cristalinidad a partir de 2 horas de cristalización, mientras que para la mezcla con relación de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 100, se alcanzó la mayor cristalinidad a las 15 horas de cristalización.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

Consecuente con la presentación de los objetivos, se expone a continuación el procedimiento que se llevó a cabo para el logro de los mismos. Este Trabajo Especial de Grado está orientado al estudio de la influencia de parámetros relacionados con la elaboración de zeolitas de baja relación Silicio/Aluminio para el posterior análisis de resultados. Para ello, se requirió en forma global una fase investigativa, una fase experimental y finalmente una fase de estudio que involucró el análisis e interpretación de los resultados obtenidos.

III.4. MATERIALES EMPLEADOS PARA LLEVAR A CABO EL PROYECTO

En la tabla N° 1 se indican los reactivos que se emplearon para el desarrollo del Trabajo Especial de Grado.

Tabla N° 1. Reactivos utilizados

Reactivos
- Silicato de sodio neutro suministrado por GLASSVEN de composición 8,43 %p Na ₂ O; 27,18%p SiO ₂ y 64,40%p H ₂ O.
- Oxido de aluminio hidratado Al ₂ O ₃ ·XH ₂ O suministrado por ALDRICH de composición 50-57%p.
- Soda Cáustica de PEQUIVEN suministrada por INDUCHEM C.A. de composición 50% p. de NaOH.
- Agua Destilada

Es de hacer notar que el silicato de sodio a utilizar es producido en Venezuela por la empresa GLASSVEN.

En la Tabla N°2 se presentan los materiales y equipos utilizados para el desarrollo de este trabajo especial de grado.

Tabla N° 2. Materiales y equipos utilizados

Materiales	Equipos
- Embudos de decantación. - Bureta. - Kitazato y embudos de Bushner. - Envases de polipropileno con tapa. - Papel de Filtro. - Pinzas, Crisoles, Guantes. - Agitador de vidrio. - Beakers. - Mortero con mazo.	- Agitador marca VelpScientificaStirrer. - Baño de glicerina. - Estufa marca GS Blue M Electric. - Muffla marca NeyVulcan 3-550. - Hidratador y desecador.

III.2. ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS

De manera general, se realizaron una serie de experiencias tanto para la síntesis de la zeolita tipo A como para faujasita e hidroxisodalita. A partir de una composición fija para la mezcla de síntesis de la zeolita tipo LTA, se variaron algunos parámetros relacionados con el modo de preparación de la mezcla de partida. Luego se seleccionó un modo de preparación que se consideró el más adecuado, para estudiar otros efectos relacionados con la síntesis, tales como sembrado de la zeolita previamente sintetizada, agitación en la cristalización y uso del licor madre como solución alcalina de reciclaje en la síntesis para la zeolita tipo A.

Utilizando las condiciones de preparación consideradas más convenientes para la zeolita tipo A, se realizaron algunas experiencias de síntesis para la zeolita tipo faujasita (FAU) e hidroxisodalita (HSOD).

El criterio de selección de las mejores condiciones de preparación para las zeolitas, se realizó en base a la obtención de un menor tiempo total de producción y a las propiedades de los sólidos sintetizados, principalmente la capacidad de adsorción de agua.

En base a trabajos previos realizados en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela donde se han estudiado los efectos de la variación en la composición del gel en la síntesis de zeolitas (García L. et al. 2013) se fijaron las siguientes composiciones de la mezcla de síntesis de las zeolitas tipo A, FAU y HSOD:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 3 \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} = 40 \quad (\text{Tipo A})$$

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4 \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 1,65 \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} = 40 \quad (\text{Tipo FAU})$$

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 3 \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} = 20 \quad (\text{Tipo HSOD})$$

En la tabla N°3 se refleja las densidades y cantidades de reactivos utilizados para preparación de la síntesis para cada tipo de zeolita en base a las relaciones presentadas anteriormente.

Tabla N° 3. Reactivos, densidades y cantidades de reactivos utilizadas en la síntesis de zeolita tipo A, FAU y HSOD

Reactivo	Densidad (g/cc)	Cantidades usadas (g) LTA	Cantidad usadas (g) FAU	Cantidad usadas (g) HSOD
Solución de silicato de sodio	1,42	50	50	50
Solución de aluminato de sodio	1,20	178	89	319
Solución de soda cáustica	1,42	12	6	171
Agua destilada	1,00	319	178	75

Un cálculo tipo de cómo se determinaron las cantidades utilizadas de cada reactivo se encuentra en la sección de anexos cálculos tipos 1 y 2.

III.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Las síntesis fueron realizadas en el laboratorio “Valoración del Gas Natural y Corrientes de Refinería” de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela.

Un esquema del procedimiento experimental general utilizado para la síntesis de zeolitas se muestra en la Figura N° 5.

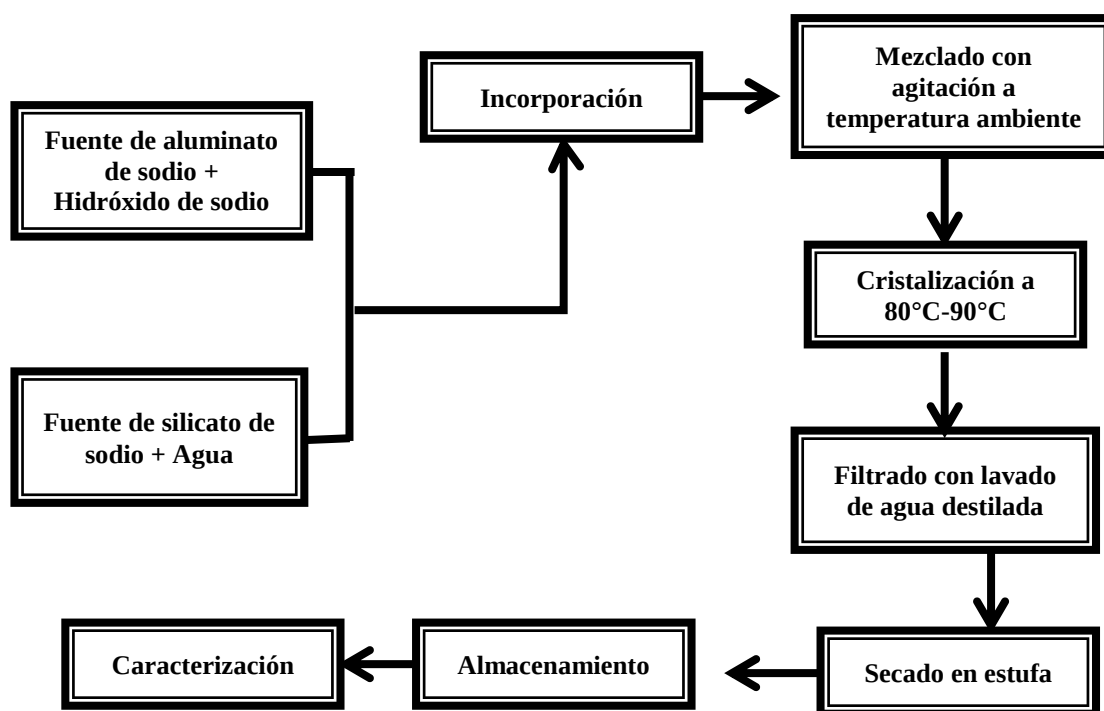


Figura N°5. Procedimiento experimental general para la síntesis de zeolitas.

En la Figura N° 6 se encuentran los dosificadores (embudos de decantación) que se utilizaron para incorporar los reactivos (Tabla N° 3) en un reactor (envase de polipropileno) que cumplía con las condiciones sugeridas en la sección II.5.c, en cuanto a la forma que debía tener este reactor, la altura a la que se debe encontrar el agitador de la base, entre otras. El agitador utilizado para el mezclado de los reactivos es tipo turbina.



Figura N° 6. Dosificadores, reactor y agitador utilizado para la incorporación y mezclado.

La incorporación y mezclado se realizó en un sistema como el mostrado en la Figura N° 7



Figura N° 7. Sistema de Incorporación y mezclado de reactivos.

Cumplido el tiempo de mezclado, se llevó a cristalizar utilizando un baño de Glicerina, como medio de calentamiento, y para las síntesis que requería de agitación en la cristalización se utilizó un agitador tipo Ancla. El sistema de cristalización con agitación utilizado se muestra en la Figura N° 8.

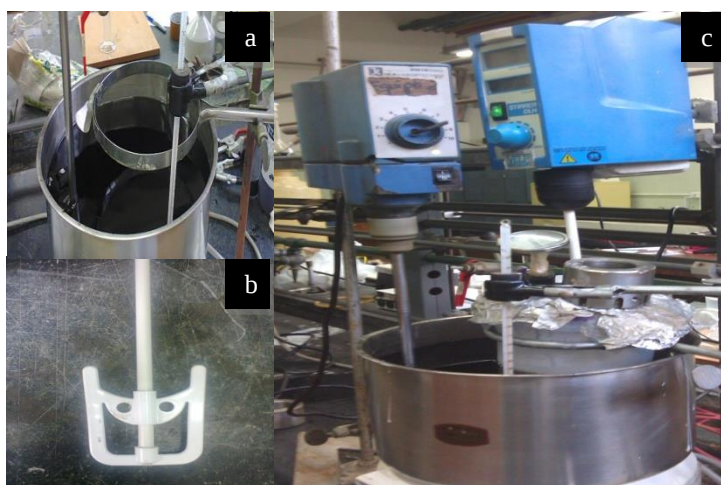


Figura N° 8. Baño de glicerina (a), agitador tipo Ancla (b), sistema de cristalización con agitación (c)

III.3.1 PREPARACIÓN SOLUCIÓN DE ALUMINATO

Experiencia: Preparación de solución de aluminato de sodio utilizada como reactivo en las síntesis de zeolitas tipo A, FAU y HSOD.

Preparación:

1. Se agregaron al reactor las cantidades requeridas de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, soda cáustica y agua destilada, se utilizó un agitador de vidrio para homogenizar la mezcla. En una preparación típica se partió de 80 g de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, 225 g de soda cáustica y 260 g de agua destilada. (ver cálculo tipo 1)
2. Se llevó a la estufa a 100 °C durante aproximadamente 2 horas para obtener la disolución total de la alúmina.
3. Se sacó de la estufa la solución, se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se almacenó para su posterior uso.

III.1 PREPARACIÓN DE SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO A PARA EL ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS QUE CARACTERIZAN LA PREPARACIÓN DE LA MEZCLA DE SÍNTESIS

En la tabla N°4 se indican los parámetros considerados para la realización de la Síntesis 1 (S1), Síntesis 2 (S2), Síntesis 3 (S3) y Síntesis 4 (S4) empleando la composición de mezcla de síntesis de la zeolita A. La síntesis S1 fue realizada siguiendo las condiciones de preparación utilizadas en las experiencias de laboratorio ejecutadas en trabajos anteriores, en las cuales se partía de 10 g. de silicato de sodio. Esta condición implica el agregado en forma controlada de la solución de aluminato a la solución de silicato de sodio. Para la S2, la solución de aluminato de sodio fue agregada rápidamente a la de silicato de sodio, y en las S3 y S4, las dos soluciones fueron agregadas rápidamente y en forma simultánea al recipiente de preparación de la mezcla. El tiempo de agitación fue mantenido en 1h para S1, S2 y S4 y reducido a la mitad para S3. Las velocidades de mezclado V_1 (velocidad inicial de mezclado) y V_2 (velocidad en la cual se elimina el vórtice formado en el mezclado y se mantiene constante durante toda la agitación en

el mezclado) fueron variadas dependiendo de las características de la mezcla obtenida, en todos casos el objetivo fue mantener una mezcla homogénea.

Tabla N° 4. Parámetros considerados para la preparación de la mezcla de síntesis de la zeolita tipo A.

Parámetro Considerado	S1	S2	S3	S4
Orden de Incorporación	Solución de aluminato de sodio a solución desilicato de sodio	Solución de aluminato sodio a solución de silicato de sodio	Soluciones agregadas de forma simultánea	Soluciones agregadas de forma simultánea
Velocidad de incorporación (ml/min)	25	361	299	276
Tiempo de agitación de la mezcla (h)	1	1	½	1
Velocidad de agitación en el mezclado (rpm)	V ₁ = 520 V ₂ = 250	V ₁ = 400 V ₂ = 204	V ₁ = 329 V ₂ = 200	V ₁ = 400 V ₂ = 200
Condiciones de cristalización: Sin agitación, tiempo de calentamiento 1h y tiempo de cristalización 2h. Tiempo de calentamiento: tiempo que se tarda la mezcla en alcanzar los 80°C para dar inicio a la cristalización.				

III.3.3. ESTUDIO DEL EFECTO DEL TIEMPO EN EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN DE LA ZEOLITA, REALIZADO BAJO AGITACIÓN EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO A.

Para estudiar el efecto de la agitación en la cristalización de la zeolita A, se realizó la síntesis 6 (S6) variando el tiempo de cristalización entre 0 y 24 h donde se obtuvieron las muestras S6M6, S6M7, S6M8, S6M9 y S6M10. Con el fin de comparar con el proceso de cristalización en condiciones estáticas se realizó la síntesis 5 (S5) obteniéndose las muestras S5M1, S5M2, S5M3, S5M4 y S5M5, bajo iguales condiciones que S6, tomando muestras en los mismos tiempo de cristalización. Las condiciones de preparación de la mezcla de síntesis fueron iguales a las usadas para la S3. En la tabla N°5, se indican las condiciones de preparación para estas dos síntesis.

Tabla N° 5. Condiciones de S5 y S6 de zeolita A para el estudio del efecto del tiempo de cristalización con agitación.

Parámetro considerado	S5					S6				
Velocidad de Incorporación(ml/min)	390					430				
Velocidad de agitación en el mezclado (rpm)	V ₁ = 350 V ₂ = 240					V ₁ = 320 V ₂ = 225				
Agitación en cristalización	NO					SI 100 rpm				
Tiempo de calentamiento (h)	1					½				
Muestras	S5M1	S5M2	S5M3	S5M4	S5M5	S6M6	S6M7	S6M8	S6M9	S6M10
Tiempo de cristalización (h)	0	1	2	8	24	0	1	2	8	24
Orden de incorporación: simultáneo, tiempo de mezclado: 30 min.										

III. 3. 4. ESTUDIO DEL USO DEL LICOR MADRE SEPARADO EN LA SÍNTESIS DE LA ZEOLITA A, COMO SOLUCIÓN ALCALINA EN LA SÍNTESIS.

En la tabla N° 6 se presentan las condiciones que fueron utilizadas para las síntesis 7 (S7), síntesis 8 (S8), síntesis 9 (S9) y síntesis 10 (S10), realizadas para el estudio del uso del licor madre separado en la síntesis de zeolita tipo A.

La S7 fue realizada bajo las mismas condiciones de preparación de la experiencia de S3. Para la S8 se utilizó el licor madre separado de S7, para la S9 se usó el licor madre de S8 y para la S10 el licor madre de S9. En todos los casos el licor madre fue usado como solución alcalina para la disolución de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ y formación de la solución de aluminato de sodio. Asumiendo que todo el SiO_2 y Al_2O_3 precipita en la zeolita, para cada síntesis se partió de las cantidades de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ y de silicato de sodio requeridas (21,39 g de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ y 50 g de silicato de sodio) para la composición de mezcla de síntesis necesaria. La cantidad necesaria de NaOH fue determinada por titulación de licor madre, reponiendo el NaOH gastado en la síntesis con soda cáustica. Un cálculo modelo de este tipo se presenta en la sección anexos cálculo tipo 3.

Tabla N° 6. Condiciones de síntesis para S7, S8, S9 y S10 en el estudio del recicló del licor madre como solución alcalina en la síntesis

Parámetro considerado	S7	S8	S9	S10
Tiempo aluminato de sodio en la estufa (h)	2	12	24	30
Velocidad de incorporación (ml/min)	500			
Velocidad de agitación en el mezclado (rpm)	V ₁ = 309 V ₂ = 204	V ₁ = 309 V ₂ = 209	V ₁ = 311 V ₂ = 205	V ₁ = 308 V ₂ = 204
Volumen del licor madre obtenido (ml)	-	477	432	420
Molaridad del NaOH del licor madre obtenido (M)	-	2,10	2,28	2,30
Moles de NaOH a reponer (mol)	-	0,36	0,38	0,39
Cantidad de agua a reponer (g)	-	40	24	35
Orden de incorporación simultáneo, tiempo de mezclado de 30 min. Cristalización sin agitación, tiempo de calentamiento de 1 h y 2h de cristalización.				

III.3.4. 1. Titulación para determinar la molaridad del licor madre obtenido

Preparación:

1. Se tomó 5 ml de licor madre y se diluyó con 25 ml de agua destilada en una fiola.
2. Se colocó en la bureta la solución anterior.
3. Se tomó 25 ml de HCl 0,1 M y se colocó en una fiola agregando 3 gotas de fenolftaleína.
4. Se realizó la titulación, agregando la solución de licor madre a la solución de HCl 0,1 M hasta obtener el viraje del indicador de incoloro a rosado.

III. 3.5. PREPARACIÓN DE SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO A PARA EL ESTUDIO DEL EFECTO DE SIEMBRA

En la tabla N° 7 se muestran las condiciones de preparación y cristalización para la síntesis 11 (S11) utilizadas para estudiar el efecto de la siembra con zeolita A previamente sintetizada en la cristalización. Para esto, se tomaron 5 muestras a

diferentes tiempos de cristalización comprendidos entre 0 y 24 h.

Tabla N° 7. Condiciones de S11 para el estudio del uso de la siembra en la síntesis de zeolita tipo A

Parámetro considerado	S11				
Velocidad de Incorporación (ml/min)	450				
Velocidad de agitación en el mezclado (rpm)	V ₁ = 310 V ₂ = 212				
Muestras	S11M11	S11M12	S11M13	S11M14	S11M15
Tiempo de cristalización (h)	0	1	2	8	24
Cantidad de siembra utilizada: 11,20 g de sólido de la S3. Orden de incorporación: simultáneo, tiempo de mezclado: ½ h.					

III. 3.6. PREPARACIÓN DE SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO FAU E HSOD

En la tabla N° 8 se reflejan las condiciones de preparación y cristalización con las que fueron realizadas las síntesis 12 (S12), síntesis 13 muestra 16 (S14M16) y síntesis 13 muestra 17 (S14M17), tomando como valores de referencia los utilizados en la preparación de la síntesis 3.

Tabla N° 8. Condiciones de preparación y cristalización de S12 y S13

Parámetros considerados	S12	S13M16	S13M17
Tipo de Zeolita esperado	FAU	HSOD	HSOD
Velocidad de incorporación (ml/min)	859	475	
Velocidad de agitación en el mezclado (rpm)	V ₁ = 315 V ₂ = 204	V ₁ = 307 V ₂ = 208	
Tiempo de calentamiento (min)	22	40	
Agitación en cristalización	SI 101 rpm	NO	NO
Tiempo de cristalización (h)	4	4	24
Orden de incorporación: simultáneo, tiempo de mezclado de ½ h			

III.3.7. PREPARACIÓN DE ZEOLITA TIPO A CON CRISTALIZACIÓN REALIZADA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

En la tabla N° 9 se puede observar las condiciones de preparación y cristalización bajo las cuales fue realizada bajo presión atmosférica la síntesis 14 (S14), dejando destapado el recipiente durante la cristalización.

Tabla N° 9. Condiciones de S14 realizada a presión atmosférica en la cristalización.

Parámetro considerado	S14
Orden de Incorporación	Simultáneo
Velocidad de incorporación (ml/min)	490
Velocidad de agitación en el mezclado (rpm)	V ₁ = 315 V ₂ = 206
Tiempo de agitación en mezclado (min)	30
Volumen de solución al iniciar la cristalización (ml)	512
Volumen de solución al finalizar la cristalización (ml)	329
No alcanzó temperatura necesaria para iniciar síntesis (80°C), temperatura máxima alcanzada: 74°C en un tiempo de 3 h	

III.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS

La presencia de impurezas amorfas y/o cristalinas puede alterar los procesos industriales en los cuales se utilizan zeolitas, modificando las propiedades del sólido. Es por ello, que la síntesis y modificación de zeolitas debe venir acompañada de una caracterización fisicoquímica bastante completa de las muestras (Giannetto, 1990).

Los sólidos preparados se caracterizaron por medio de las siguientes técnicas: Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB) y capacidad de adsorción de agua.

III. 4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas que proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa (tipo de zeolita y existencia de otras formas cristalinas) y cuantitativa (grado de pureza y/o cristalinidad y parámetros de celda unitaria) de compuestos cristalinos, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único (Giannetto, 1990). Las muestras que son sometidas a análisis son un polvo fino homogéneo, el cual es atravesado por un haz de rayos X.

La cristalinidad de las zeolitas puede ser estimada en base a la intensidad de las líneas de difracción características de la estructura, tomando como referencia una zeolita patrón, que puede ser una muestra comercial o la zeolita con mayor intensidad de las líneas de difracción, dentro de una serie sintetizada. El porcentaje de cristalinidad ($\%Cr_{DRX}$) puede ser determinado por la siguiente ecuación, esta es una medida relativa y los valores dependen de la muestra tomada como referencia (Giannetto, 1990).

$$\%Cr_{DRX} = \frac{\sum Int_{muestra\ analizada}}{\sum Int_{muestra\ referencia}} \times 100\% \quad (\text{Ecuación 1})$$

De acuerdo al sistema cristalino de la zeolita, es posible la determinación del parámetro de celda unitaria utilizando el patrón de DRX. A partir del ángulo 2θ donde aparece la línea de difracción y conociendo la longitud de onda λ que inciden en la muestra, se determina la distancia interplanar utilizando la ley de Bragg representada por la ecuación: (Skoog, 1992)

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Dónde:

d_{hkl} = Distancia entre los planos de reflexión presentando los índices de Miller hkl (Å).

n = Número entero que representa el orden de difracción.

λ = Longitud de onda de la radiación de rayos X, la cual para la radiación $K\alpha$ de cobre es 1,5404 Å.

θ = Ángulo correspondiente a la línea de difracción de índices h,k,l.

Adicionalmente, a partir del patrón de DRX de los sólidos obtenidos y con el valor de la distancia interplanar obtenida en la ecuación (2) se determina el parámetro de celda, a partir de la siguiente ecuación aplicable solo a sistemas cristalinos cúbicos: (Giannetto, 1990)

$$a_0 = [(d_{hkl})^2 \times (h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Dónde:

h,k,l: Índices de Miller de cada línea de difracción(adim)

El promedio de los valores a_0 para las líneas tomadas, se toma como el parámetro de celda unitaria de la zeolita. Los índices de Miller de la ecuación (3) corresponden a cada línea de difracción (Van Bekkum, 2001). Las zeolitas cúbicas solo poseen un parámetro de celda, como es en el caso de las zeolita A y Faujasita (Giannetto, 1990). A continuación se presentan las Figuras N°2, 3 y 4, donde se muestran los patrones de DRX típicos de las zeolitas A, FAU y HSOD, ubicando los índices de Miller de las líneas de difracción usadas para el cálculo del parámetro de celda (líneas marcadas con un paréntesis en la parte superior).

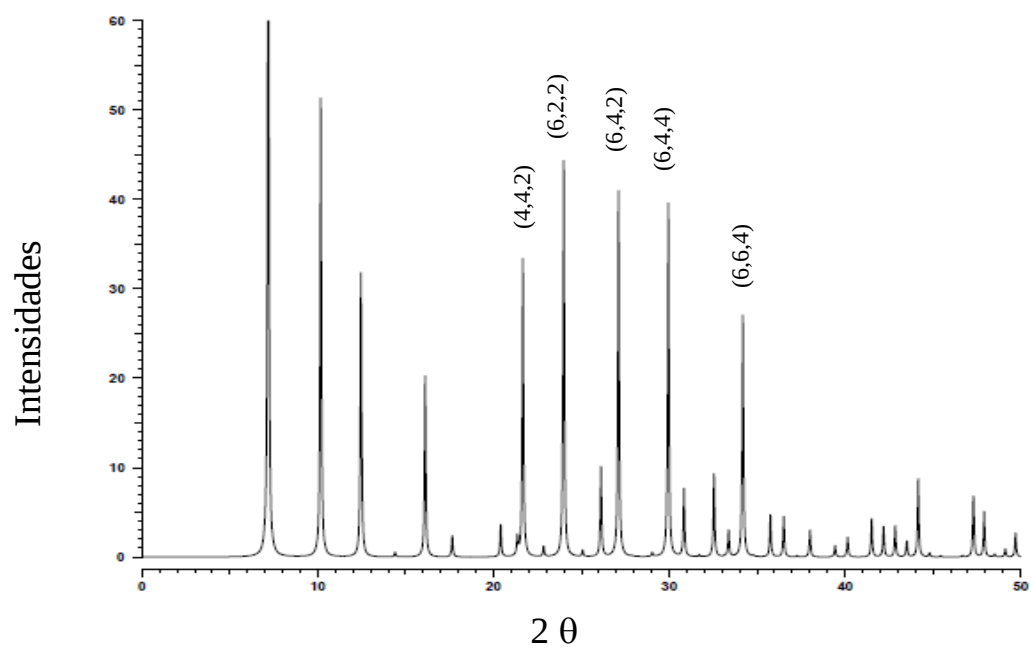


Figura N°9. Patrón de DRX de la zeolita LTA hidratada (Treacy y Higgins, 2001)

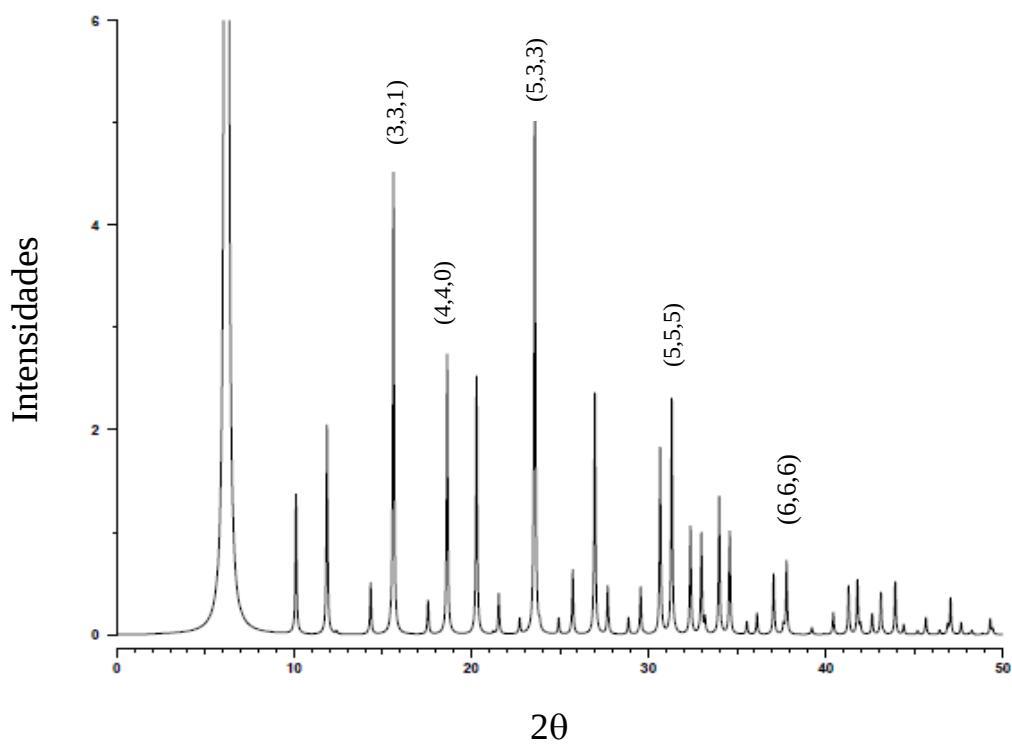


Figura N°10. Patrón de DRX de la zeolita FAU (Treacy y Higgins, 2001)

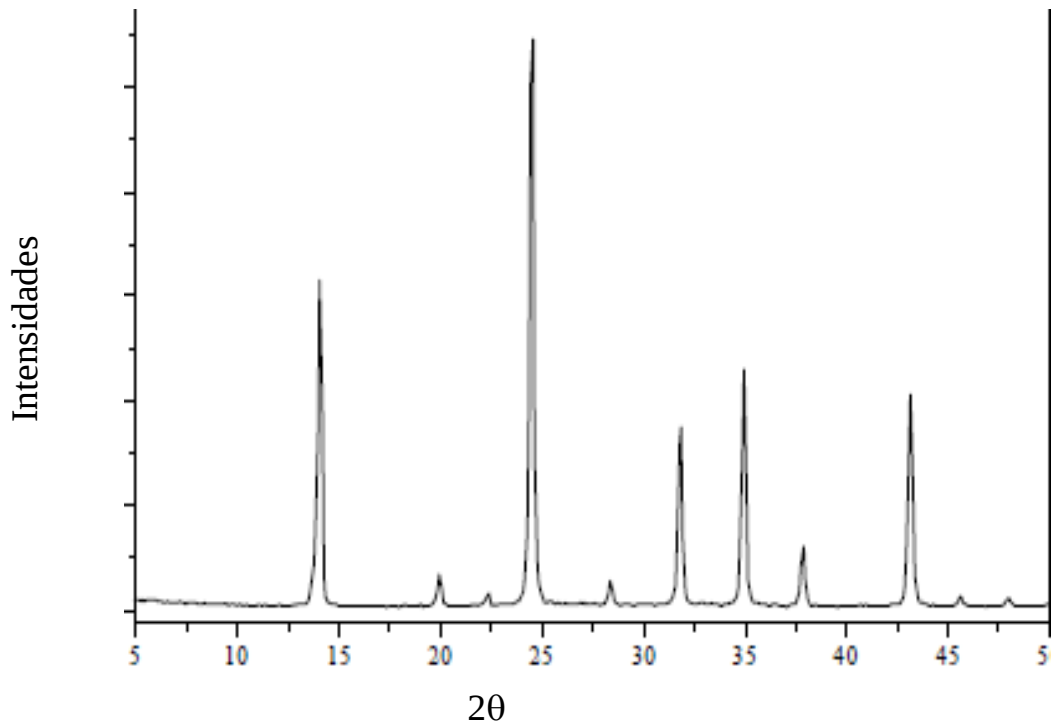


Figura N°11. Patrón de DRX de la zeolita HSOD (Gómez, 2001)

Particularmente, para las zeolitas tipo Faujasita, se ha correlacionado el parámetro de celda con la relación Si/Al estructural de la zeolita. Al respecto varios investigadores han reportado una relación lineal entre el contenido de átomos de aluminio en la estructura con el parámetro de celda, un ejemplo es la siguiente ecuación propuesta por Breck y Flannigen (Giannetto, 1990):

$$N_{Al} = 115,2 \times (a_o - 24,191) \quad (\text{Ecuación 4})$$

Dónde:

N_{Al} : Número de átomos de aluminio por celda unitaria.

Además,

$$N_{Al} + N_{Si} = 192 \quad (\text{Ecuación 5})$$

Entonces conociendo el valor del parámetro de celda y con las ecuaciones (4) y (5) se determina el valor de N_{Al} y N_{Si} y así, de esta manera se obtiene la relación Si/Al intrarreticular con la ecuación:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{N_{Si}}{N_{Al}} \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Los análisis de DRX fueron realizados en un difractómetro de rayos X marca Bruker AXS modelo D-8 ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Las muestras fueron analizadas de 5 a 60 °2θ a una velocidad de 2 °2θ/min.

III.4.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. La muestra sólida es barrida por un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie del objeto. Las muestras de zeolitas seleccionadas fueron preparadas con la aplicación de una cubierta fina de platino permitiendo una mejor conductividad del haz de electrones.

El analizador EDX acoplado es una herramienta fundamental para determinar la presencia de los elementos químicos en la muestra y su proporción aproximada en zonas micro y submicrométricas logrando un espectro característico de la composición de la muestra observada, pero no está diseñado para realizar análisis químicos cuantitativos de toda la muestra.

Se empleó el Microscopio de Barrido Hitachi, modelo S-4000, del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Escuela de Metalurgia, Facultad de Ingeniería UCV.

III.4.3. ADSORCIÓN DE AGUA

Para determinar la capacidad de adsorción de agua se utilizó el método empleado por San Cristóbal et al. (2010), que consiste en tomar 1 gramo de muestra (peso “a” en gramos), que será calentada en una muflla a 300 °C por 2 horas, luego se deja enfriar en un desecador y se pesa nuevamente (peso “b” en gramos). La pérdida de masa determina la capacidad de absorción de agua de la muestra original (Ca_o) y es calculada mediante la ecuación 6:

$$Ca_o = \frac{(a-b)}{b} \times 100\% \quad (\text{Ecuación 6})$$

Luego las muestras fueron sometidas a hidratación en una atmósfera a 35% de humedad relativa (obtenida en un recipiente que contiene una solución saturada de NaCl) por 24 horas. Después de este tiempo, las muestras son pesadas (peso “c” en gramos) y se determina la capacidad de adsorción de la muestra hidratada (Ca_h) calculada mediante la ecuación 7:

$$Ca_h = \frac{(c-b)}{b} \times 100\% \quad (\text{Ecuación 7})$$

Un cálculo modelo de este tipo se presenta en la sección anexos cálculo tipo 4.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la metodología expuesta con sus respectivos análisis.

IV.1 INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS QUE CARACTERIZAN LA PREPARACIÓN DE LA MEZCLA DE SÍNTESIS DE LA ZEOLITA TIPO A.

Además de la composición de la mezcla de síntesis, existen otras condiciones de preparación que pueden influir sobre el resultado de la misma. Entre estas condiciones se tiene el orden y la velocidad de incorporación de los reactivos y el tiempo de agitación de la mezcla reaccionante. Para estudiar estos efectos se realizaron las S1 a S4, bajo las condiciones indicadas en la Tabla N°4 de la sección de Metodología.

En las Figuras N° 5 a 8 se muestran los patrones de DRX de los sólidos obtenidos en las S1 a S4. En este primer bloque de síntesis se buscaba explorar condiciones a fin de obtener un proceso de preparación que se desarrollara en el menor tiempo posible y con la mayor factibilidad técnica y de operación de manera continua. En estas experiencias se mantuvo un rango de velocidad de agitación inicial entre 330-520 rpm y final entre 200-250 rpm en la preparación de la mezcla de síntesis.

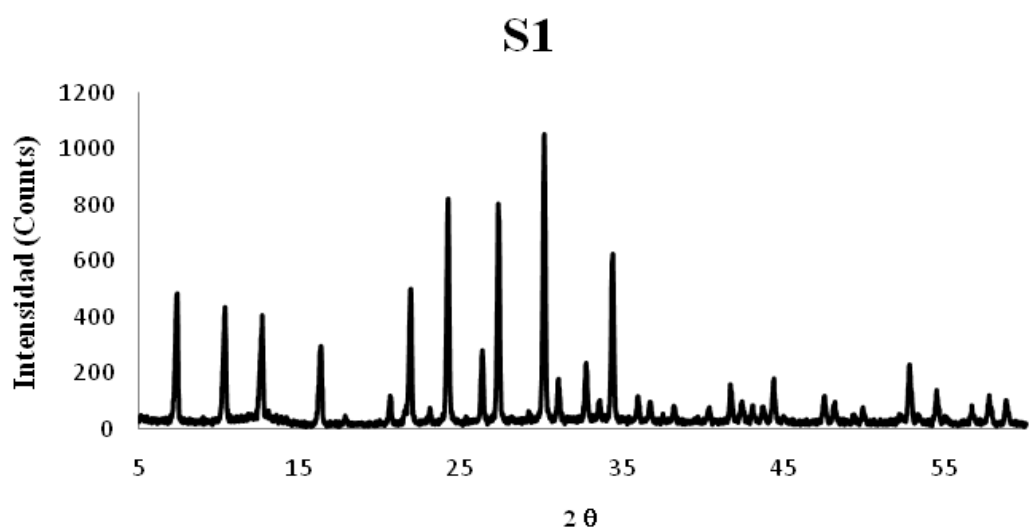


Figura N°12. Patrón de DRX del sólido obtenido en la S1. (Condiciones de síntesis indicadas en la tabla N° 4)

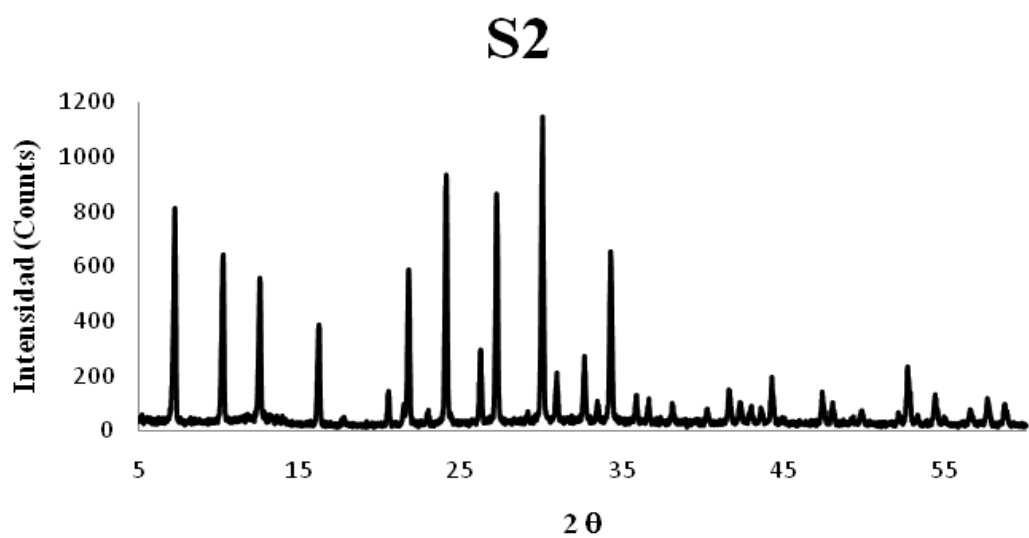


Figura N° 13. Patrón de DRX del sólido obtenido en la S2. (Condiciones de síntesis indicadas en la tabla N° 4)

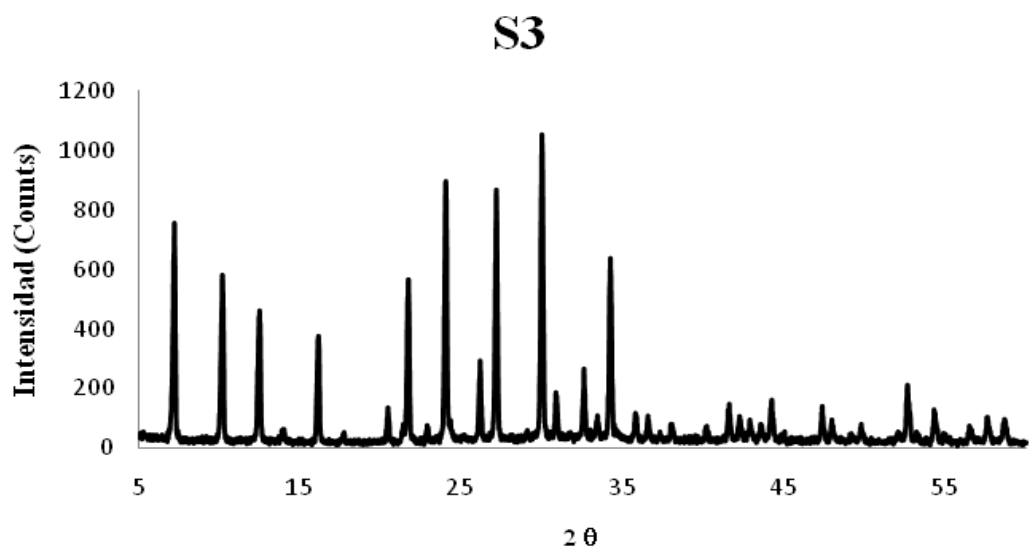


Figura N° 14. Patrón de DRX del sólido obtenido en la S3. (Condiciones de síntesis indicadas en la tabla N° 4)

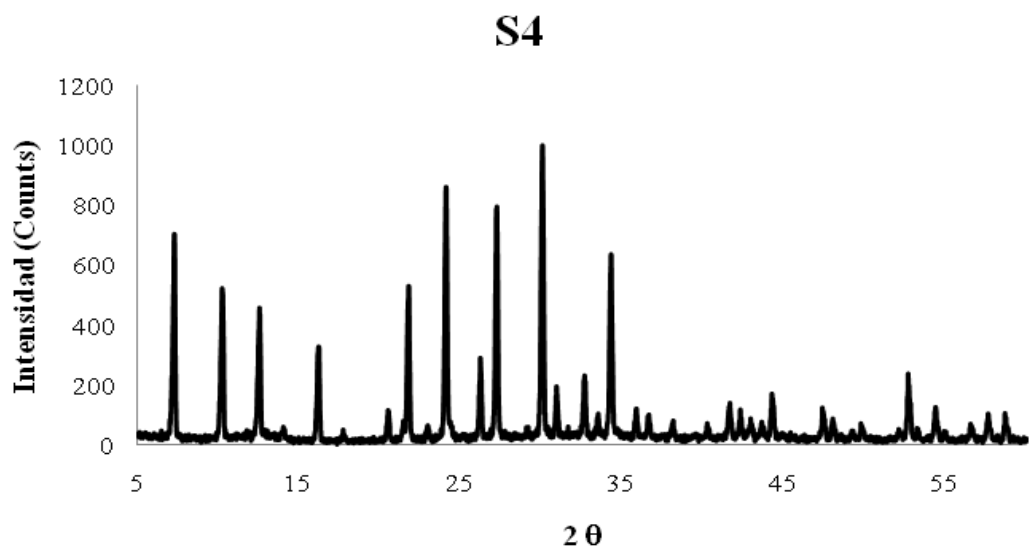


Figura N°15. Patrón de DRX del sólido obtenido en la S4. (Condiciones de síntesis indicadas en la tabla N° 4)

A partir de las Figuras N° 5 a 8 y comparándolas con la Figura N°6 donde se muestra el patrón de referencia de la zeolita tipo A, se puede determinar que cada fase cristalina obtenida de los sólidos sintetizados corresponden a la zeolita tipo A. En la tabla N° 10 se muestra el % de cristalinidad de las zeolitas obtenidas de S1 a S4. La muestra tomada

como 100% de cristalinidad corresponde al sólido de la síntesis 6 muestra 7 (S6M7), en la tabla también se presenta la capacidad de adsorción de agua, parámetro de celda (a_0) y el % de rendimiento del sólido de cada síntesis expresado como gramos de zeolita por 100 gramos de mezcla de síntesis de partida.

Tabla N° 10. Principales resultados de las síntesis S1, S2, S3 y S4.

Resultado Obtenido	S1	S2	S3	S4
Zeolita Obtenida	A	A	A	A
% Adsorción de agua (Ca_h)	20	20	21	21
(%) Cristalinidad del sólido (1)	87	97	93	89
$a_0 \pm 0,1$ (Å) (2)	24,5			
(%) Rendimiento en la síntesis	7,64	7,50	7,23	7,75
(1) Obtenida mediante ecuación 1. (2) Obtenida mediante ecuación 4				

A partir de los resultados de estas primeras cuatro síntesis, se desprenden las siguientes observaciones:

- Los patrones de DRX de los sólidos obtenidos en las síntesis (Figuras N°5 a 8) presentan líneas definidas y características de la zeolita A, sin líneas extrañas de otra fase cristalina, indicando que se obtuvo una zeolita A pura, y de alta cristalinidad comparada con la zeolita de referencia (Figura N° 2).
- En la S1 y S2 se estudió el efecto de la velocidad al incorporar la solución de aluminato de sodio al silicato de sodio, se observó que el cambio de velocidad no afecta la cantidad de agua que puede adsorber los sólidos, el tipo de zeolita formada ni el rendimiento. Es de hacer notar que al momento de realizar la experiencia S1 se pudo observar como al incorporar lentamente la solución de aluminato de sodio la mezcla de síntesis se gelifica siendo necesario aumentar la velocidad de agitación de la mezcla para lograr que esta sea homogénea.

Cuando se agregó rápidamente la solución de aluminato de sodio en S2 se logró una mezcla homogénea durante toda la preparación.

- El orden de incorporación de los reactivos fue estudiado mediante las síntesis S2 y S4. Los sólidos obtenidos en estas dos síntesis presentan características muy similares, tal y como se indica en la Tabla N° 10. El efecto más importante del agregado simultáneo de las soluciones de aluminato y silicato de sodio, está en reducir el tiempo de carga para la mezcla de síntesis. Este efecto se hace muy importante cuando se trata de grandes volúmenes de mezcla, tal como sería el caso para una preparación a escala comercial.
- El efecto del tiempo de agitación de la mezcla de síntesis fue estudiado en las síntesis S3 y S4. De nuevo, no se observó una diferencia importante en los resultados de ambas síntesis, en cuanto a propiedades de los sólidos y rendimiento. Sin embargo, la condición de menor tiempo de agitación de la mezcla contribuye a disminuir el tiempo total de preparación de la zeolita. Este factor también es de mucha importancia a nivel comercial.

A partir de los resultados de este primer bloque de síntesis, se puede decir que el orden y la velocidad de incorporación de los reactivos, así como el tiempo y la velocidad de agitación de la mezcla de síntesis no influyen apreciablemente en las propiedades de los sólidos, ya que todos resultaron zeolita tipo A pura de alta cristalinidad, con capacidad de adsorción de agua de 20 % e iguales valores del parámetro de celda. El rendimiento en sólido de todas las síntesis también fue muy similar, con un valor entre 7 y 8%. Este valor es bajo debido al alto contenido de agua de la mezcla de síntesis, cerca del 90% en peso. En cuanto a los requerimientos de agitación de la mezcla de síntesis, los resultados indican, que se requiere un tiempo y velocidad de agitación, bajo las cuales se logre una mezcla homogénea.

Las condiciones de la S3 fueron tomadas como referencia para realizar las siguientes experiencias, dado que implican menor tiempo de carga de los reactivos y menor tiempo de agitación de la mezcla de partida.

IV.2. EFECTO DEL TIEMPO EN EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN DE LA ZEOLITA A, REALIZADO BAJO AGITACIÓN

Después de fijar los parámetros de preparación de la síntesis de la zeolita tipo A, se procedió a estudiar el efecto del tiempo en la cristalización realizado bajo agitación. Un gran número de variables puede influir en la cristalización de las zeolitas, el tiempo empleado es el más obvio (debido a la naturaleza metaestable de zeolitas), sin embargo la agitación también puede tener importantes efectos (Casci, 2005), esta puede ser necesaria para mantener una buena transferencia de calor y masa y permitir un mejor control de la nucleación y crecimiento de varias fases de zeolita. (Bebon, 2002)

En la Figura N° 16 se muestran los patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis 5 (S5) a la que se le denominó “síntesis de control” debido a que esta se realizó para estudiar mejor el efecto de los parámetros de interés y comparar con las cinéticas que se realizaron en este Trabajo Especial de Grado. Uno de estos efectos es el estudiado en la síntesis 6 (S6), la cual se refiere al efecto de la agitación en el proceso de cristalización, en la figura N° 17 se muestran los patrones de DRX de los sólidos de dicha síntesis. Es de hacer notar que las muestras obtenidas de S5 (S5M1, S5M2, S5M3, S5M4 y S5M5) y S6 (S6M6, S6M7, S6M8, S6M9 y S6M10) fueron analizadas en un mismo equipo de Rayos X bajo iguales condiciones, a fin de poder comparar los valores de cristalinidad de las dos cinéticas.

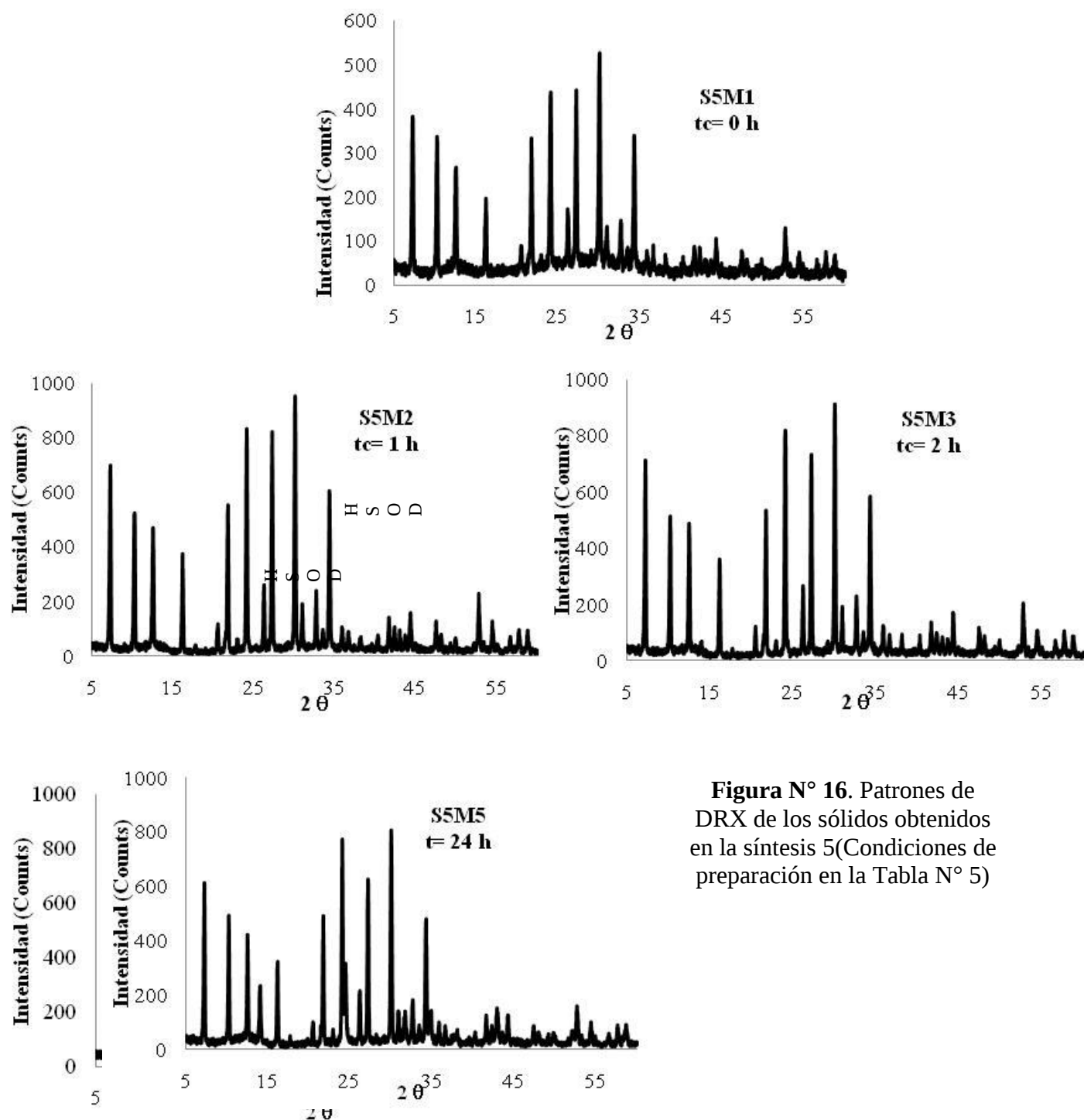


Figura N° 16. Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis 5(Condiciones de preparación en la Tabla N° 5)

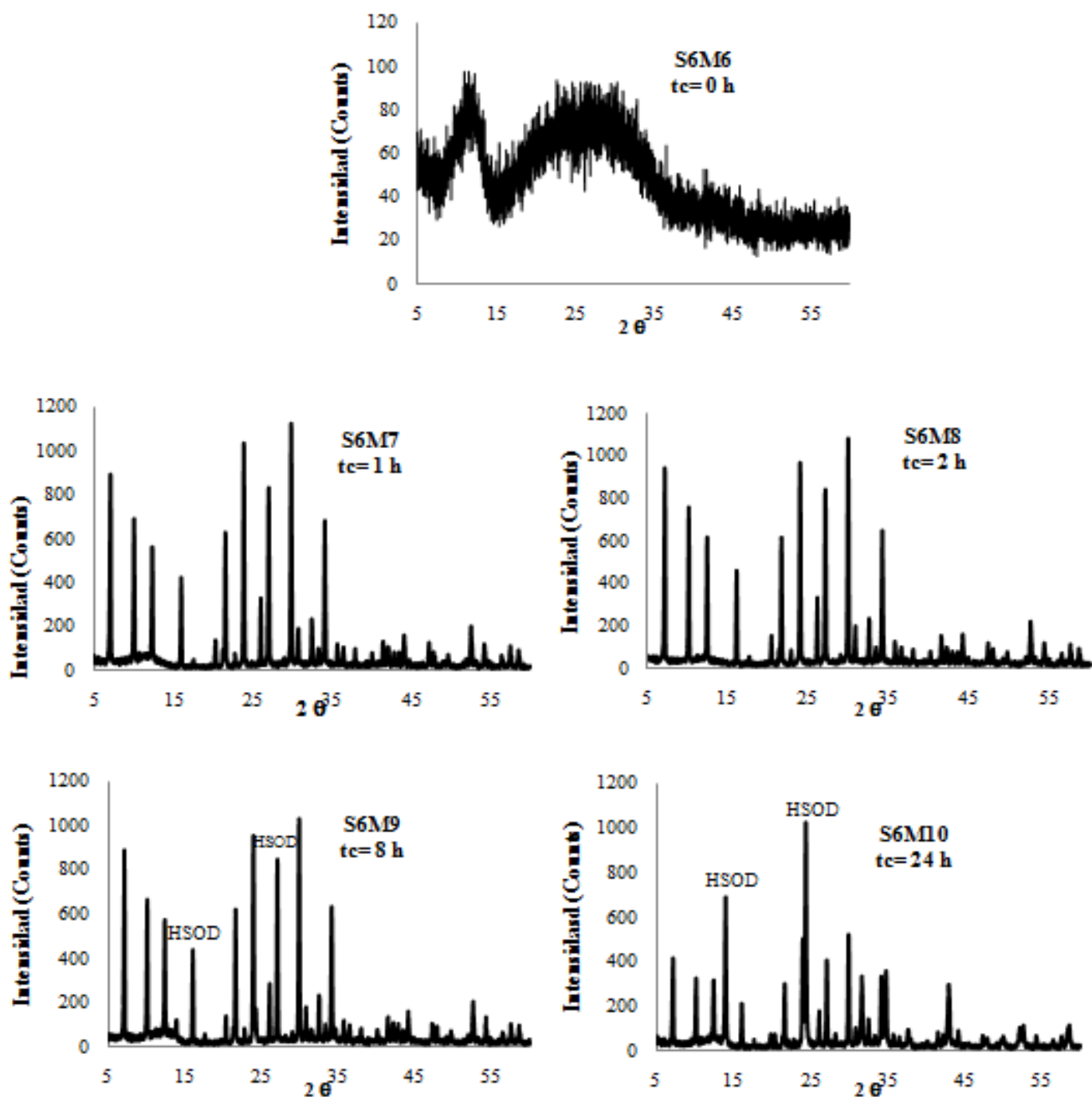


Figura N°17. Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis 6 (Condiciones de preparación en la Tabla N° 5)

En las tablas N° 11 y 12 se encuentran los % de cristalinidad, las capacidades de adsorción de agua y el % de rendimiento de cada sólido obtenido de las síntesis 5 y 6 respectivamente, así como el tiempo de cristalización de dichas síntesis.

Tabla N° 11. Características de los sólidos obtenidos en la S5.

Resultado Obtenido	S5M1	S5M2	S5M3	S5M4	S5M5
Tiempo de cristalización (h)	0	1	2	8	24
% Adsorción de agua (Ca_h)	13	19	21	20	16
% Cristalinidad del sólido	48	88	82	87	74

Tabla N° 12. Características en los sólidos obtenidos en la S6.

Resultado Obtenido	S6M6	S6M7	S6M8	S6M9	S6M10
Tiempo de cristalización (h)	0	1	2	8	24
% Adsorción de agua (Ca_h)	3	21	20	19	10
% Cristalinidad del sólido	0	100	96	95	64

De los resultados obtenidos se desprenden las siguientes observaciones:

- Al sumergir la mezcla de síntesis en el baño de glicerina (utilizado como medio de calentamiento), esta se encuentra aproximadamente a 25 °C. El tiempo de 0 h es considerado aquel, cuando la temperatura de cristalización alcanza los 80°C. La S5 logró alcanzar dicha temperatura luego de 1 h de haber sido sumergida la mezcla. Para la S6 se alcanza los 80°C en ½ h, debido a que la agitación induce una mejor transferencia de calor que cuando la cristalización se realiza estáticamente.
- Al observar las figuras N°13 y 14 se evidencia que, a pesar que las dos muestras se encuentran en t=0h el sólido obtenido al agitar la mezcla es amorfo (S6M6) y que cuando la cristalización es estática (S5M1) se obtiene zeolita A de baja

cristalinidad. Este resultado se explica ya que la muestra S5M1, tiene un tiempo total en el baño de 1 h donde la temperatura ha variado de 25°C a 80°C. Mientras que la muestra S6M6 ha permanecido ½ h con la misma variación de temperatura, resultando así un sólido amorfo con baja capacidad de adsorción de agua.

- Al transcurrir una hora de cristalización en la S6, se logró obtener un sólido (S6M7) con 100% de cristalinidad, mientras que la muestra S5M2 con igual tiempo de cristalización tiene menor la cristalinidad (88%) y una capacidad de adsorción de agua menor que S6M7. Este resultado indica un efecto favorable de la agitación en el proceso de cristalización de la zeolita A.
- En la S5, en condiciones estáticas, se observaron líneas de DRX características de HSOD en el sólido obtenido a 24 h de cristalización (S5M5). Mientras que en la síntesis con agitación, las líneas de DRX típicas de HSOD, fueron observadas en el patrón DRX del sólido obtenido a 8 h (S6M9). En ambas síntesis ocurre un cambio de fase en la cristalización, el cual se acelera con la agitación de la mezcla.
- En la síntesis con agitación el sólido con 24 h de cristalización (S6M10) presenta líneas de DRX típicas de HSOD de mayor intensidad en comparación con las líneas de DRX de la zeolita A (Figura N°2). Este comportamiento indica una redisolución de la zeolita A con formación de HSOD como la fase más estable.

Una comparación general de los sólidos derivados de las S5 y S6 se muestra en las Figuras N° 18 y 19. Para las dos síntesis en una hora de cristalización, se alcanzan los valores máximos en cuanto a cristalinidad y adsorción de agua, sin embargo a medida que transcurre el tiempo de cristalización, la cristalinidad y la cantidad de agua que puede adsorber el sólido empiezan a disminuir debido a la formación de la fase HSOD. Esta disminución es más acentuada en la síntesis con agitación por la mayor velocidad de cristalización.

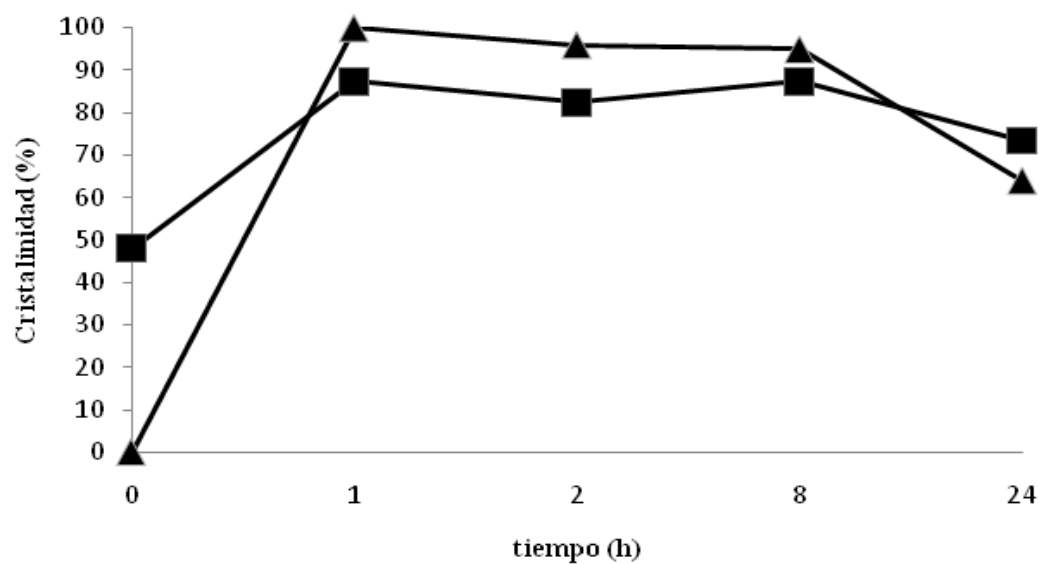


Figura N° 18. Variación del % de cristalinidad con el tiempo de cristalización. Síntesis 5 (■) y síntesis 6 (▲). Condiciones de preparación indicadas en la Tabla N° 5.

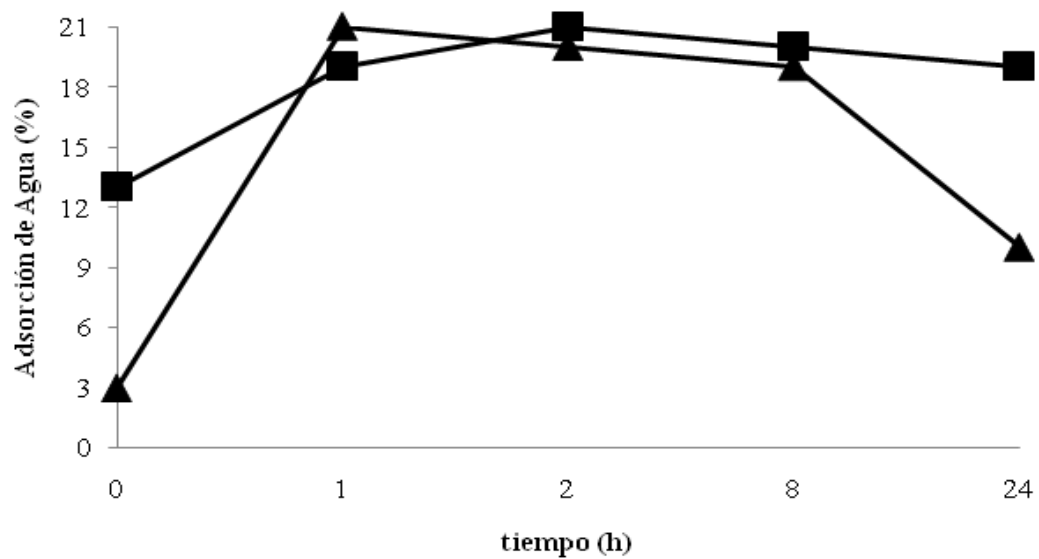


Figura N° 19. Variación del % de adsorción de agua con el tiempo de cristalización. Síntesis 5 (■) y síntesis 6 (▲). Condiciones de preparación indicadas en la Tabla N° 5

IV.3. ESTUDIO SOBRE EL USO DEL LICOR MADRE EXCEDENTE EN LA SÍNTESIS DE LA ZEOLITA A, COMO SOLUCIÓN ALCALINA DE RECICLO EN LA SÍNTESIS

La composición de la mezcla de síntesis para la zeolita A (sección III.2.), puede ser escrita en la forma $2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:6\text{Na}_2\text{O}:240\text{H}_2\text{O}$. El contenido de H_2O en esta mezcla es 88% en peso, generando así una cantidad importante de solución acuosa después de la filtración de la zeolita, denominada “licor madre”. La relación Si/Al de la mezcla de partida es igual a la de la zeolita A (Si/Al=1), por lo cual se puede asumir que todo el SiO_2 y Al_2O_3 inicial estará en la zeolita precipitada. Para garantizar la neutralidad de la estructura, la relación Na/Al debe ser igual a 1, obteniendo entonces la zeolita A en su forma sódica, y una solución acuosa muy alcalina ya que la relación Na/Al inicial es igual a 6. En base al planteamiento anterior, surge como alternativa el uso del licor madre como solución alcalina para la preparación de la solución de aluminato de sodio, con el consiguiente ahorro en el consumo de H_2O y NaOH, reponiendo solo la cantidad necesaria para restituir la composición de la mezcla de síntesis inicial.

Para realizar el estudio sobre el reciclaje del licor madre, se realizaron las experiencias S7 (síntesis de partida), S8 (primer reciclaje), S9 (segundo reciclaje) y S10 (tercer reciclaje), según lo indicado en la sección III.3.4. A continuación se presentan los patrones de DRX (Figura N° 13 a 16) obtenidos para dichas síntesis respectivamente, así como la tabla N° 13, la cual resume los resultados en cuanto a %rendimiento, %cristalinidad y capacidad de adsorción de agua de las síntesis mencionadas anteriormente.

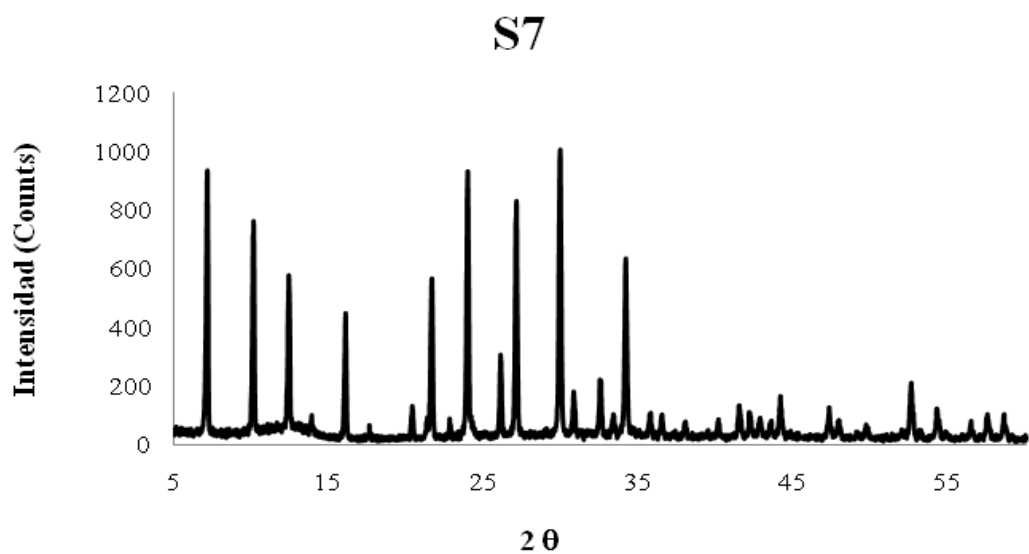


Figura N°20. Patrón de DRX del sólido obtenido en la síntesis 7 (condiciones de preparación en la Tabla N° 6)

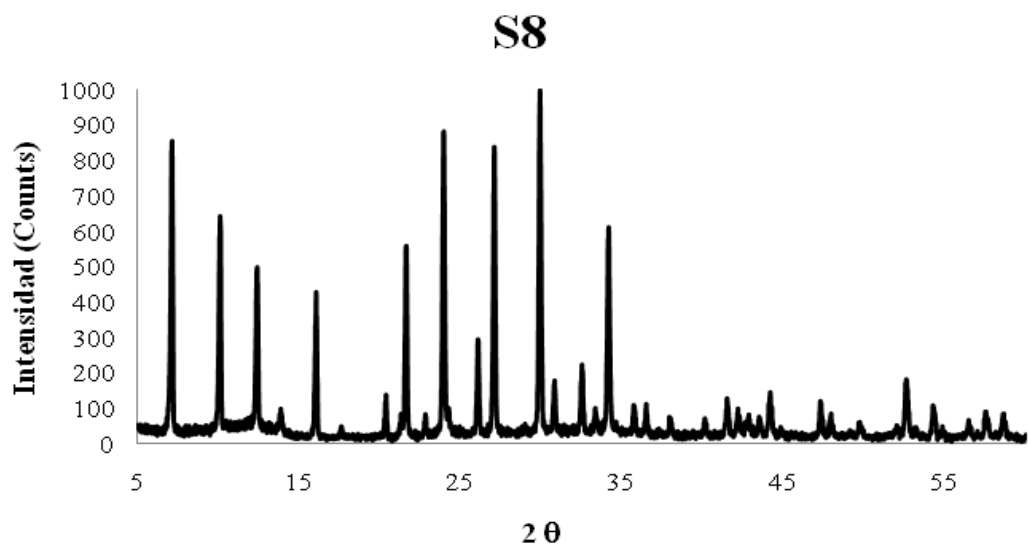


Figura N°21. Patrón de DRX del sólido obtenido en la síntesis 8 (condiciones de preparación en la Tabla N° 6)

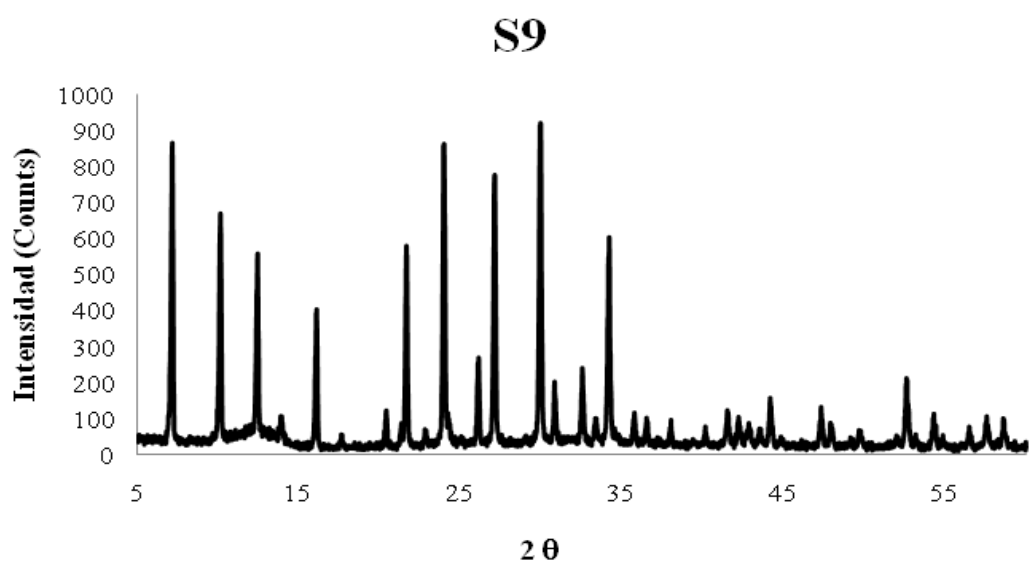


Figura N°22. Patrón de DRX del sólido obtenido en la síntesis 9 (condiciones de preparación en la Tabla N° 6)

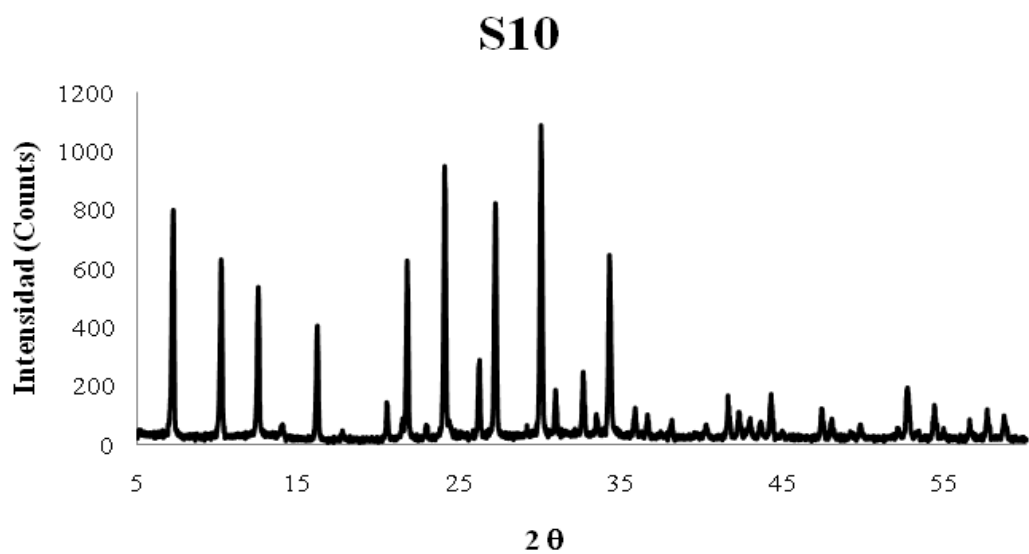


Figura N° 23. Patrón de DRX del sólido obtenido en la síntesis 10 (condiciones de preparación en la Tabla N° 6)

Tabla N° 13.Propiedades de los sólidos y rendimientos de S7, S8, S9 y S10.

Resultados Obtenidos	S7	S8	S9	S10
% Adsorción de agua (Ca_h)	21	20	19	18
% Cristalinidad del sólido	91	90	87	96
$a_0 \pm 0,1$ (Å)	24,6			
% Rendimiento en la síntesis	8,65	7,05	6,82	6,37

A partir de estos resultados se obtuvieron las siguientes observaciones:

- Los sólidos de S7, S8, S9 y S10 resultaron ser zeolitas tipos A de alta pureza y cristalinidad con un parámetro de celda de 24,6Å.
- Para la disolución del óxido de aluminio en el licor madre se debió agregar una cantidad adicional de soda cáustica, además de cierta cantidad de agua para alcanzar la composición inicial. La cantidad adicional de NaOH fue determinada mediante el uso de la técnica de titulación ácido-base expuesto en la sección III.3.4.1. Se observó que cada vez se requirió una cantidad mayor de soda cáustica en el licor madre para preparar posteriormente la solución de aluminato de sodio, requiriendo mayor tiempo en la estufa a 100°C para lograr disolver la alúmina, tal como se puede observar en la Tabla N° 6 de la sección III.3.4. Es posible que la mayor dificultad en la disolución de la alúmina, sea debido a un incremento en la concentración de SiO₂ en la solución producido por la disolución de la zeolita.
- Los porcentajes de adsorción están alrededor del 20%, sin embargo se observa que a medida que se reutiliza el licor madre la cantidad de agua que puede adsorber el sólido disminuye ligeramente así como el rendimiento del sólido en la síntesis.

En resumen, las experiencias de síntesis S7, S8, S9 y S10, demuestran que es posible el aprovechamiento del licor madre para la síntesis de zeolita A, disminuyendo el consumo de NaOH y H₂O. El principal inconveniente encontrado fue el notable aumento del tiempo de disolución de la alúmina. Por limitaciones experimentales esta disolución se realizó a 100°C, el uso de una mayor temperatura y presión puede aumentar la solubilidad y reducir el tiempo de disolución

IV.4. EFECTO DE SIEMBRA EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITA A, BAJO LAS MEJORES CONDICIONES DE PREPARACIÓN

El efecto de la siembra de cristales de zeolitas sintetizadas previamente en la mezcla reaccionante se ha estudiado como alternativa para acelerar el proceso de la cristalización de zeolitas, induciendo el crecimiento de los cristales sobre las semillas agregadas. La síntesis 11 fue realizada con el fin de estudiar este efecto en la síntesis de zeolita A; este estudio se realizó tomando 5 muestras en un tiempo de 0 y 24h, tal y como se indica en la Tabla N° 7 de la sección III. En la Figura N° 17 se muestra los patrones DRX de los sólidos obtenidos en la S11, además en la Tabla N°14 se presenta el % de cristalinidad y la capacidad de adsorción de aguapara los sólidos obtenidos en esta síntesis.

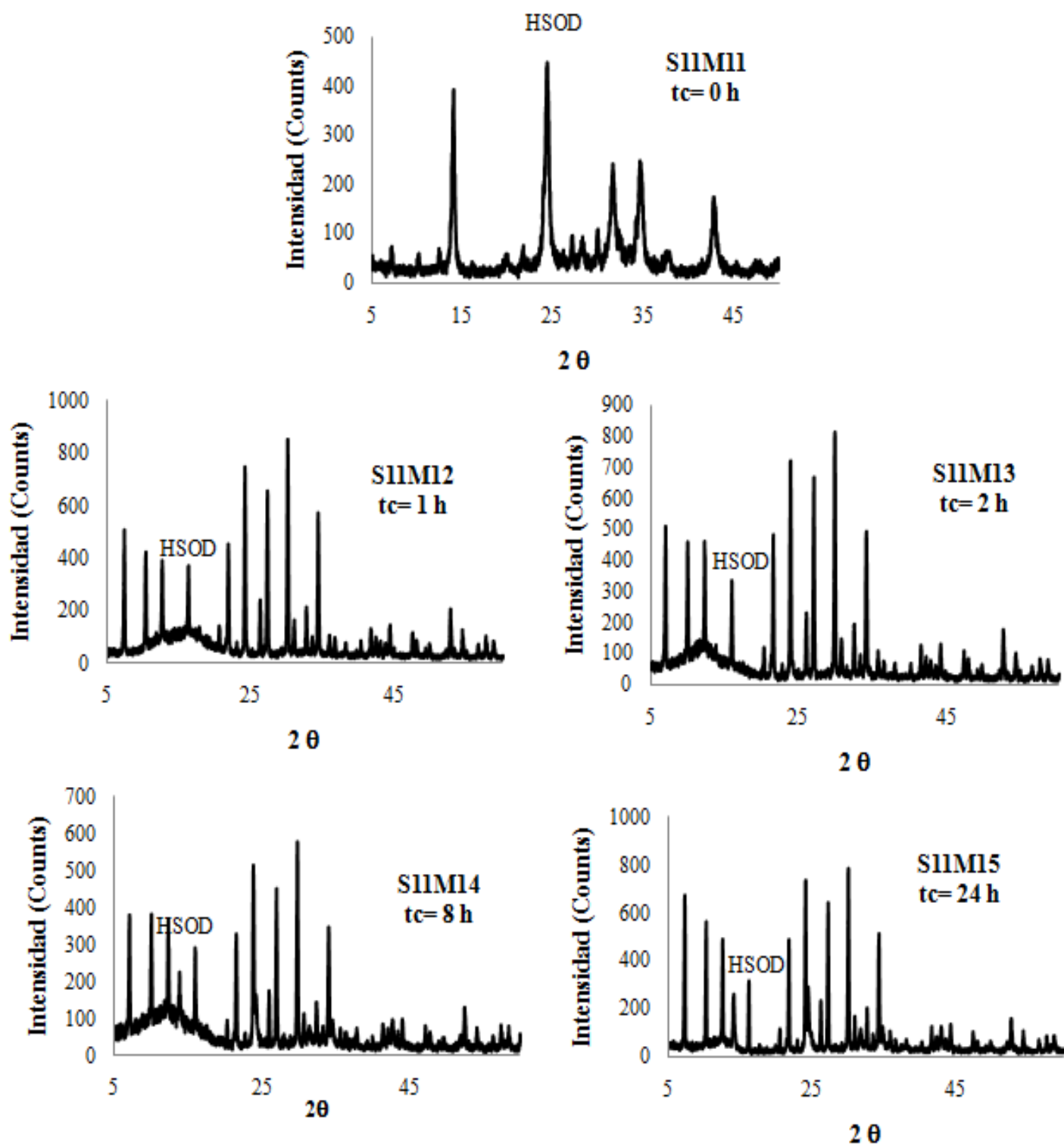


Figura N°24. Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis 11

(Condiciones de preparación en la Tabla N° 7)

Tabla N° 14. Características de los sólidos obtenidos en la síntesis 11 (S11) a diferentes tiempos de cristalización.

Resultado Obtenido	S11M11	S11M12	S11M13	S11M14	S11M15
Tiempo de cristalización (h)	0	1	2	8	24
% Adsorción de agua (Ca_h)	15	20	20	18	15
% Cristalinidad del sólido	28	76	73	52	73

A partir de los resultados de esta síntesis, se desprenden las siguientes observaciones:

- Al observar la Figura N° 16 y 24, se puede ver que en un tiempo igual a 0 h (alcanzado los 80° C en la cristalización) el sembrado en la S11M11 induce la formación de una fase no deseada, tal como es el caso de HSOD. Este resultado se explica debido a que la siembra de cristales de zeolita A a la proporción trabajada fomenta una formación de fase metaestable inicial dada por la HSOD, resultando además una capacidad de adsorción del 15 % debido a los sólidos de zeolita LTA presente en la muestra.
- A 1 h de cristalización (S11M12) las líneas de HSOD bajan de intensidad y se obtiene además el patrón de DRX típico de zeolita A, con un ensanchamiento de la línea base que indica presencia de material amorfo, cuando se realiza la síntesis sin sembrado (S5M2) esta presenta mejor cristalinidad (88%), pero aun así ambas tienen una buena capacidad de adsorción de agua.
- Al transcurrir el tiempo de cristalización (2 h) la muestra S11M13 mantiene el patrón de DRX típico de la zeolita LTA y su capacidad de adsorción de agua, sin embargo disminuye aún más su % de cristalinidad (73%) por la presencia de más intensidad de una fase no deseada.

- A 8 h de cristalización en la muestra de la S11M14 reaparecen las intensidades iniciales de las líneas de DRX típicas de HSOD por lo que su cristalinidad disminuye al 52%, además de su capacidad de adsorción de agua, esto es causado por un estado que puede definirse cíclico de redisolución de los reactivos que consiste en que los núcleos de cristales formados se disuelven en la solución y al variar su composición conlleva a la aparición de otras fases durante la cristalización.
- En la S11M15 el material amorfo que se encontraba a lo largo de la síntesis desaparece por completo y esto causa un aumento en la cristalinidad de la zeolita, sin embargo disminuye la capacidad de adsorción de agua por la presencia de zeolita tipo HSOD.

En general la cristalinidad de los sólidos que se obtienen se ven afectadas por el sembrado resultando menor que las muestras de síntesis de control (S5), sin embargo dicho efecto no afecta la capacidad de adsorción de agua en la mayoría de las muestras de la síntesis S11, como se puede apreciar en la Tabla N° 14. Por lo que a pesar de obtenerse sólidos heterogéneos en las síntesis, no se ve afectado su propiedad como adsorbente.

La siembra no logro el efecto deseado, en función de encaminar la formación de una fase pura de zeolita A además de acelerar el crecimiento de cristales; no obstante, es de hacer notar que se puede obtener a partir de una fase metaestable de hidroxisodalita la transformación a una fase de zeolita A, lo cual es interesante para posteriores estudios.

Una comparación general de los sólidos obtenidos de las S5 y S11 se muestra en la Figura N° 25. Para las dos síntesis en una hora de cristalización, se alcanzan los valores máximos en cuanto a cristalinidad, sin embargo a medida que transcurre el tiempo de cristalización, la cristalinidad del sólido empieza a disminuir. En el caso de la S11, su disminución es más acentuada gracias a la reaparición de la fase HSOD y presencia de sólidos amorfos después de 1 hora de cristalización.

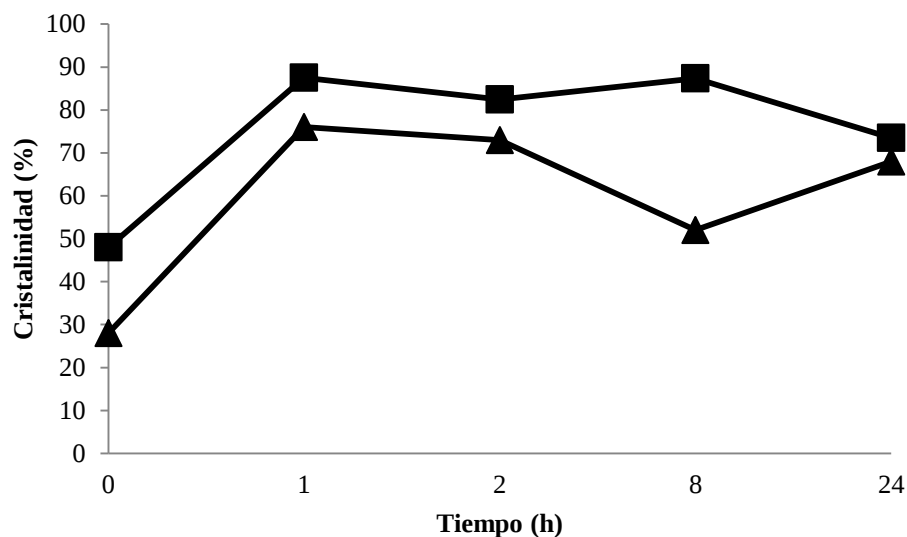


Figura N° 25. Variación del % de cristalinidad con el tiempo de cristalización para la síntesis 11 (▲).y la síntesis 5 (■).

IV.5. SÍNTESIS DE ZEOLITA HIDROXISODOLITA Y FAUJASITA.

Se realizaron las experiencias de síntesis de zeolitas S12, S13M16 y S13M17, tal y como se indica en la tabla N° 8 de la sección III, donde se utilizaron las condiciones de preparación de la S3 para la zeolita A. La composición de la mezcla de síntesis y el tiempo de cristalización fue tomada de resultados obtenidos en trabajos anteriores. En el caso de HSOD se evaluó un tiempo adicional de 4 h para observar la evolución de la síntesis, ya que el reportado es de 24 h.

En las Figura N° 26 y 27 se presenta el patrón de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis 12 y S13 respectivamente.

S12

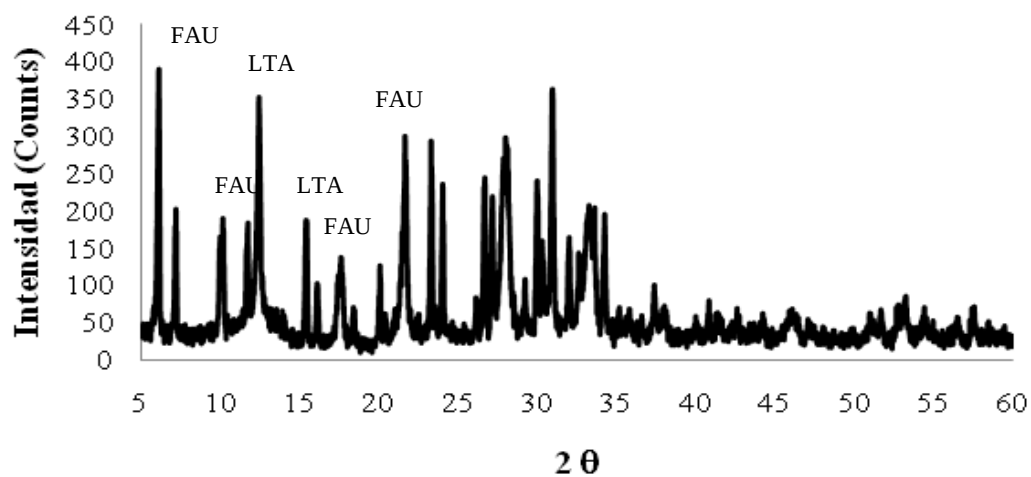


Figura N°26. Patrón de DRX del sólido obtenido en la síntesis 12 (condiciones de preparación en la Tabla N° 8)

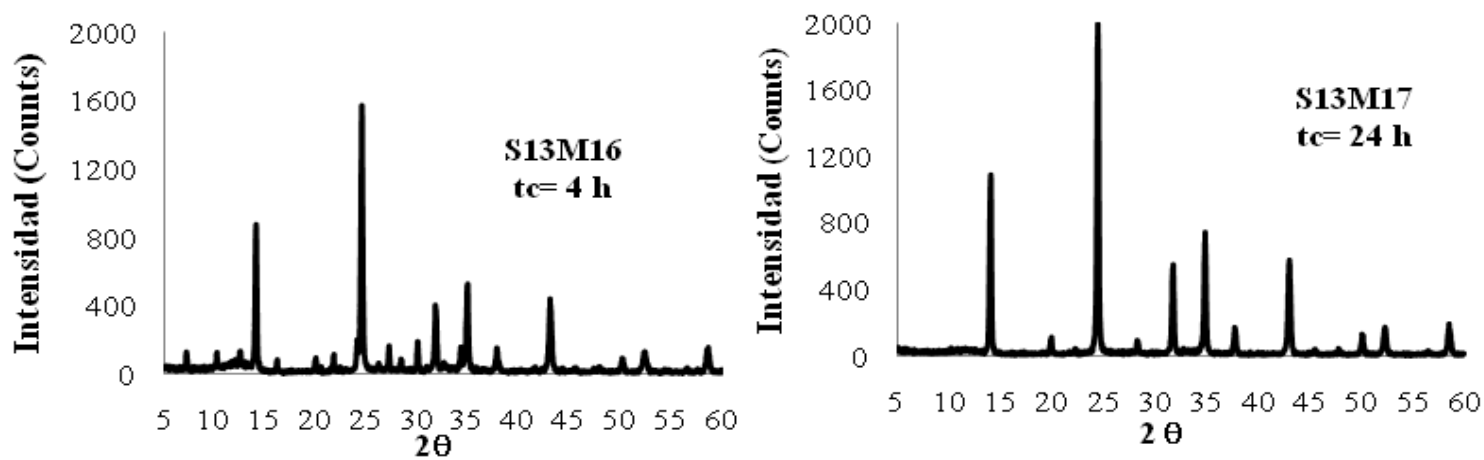


Figura N°27. Patrón de DRX del sólido obtenido en la síntesis 13 (condiciones de preparación en la Tabla N° 8)

Tabla N° 15. Características obtenidas de la S12 y S13

Resultado Obtenido	S12	S13M16	S13M17
Tiempo de cristalización (h)	4	4	24
% Adsorción de agua (Ca_h)	14	5	7
(%) Rendimiento en la síntesis	9,73	12,14	

De los resultados obtenidos se desprenden las siguientes observaciones:

- La agitación aplicada en la cristalización de la S12 con el objetivo de acelerar el proceso de la nucleación de la faujasita, no arrojó el resultado esperado debido a que presentan formaciones paralelas de cristales de zeolitas tipo A. Esto es debido a que la agitación acelera el proceso de cristalización de la fase más estable y fomenta la formación de cristales de zeolitas de otro tipo.
- La síntesis 13 produjo HSOD tal como se esperaba.
- En las dos muestras de esta síntesis la capacidad de adsorción de agua aumenta a medida que transcurre el tiempo de cristalización.
- El mayor rendimiento en la síntesis 12 y 13 se puede explicar por el menor contenido de agua de las dos mezclas de síntesis.

Para las muestras de 4 h y 24 h de cristalización (S13M16 y S13M17), la capacidad de adsorción de agua de los sólidos obtenidos son de 5% y 7% respectivamente; estas capacidades bajas de retención de agua es debido posiblemente por la naturaleza de la estructura de la HSOD, con un menor volumen poroso. En base a la capacidad de adsorción de la hidroxisodalita puede ser un sólido útil como tamiz molecular para deshidratar gas natural con muy bajos contenidos de agua. La adsorción de agua obtenida en la síntesis 12 fue de 14 %, debido a que presenta fases compartidas de zeolita A y FAU y probablemente material amorfo, que disminuye la capacidad de

adsorción de agua real de la faujasita en su fase pura que está por encima de 20 % como revela estudios realizados anteriormente (Yáñez, 2012).

El resultado de la síntesis 12 indica que las condiciones de preparación favorables para la zeolita A no son aplicables para la síntesis de Faujasita. Se recomienda para posteriores trabajos de investigación no utilizar agitación para observar si se obtiene una fase pura de faujasita y con recipientes para la síntesis originales para evitar posible sembrado en la síntesis que afecte la cristalización.

IV.6. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA TIPO A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

La síntesis de la zeolita A fue realizada usando las condiciones de preparación de la síntesis 3, y sometiendo la mezcla de síntesis a calentamiento con el recipiente destapado, estando así bajo presión atmosférica y no presión autógena como en el resto de las síntesis, esta experiencia se realizó con el fin de estudiar si es posible obtener zeolita A con un reactor abierto al ambiente.

En la Figura N° 28 se muestra el patrón de DRX de la S14 y en la Tabla N° 16 se indican los resultados de los sólidos obtenidos en dicha síntesis.

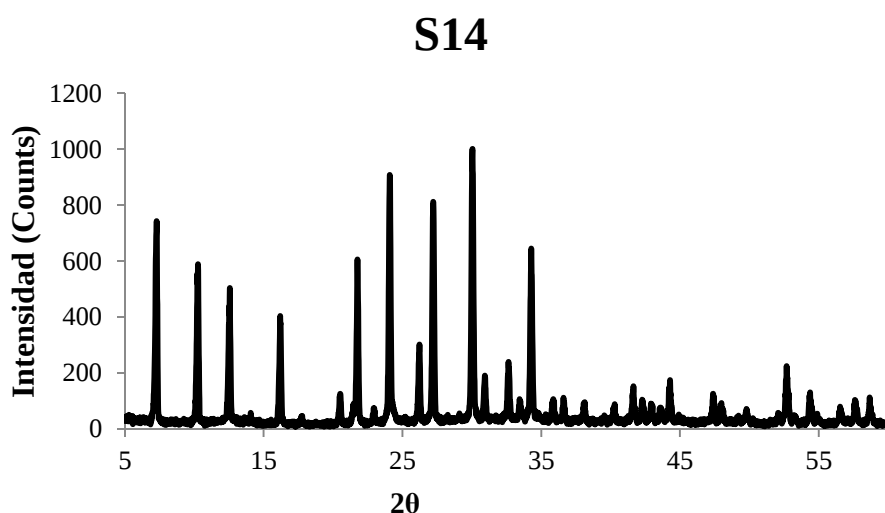


Figura N° 28. Patrón DRX resultante de la síntesis S14 a un tiempo igual a 4 horas.

Tabla N° 16. Características obtenidas de la síntesis 14 (S14).

Resultado Obtenido	S12
Tiempo de cristalización (h)	4
% Adsorción de agua (Ca_h)	20
(%) Rendimiento en la síntesis	7,07

A partir de estos resultados se obtuvieron las siguientes observaciones:

- Se obtuvo el patrón de DRX característico de zeolita tipo A, obteniendo una cristalinidad del 92% con respecto a la zeolita tomada como patrón. Aunque la pérdida de agua por vaporización fue alrededor del 30 % de la mezcla original de síntesis, no se obtuvo fases no deseadas de otros tipos de zeolitas, indicando que se puede sintetizar zeolita tipo A, a una temperatura menor de 80 °C, y de esta manera se reduciría los costos energéticos para una posible producción comercial, al mismo tiempo que una disminución en el costo de los equipos.
- La capacidad de adsorción para la S14 fue del 20% por lo tanto, las síntesis se pueden realizar a presiones atmosféricas sin que esto afecte la propiedad adsorbente de la zeolita A.
- El rendimiento en sólido de la síntesis 10 también fue muy similar a las síntesis anteriores (S1, S2, S3 y S4), con un valor 7 %. Este valor es bajo debido al alto contenido de agua de la mezcla de síntesis inicial, cerca del 90% en peso.

IV.7. REPRODUCIBILIDAD DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO A

Las síntesis S3, S5M3 y S7, permiten observar la reproducibilidad de la síntesis de zeolita A, ya que fueron realizadas bajo iguales condiciones. Los patrones de DRX de los sólidos resultantes mostrados en la Figura N° 29, son completamente similares, así como las propiedades de los sólidos (Tabla N° 17), indicando así la reproducibilidad de la síntesis.

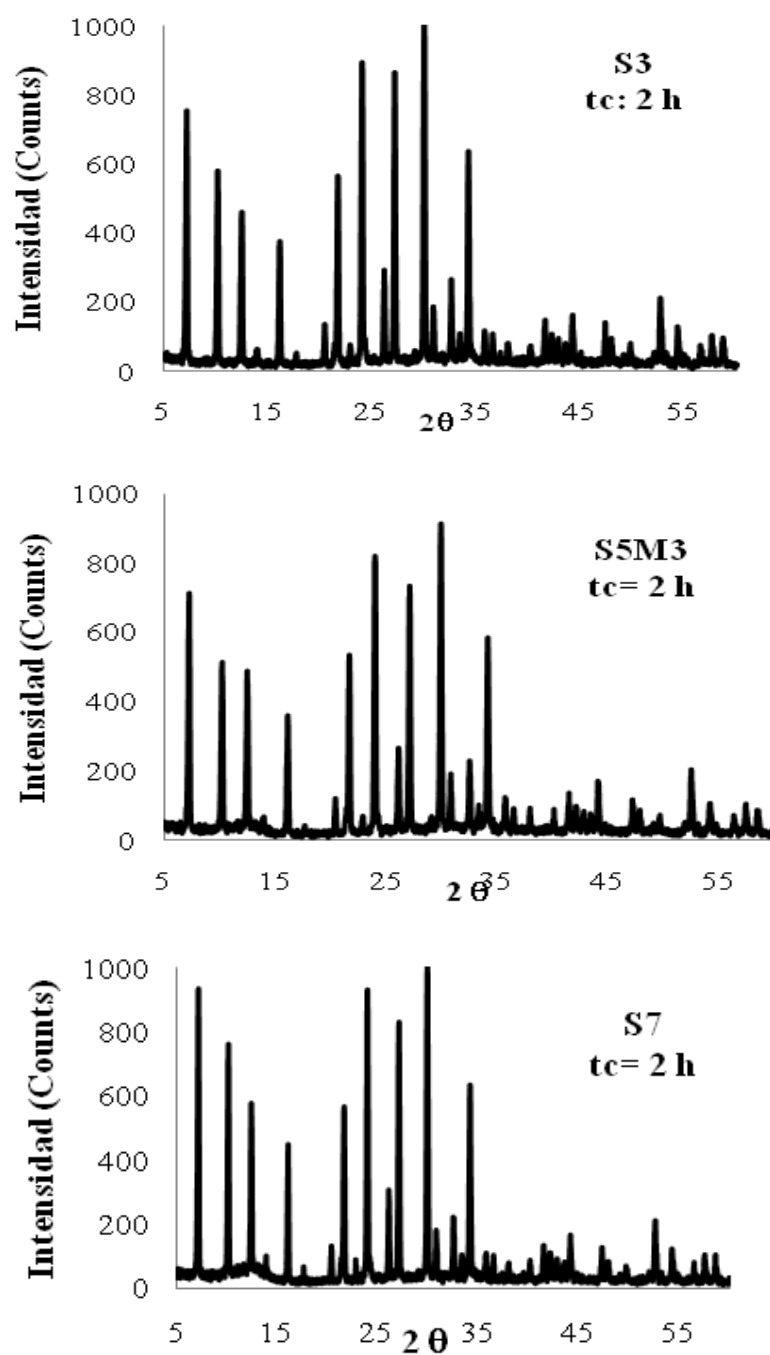


Figura N° 29. Patrones de DRX de los sólidos preparados en las síntesis S3, S5M3 y S7.

Tabla N° 17. Principales características de los sólidos obtenidos en S3, S5M3 y S7

Resultados Obtenidos	S3	S5M3	S7
% Adsorción de agua (Ca_h)	21	21	21
% Cristalinidad del sólido	93	82	91

IV.8. CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las zeolitas de las S1, S3 y S4 fueron analizadas por MEB, para observar el efecto de las variables de síntesis sobre la morfología y tamaño de los cristales. En las Figuras N° 27 a 29, se presentan las micrografías de los tres sólidos. Para todas las zeolitas la relación Si/Al determinada por EDX fue igual a 1.

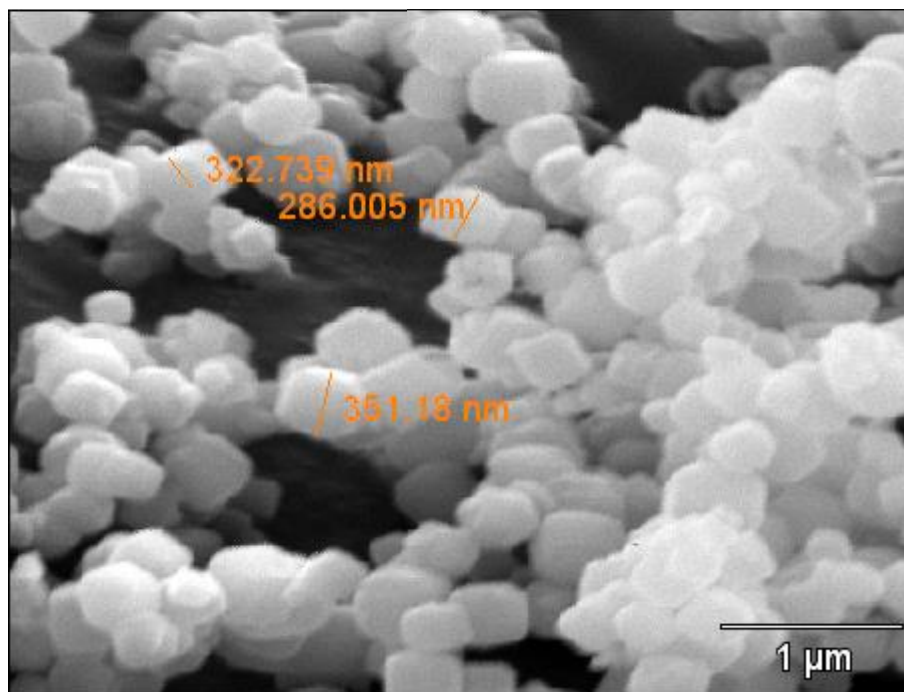


Figura N°30. Micrografía de los sólidos obtenidos de S1

Figura N°31.Micrografía de los sólidos obtenidos de S3

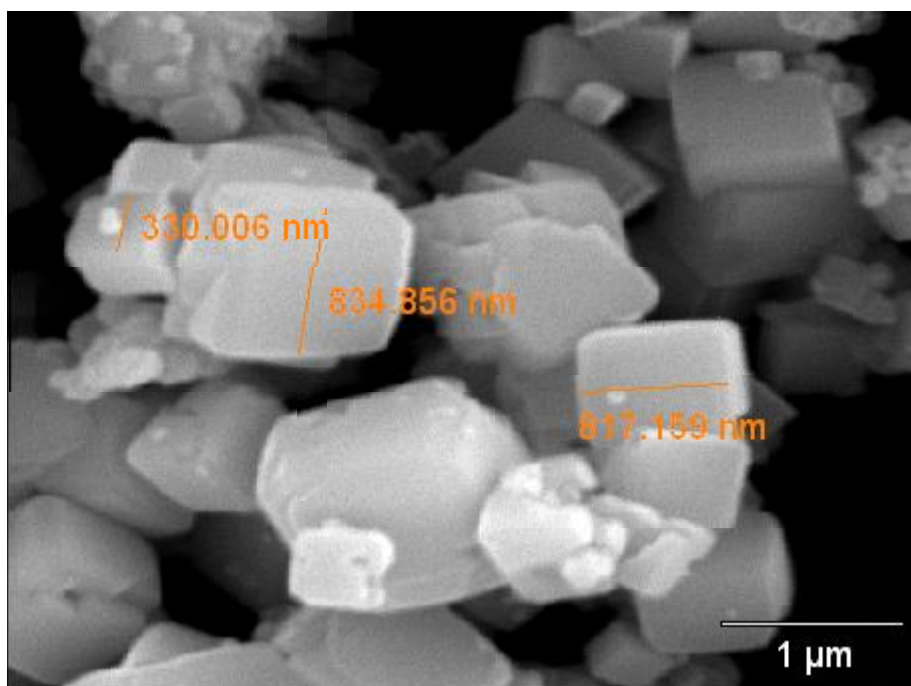
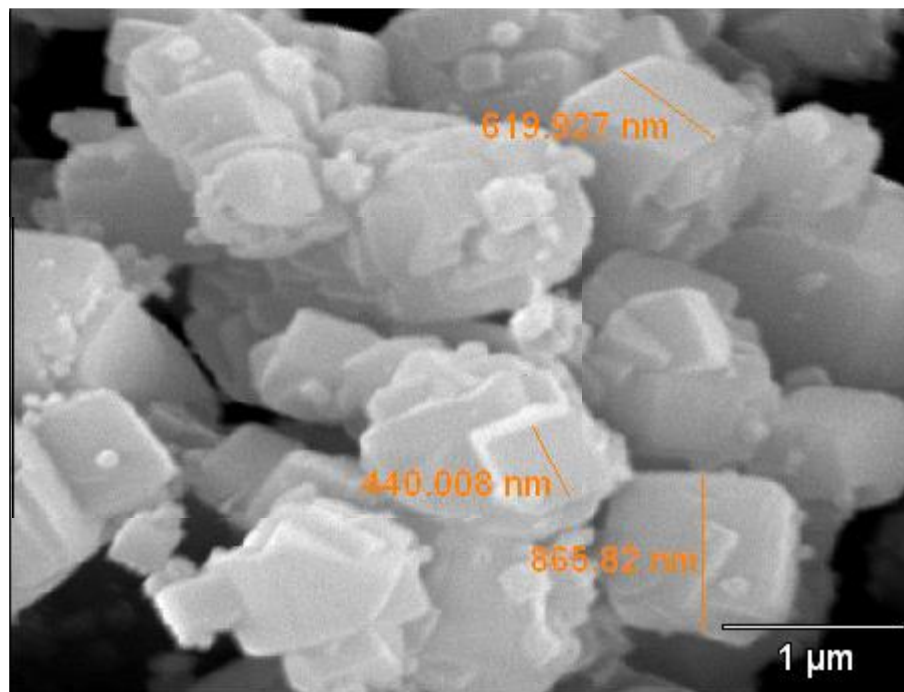


Figura N°32.Micrografía de los sólidos obtenidos de S4

A partir de estas micrografías se desprenden las siguientes observaciones:

- Confirma que se trata de zeolitas tipo Ay que los cristales obtenidos presentan forma cúbica, propia de este tipo de zeolita.
- Se puede observar que el orden de incorporación influye en el tamaño de los cristales, cuando el agregado se realiza simultáneamente se puede obtener zeolitas con un tamaño aproximado de 300 -800 nm (Figura N° 31 y 32), pero al agregar la solución de aluminato de sodio al silicato de sodio se obtienen cristales más uniformes con un tamaño aproximado de 300 nm. (Figura N° 30)
- El tiempo de agitación en la preparación de la mezcla de síntesis no influye en el tamaño y forma de los cristales.

Las zeolitas de la síntesis de control (S5) obtenida a 2 h de cristalización (S5M3) y la zeolita obtenida a 2 h de cristalización en la S6 (S6M7), fueron también analizadas por MEB, obteniendo las micrografías de la Figura N°33.

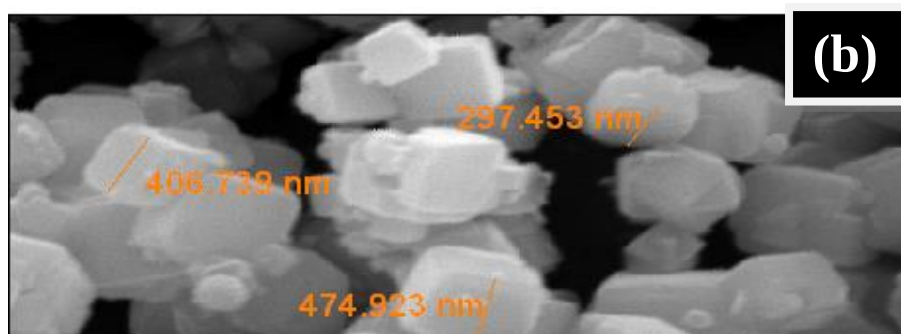
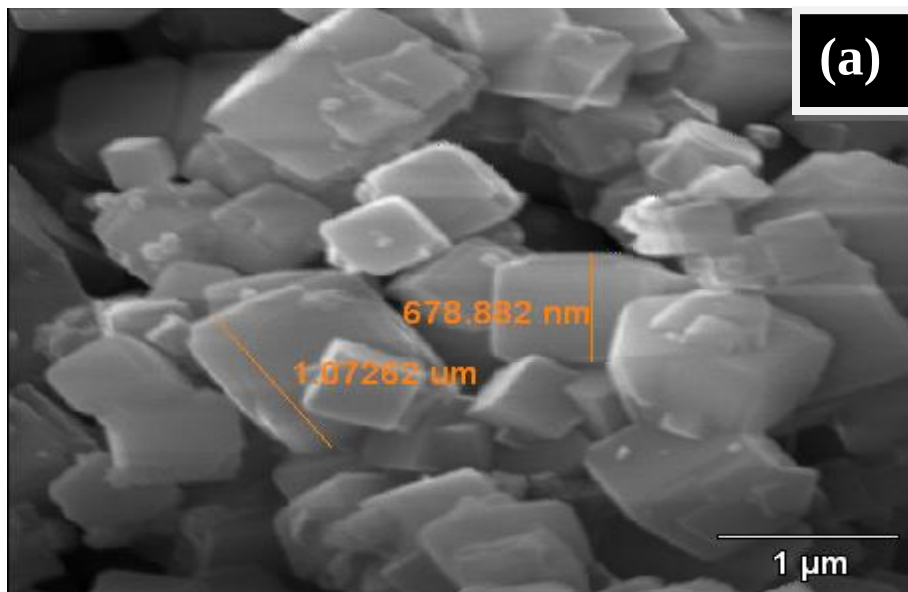


Figura N° 33: Micrografías de los sólidos obtenidos para (a) muestra S5M3 y (b) muestra S6M7

A partir de estas micrografías, se puede observar que la agitación durante la cristalización produce agregados de cristales de zeolita A de menor tamaño (400 nm), comparado con la síntesis en condiciones estática con agregado cristalinos de 1000 nm.

En la figura N°34 se presentan las micrografías de la zeolita A resultante de las síntesis 7 y 10 obtenidas a las mismas condiciones de preparación y cristalización que S3, para estudiar el uso del licor madre.

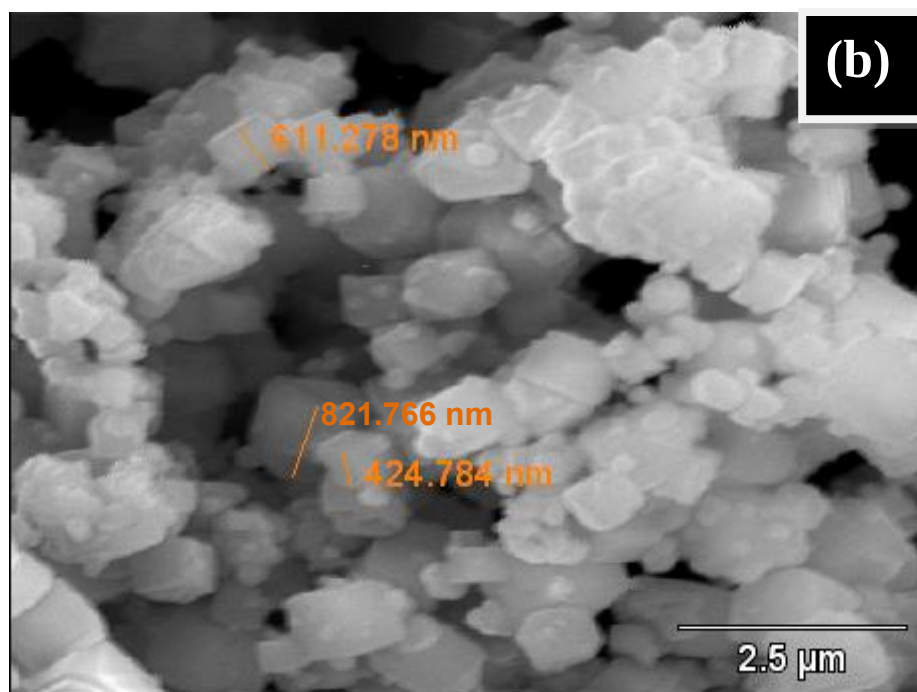
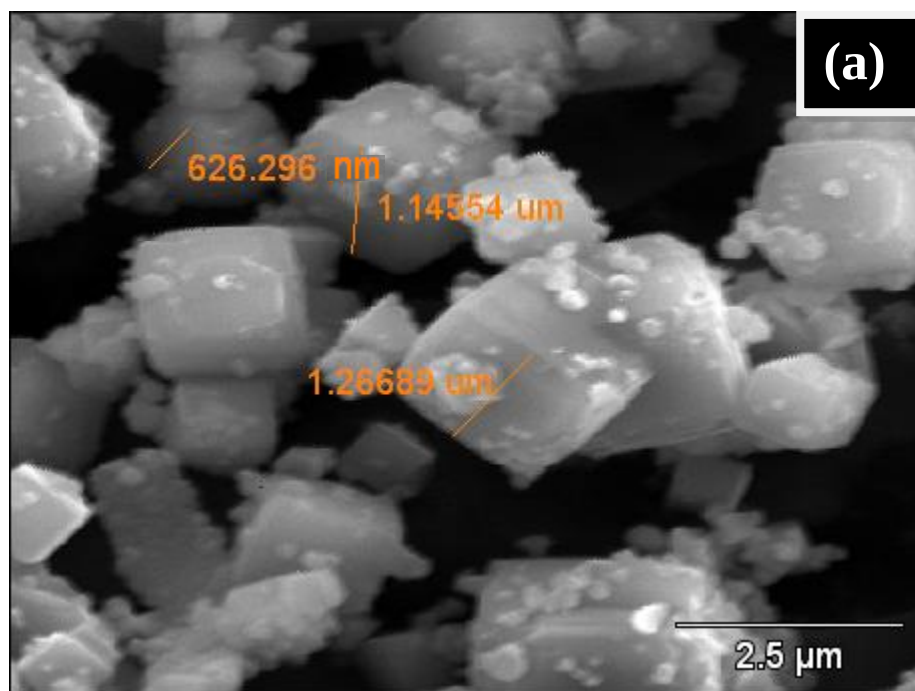


Figura N° 34. Micrografías de los sólidos obtenidos de (a) muestra S7 y (b) muestra S10

El efecto del uso del licor madre sobre la morfología de la zeolita A, se puede observar a partir de las micrografías de los sólidos de la síntesis 9 y de la síntesis 10, obtenidas en la síntesis de partida y en la del último reciclaje respectivamente. En todos los casos siempre se obtuvo cristales cúbicos, y el uso del licor madre originó una zeolita A con menor tamaño de agregado cristalino, aproximadamente de 800 nm, mientras que los agregados de cristales de la síntesis de partida tienen un tamaño aproximado de 1200 nm.

En la figura N° 35 se muestra la micrografía de la síntesis 11 muestra 12 de sembrado (S11M12) a un tiempo de 1 hora de cristalización donde se obtuvo una variedad tipo A, los cristales muestra diferentes tamaños que va de un rango de 290 a 500 nanómetros a una escala de 1 micra.

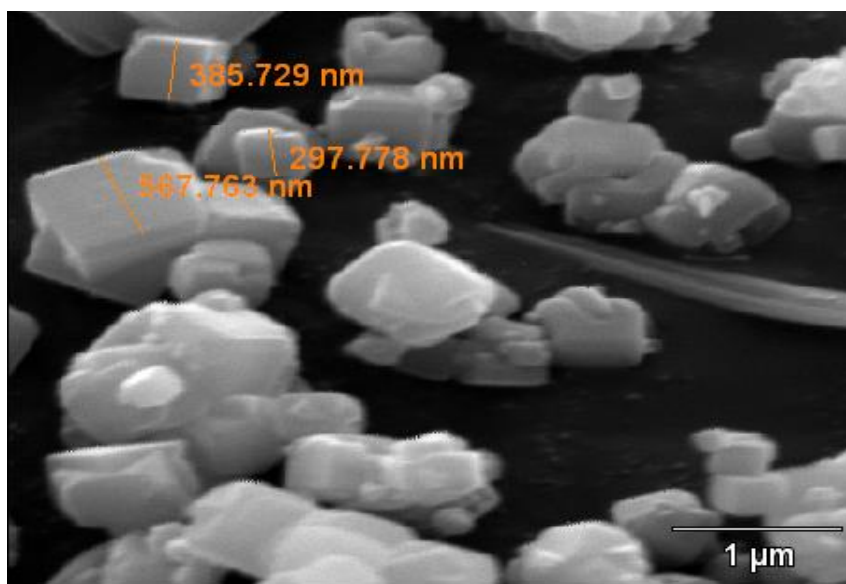


Figura N° 35.Micrografía del sólido obtenido en la S11M12

El efecto de la siembra se logra observar a partir de la micrografía de los sólidos obtenidos de la síntesis 11 muestra 12 donde a lo largo de la síntesis presenta su forma más cristalina, aunque se puede observar partículas pequeñas de forma esférica indicativo de la presencia de hidroxisodalita como bien lo identifica el DRX de la

muestra. En comparación con la síntesis 5 de control presenta tamaños de cristales menores por debajo de 600 nm; este tamaño de cristales probablemente es influenciado por los cristales agregados de zeolita A agregados de la síntesis 3 (S3).

La micrografía de la mezcla A y FAU obtenida en la síntesis 12, se presenta en la Figura N°36. En este caso los sólidos obtenidos no tienen una forma bien definida, debido a la presencia de dos fases.

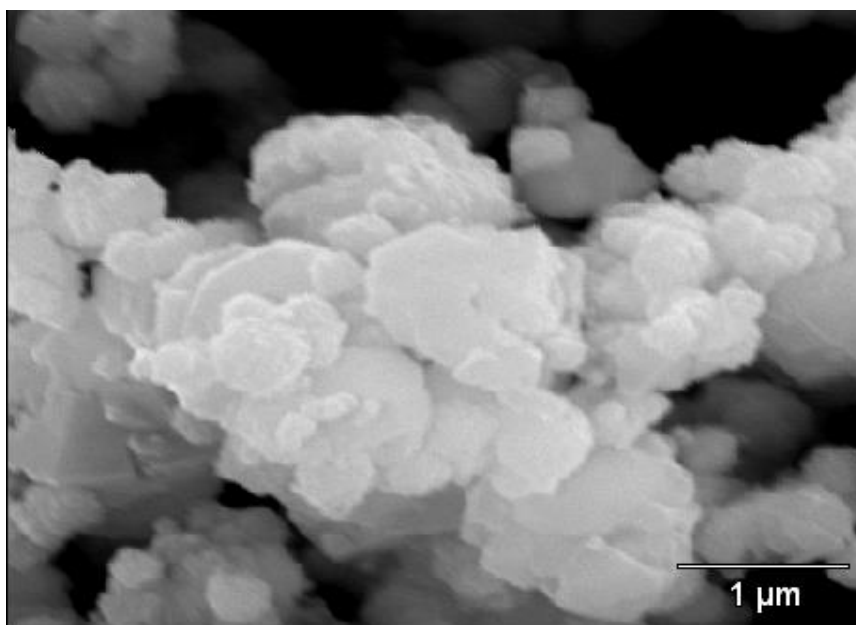


Figura N° 36. Micrografía del sólido obtenido de la síntesis 12 (intento de faujasita)

La micrografía de la zeolita HSOD obtenida en la síntesis 13 (S13M17) a las 24 horas de cristalización se muestra en la Figura N° 37. En este sólido se observaron agregados cristalinos muy pequeños (tamaño menores de 2,5 micras equivalente a 2500 nm) y de una forma aparentemente esférica.

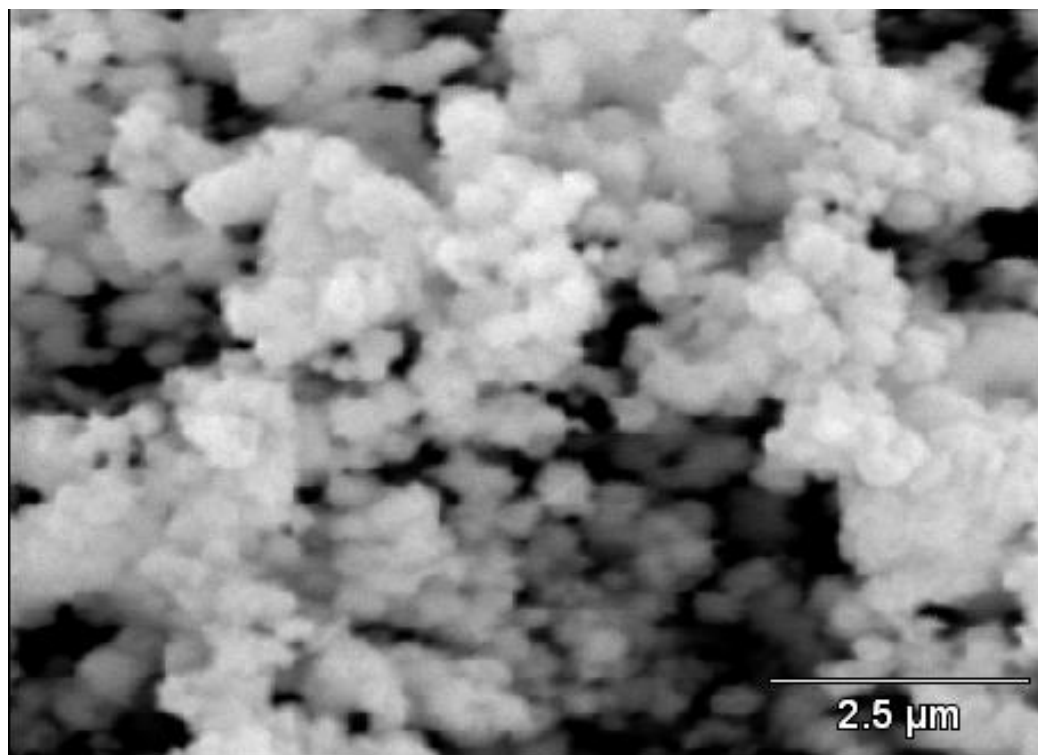


Figura N° 37. Micrografía del solido obtenido de la Síntesis 13 Muestra 17 (Hidroxisodalita)

En esta micrografía de la síntesis 14 muestra 17 representa la forma característica de la hidroxisodalita observándose agregados aglomerados de forma esférica pequeños pero que en estudios anteriores sobre este tipo de zeolita confirmaron que son uniones de partículas aun menores de formas cubicas.

En la Figura N° 38 se observa la morfología de los sólidos obtenidos en la S14 realizada a presión atmosférica durante la cristalización, en donde dichos sólidos alcanzaron tamaños máximos a los 800 nm.

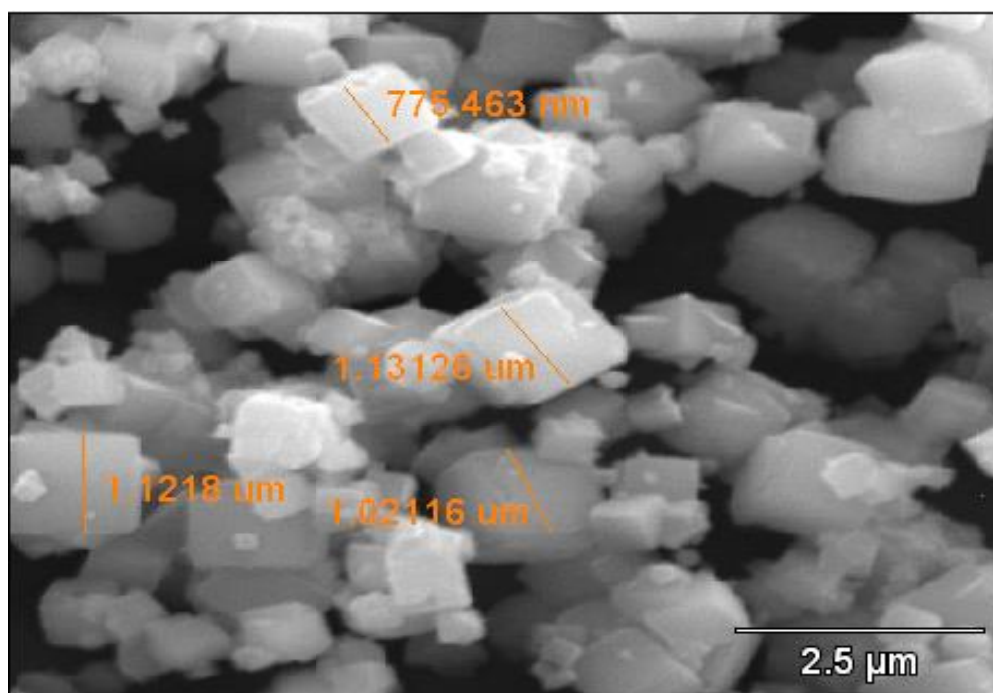


Figura N° 38. Micrografía del sólido obtenido en la síntesis 14

Se observa en la micrografía de la síntesis 14, características similares con la MEB de la síntesis 3 debido a que se realizó a las mismas condiciones de preparación de la mezcla y con cristalización estática por lo que se puede inferir que trabajar a presiones no autógenas no afecta el tamaño y forma de los sólidos sintetizados.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones establecidas por los resultados obtenidos.

V.1. CONCLUSIONES

En base a los resultados y a los objetivos de este trabajo, se pueden derivar las siguientes conclusiones:

- Empleando la composición de mezcla de síntesis definida para la zeolita A, fue posible obtener esta zeolita para todas las variaciones en las condiciones de preparación. Sin embargo, el agregado rápido y simultáneo de las soluciones de silicato y aluminato de sodio, favorece la formación de una mezcla homogénea con una menor velocidad y tiempo de agitación de la mezcla de partida, disminuyendo de esta forma el tiempo total de preparación del sólido.
- A nivel comercial el tiempo de agregado de las soluciones, vendrá determinado por la capacidad del equipo usado para este fin. Por otra parte, la velocidad y el tiempo de agitación pueden ser fijados con el objetivo de alcanzar homogeneidad en la mezcla, existiendo en la bibliografía métodos adecuados para esto.
- La agitación durante la cristalización disminuye el tiempo de calentamiento de la mezcla para lograr la temperatura necesaria. Además, acelera el proceso de cristalización, obteniendo a 1 h una zeolita A pura, con la máxima cristalinidad y una capacidad de adsorción de agua de 20%. El aumento en la velocidad de cristalización, también trae como consecuencia la aparición de fases no deseadas a 8 h, disminuyendo la cristalinidad y adsorción de agua.

- Es factible el uso del licor madre separado en la filtración de la zeolita, como solución alcalina para la síntesis, obteniendo zeolita A pura y cristalina. Esto significa a nivel comercial un ahorro considerable de hidróxido de sodio y agua. La solubilidad del hidróxido de aluminio en el licor, puede ser mejorado aumentando la temperatura y presión de disolución.
- La síntesis de zeolita A con siembra de zeolita previamente sintetizada, no resulta conveniente ya que induce la formación cíclica de HSOD afectando la capacidad de adsorción de agua de la zeolita A.
- Usando las composiciones de la mezcla de trabajos anteriores, fue posible obtener HSOD bajo las mejores condiciones de preparación evaluadas para la zeolita A en 4 horas de cristalización. No obstante, estas condiciones de preparación, producen una mezcla de fases de zeolita A y FAU, cuando se parte de una composición previamente reportada para síntesis de zeolita FAU por lo que se hace necesario un estudio adicional para la síntesis de este tipo de zeolita.
- Es posible obtener zeolita A a presión atmosférica y temperatura de cristalización menor de 80 °. Este resultado es interesante a nivel comercial, debido a que implica el uso de reactores abiertos y menor consumo de energía para el calentamiento del gel de síntesis.

V.2. RECOMENDACIONES

- Evaluar el aumento de temperatura en la preparación de la solución de aluminato de sodio luego de cada reciclo de licor madre.
- Realizar un estudio de la síntesis de faujasita para establecer, si durante la cristalización se beneficia trabajar de manera estática o con agitación, para obtener el sólido deseado en su fase pura.
- Realizar un estudio de la siembra que permita ensayar diferentes proporciones de sólidos de zeolita A sintetizada previamente para determinar cuantitativamente las cantidades que favorecen la síntesis de la zeolita A.

BIBLIOGRAFÍA

Castillo A., Prensa PDVSA (2013):“Venezuela es un país con grande potencialidades de gas”. Obtenido el 27 de Enero de 2014, de <http://www.aporrea.org/energia/n239592.html>

Baerlocher, C., McCusker, L., Olson, D. (2007). Atlas of zeolite framework types. Oxford: Editorial Elsevier

Bebon, C., Colson, D., Marrot B., Klein, J.P, Di Renzo F. (2002) “Synthesis of zeolites: study and application of a new process of homogeneous haking out of the medium to minimize the shear rate during the crystallization”. Microporous and mesoporous materials. 49, 13-20.

Breck, D.W (1968). Molecular Sieves. Inglaterra, Londres: Editorial J. Wiley and sons.

Casci J. (2005). “Zeolite molecular sieves: preparation and scale-up”. Revista Microporous and mesoporous materials. 82, 217-326.

García L., López C., García A., Casanova J., (2013). Informe PEI: “Desarrollo de una metodología para sintetizar tamices moleculares para su aplicación en la deshidratación de gas natural a partir de materia prima nacional”. Caracas, Universidad Central de Venezuela. 2012000165.

Giannetto, G. (1990). Zeolitas. Características, Propiedades y aplicaciones industriales. Caracas: Ediciones Innovación Tecnológicas.

Gómez, J. M. (2001). Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de las zeolitas básicas. Trabajo de grado de doctorado no publicado. Universidad Complutense de Madrid. Extraído el 25 de Enero de 2014, de <http://biblioteca.ucm.es/tesis/qui/ucm-t25174.pdf>

Khajavi, S. (2010) Separation of Process Water using HydroxySodalite Membranes. Trabajo de grado de doctorado no publicado. DelftUniversity of Technology, Netherlands. Extraído el 27 de Marzo de 2014, de <http://repository.tudelft.nl/view/ir/uuid:86262682-ea56-4fa5-96d3-376da83fe1f5/>

PDVSA (2005) Programa de Educación y Soberanía Petrolera: Reservas Gasíferas.Obtenido el 29 de Enero de 2014, de http://www.pdvsa.com/PESP/Pages_pespe/aspectostecnicos/gasnatural/reservas_gasiferas.html

San Cristóbal A.G., Castelló R., Luengo M., Vizcayno (2010).”Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolinsA comparativemolecular.RevistaApplied clay science”.49, 239-246.

Skoog, D. (1992). Principios de Análisis Instrumental.Madrid: Editorial McGraw-Hill.

Treacy, M. & Higgins, J. (2001). *Collectionof Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Amsterdam: Elsevier.

Van Bekkum, H. (2001). *Introduction to Zeolite Science and Practice*.Elsevier.

Walas, S (1990) Chemical Process Equipment: Selection and Design. Boston: Editorial Butterworth-Heinemann. Capítulo 10, 287-304.

Yáñez, A (2012). “Estudio de la Síntesis de zeolitas de baja relación Silicio/Aluminio”.Trabajo de grado de pregrado no publicado. Universidad Central de Venezuela. Extraído el 4 de febrero de 2014 desde <http://saber.ucv.ve/jspui/handle/123456789/4600>

Zhang, X., Tang, D., Zhang, M., Yang, R., (2012). “Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio $\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the particulate properties of zeolite crystals”. *Powder Technology*. 235, 322-328.

ANEXOS

[Anexo 1] Cálculos Tipos

1. PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN DE ALUMINATO DE SODIO

$$\text{Solución}_{\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{soda cáustica}_{\text{solución}} + \text{agua destilada}$$

Dónde:

$\text{Solución}_{\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4}$: Cantidad de solución de aluminato de sodio que se utilizará en las síntesis (g)

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Cantidad de alúmina necesaria para la preparación de la solución de aluminato de sodio (g)

$\text{soda cáustica}_{\text{solución}}$: Cantidad de soda cáustica necesaria para la preparación de la solución de aluminato de sodio (g)

$$\text{Solución}_{\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4} = 80 \text{ g} + 320 \text{ g} + 260 \text{ g} = 660 \text{ g}$$

2. PREPARACIÓN DE MEZCLA DE SÍNTESIS DE ZEOLITA TIPO A

Se utilizaron las siguientes relaciones

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 3 \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} = 40$$

2.1. Moles de Na_2O , SiO_2 y H_2O que aporta el silicato de sodio a la síntesis

A partir de 50 g de silicato de sodio y conociendo las composiciones se determinaron las cantidades de Na_2O , SiO_2 y H_2O

$$\text{SiO}_{2\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}} = \frac{\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si} * \% \text{SiO}_2}{PM_{\text{SiO}_2}}$$

Dónde:

$\text{SiO}_{2\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}}$: Moles de óxido de silicio presentes en el silicato de sodio (mol)

$\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$: Cantidad de silicato de sodio que se utilizará en cada síntesis (g)

$\% \text{SiO}_2$: Cantidad de óxido de silicio presente en 100 g de silicato de sodio de acuerdo a su composición (g)

PM_{SiO_2} : Peso molecular de óxido de silicio (g/mol)

$$\text{SiO}_{2\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}} = 50 \text{ g Na}_2\text{O}_3\text{Si} * \frac{27,18 \text{ g SiO}_2}{100 \text{ g Na}_2\text{O}_3\text{Si}} * \frac{\text{mol SiO}_2}{60,09 \text{ g SiO}_2} = 0,2266 \text{ mol SiO}_2$$

$$Na_2O_{Na_2O_3Si} = \frac{Na_2O_3Si * \%Na_2O}{PM_{Na_2O}}$$

Dónde:

$Na_2O_{Na_2O_3Si}$: Moles de óxido de sodio presentes en el silicato de sodio (mol)

Na_2O_3Si : Cantidad de silicato de sodio que se utilizará en cada síntesis (g)

$\%Na_2O$: Cantidad de óxido de sodio presente en 100 g de silicato de sodio de acuerdo a su composición (g)

PM_{Na_2O} : Peso molecular del óxido de sodio(g/mol)

$$Na_2O_{Na_2O_3Si} = 50 \text{ g } Na_2O_3Si * \frac{8,43 \text{ g } Na_2O}{100 \text{ g } Na_2O_3Si} * \frac{\text{mol } Na_2O}{61,97 \text{ g } Na_2O} \\ = 0,067 \text{ mol } Na_2O$$

$$H_2O_{Na_2O_3Si} = \frac{Na_2O_3Si * \%H_2O}{PM_{H_2O}}$$

Dónde:

$H_2O_{Na_2O_3Si}$: Moles de agua presentes en el silicato de sodio (g)

Na_2O_3Si : Cantidad de silicato de sodio que se utilizará en cada síntesis (g)

$\%H_2O$: Cantidad de agua presente en 100 g de silicato de sodio de acuerdo a su composición (g)

PM_{H_2O} : Peso molecular del agua(g/mol)

$$H_2O_{Na_2O_3Si} = 50 \text{ g } Na_2O_3Si * \frac{64,40 \text{ g } H_2O}{100 \text{ g } Na_2O_3Si} * \frac{\text{mol } H_2O}{18,00 \text{ g } H_2O} = 1,7889 \text{ mol } H_2O$$

2.2. Solución de aluminato de sodio

Usando la relación: $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2$

Se determina la cantidad de aluminato de sodio en cada síntesis

$$Solución_{Na_2Al_2O_4} = SiO_{2Na_2O_3Si} * \frac{1 \text{ mol } Al_2O_3}{2 \text{ mol } SiO_2} * \frac{PM_{Al_2O_3}}{\%Al_2O_3}$$

Dónde:

$Solución_{Na_2Al_2O_4}$: Cantidad de solución de aluminato de sodio a utilizar en cada síntesis de zeolita tipo A (g)

$SiO_2_{Na_2O_3Si}$: Moles de óxido de silicio presentes en el silicato de sodio (mol)

$PM_{Al_2O_3}$: Peso molecular de alúmina (g/mol)

$\%Al_2O_3$: Cantidad de alúmina presente en 100 g de la solución de aluminato de sodio de acuerdo a su composición (g)

$$Solución_{Na_2Al_2O_4} = 0,2266 \text{ mol de } SiO_2 * \frac{1 \text{ mol } Al_2O_3}{2 \text{ mol } SiO_2} * \frac{102 \text{ g } Al_2O_3}{\text{mol } Al_2O_3} * \frac{100 \text{ g } Solución_{Na_2Al_2O_4}}{6,5 \text{ g } Al_2O_3}$$

$$Solución_{Na_2Al_2O_4} = 177,7938 \text{ g}$$

2.2.1 Moles de Na_2O y H_2O que aporta la solución de aluminato de sodio a la síntesis.

$$Na_2O_{Na_2Al_2O_4} = \frac{Solución_{Na_2Al_2O_4} * \%Na_2O}{PM_{Na_2O}}$$

Dónde:

$Na_2O_{Na_2Al_2O_4}$: Moles de óxido de sodio presentes en la solución de aluminato de sodio (mol)

$Solución_{Na_2Al_2O_4}$: Cantidad de solución de aluminato de sodio a utilizar en cada síntesis de zeolita tipo A (g)

$\%Na_2O$: Cantidad de óxido de sodio presente en 100 g de solución de aluminato de sodio de acuerdo a su composición (g)

PM_{Na_2O} : Peso molecular de óxido de sodio (g/mol)

$$\begin{aligned} Na_2O_{Na_2Al_2O_4} &= 177,7938 \text{ g } Na_2Al_2O_4 * \frac{18,8 \text{ g } Na_2O}{100 \text{ g } Na_2Al_2O} * \frac{\text{mol } Na_2O}{61,9789 \text{ g } Na_2O} \\ &= 0,5393 \text{ mol } Na_2O \end{aligned}$$

$$H_2O_{Na_2Al_2O_4} = \frac{Solución_{Na_2Al_2O_4} * \%H_2O}{PM_{H_2O}}$$

Dónde:

$H_2O_{Na_2Al_2O_4}$: Moles de agua presentes en el silicato de sodio (g)

$Solución_{Na_2Al_2O_4}$: Cantidad de silicato de sodio que se utilizará en cada síntesis (g)

$\%H_2O$: Cantidad de agua presente en 100 g de solución de aluminato de sodio de acuerdo a su composición (g)

PM_{H_2O} : Peso molecular del agua(g/mol)

$$\begin{aligned} H_2O_{Na_2Al_2O_4} &= 177,7938 \text{ g } Na_2Al_2O_4 * \frac{74,7 \text{ g } H_2O}{100 \text{ g solución } Na_2Al_2O_4} * \frac{\text{mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} \\ &= 7,3784 \text{ mol } H_2O \end{aligned}$$

2.3. Soda Cáustica

Usando la relación: $\frac{Na_2O}{SiO_2} = 3$

Se determina la cantidad de Na_2O necesaria en cada síntesis

$$\text{moles } Na_2O = SiO_{2Na_2O_3Si} * \frac{3 \text{ mol } Na_2O}{1 \text{ mol } SiO_2}$$

Dónde:

$moles Na_2O$: Moles de soda caustica a utilizar en cada síntesis de zeolita tipo A (mol)

$SiO_{2Na_2O_3Si}$: Moles de óxido de silicio presentes en el silicato de sodio (mol)

$$\text{moles } Na_2O = 0,2266 \text{ mol de } SiO_2 * \frac{3 \text{ mol } Na_2O}{1 \text{ mol } SiO_2} = 0,6798 \text{ mol } Na_2O$$

2.3.1 Moles de Na_2O faltantes

$$\begin{aligned} \text{moles faltantes de } Na_2O &= \text{moles } Na_2O - Na_2O_{Na_2Al_2O_4} - Na_2O_{Na_2O_3Si} \\ \text{moles faltantes de } Na_2O &= 0,0728 \text{ mol} \end{aligned}$$

Dónde:

$moles faltantes de Na_2O$: Moles de Na_2O necesarios agregar para cada síntesis (mol)

2.3.2. Cantidad de soda caustica

$$\text{soda caustica} = \text{moles faltantes de } Na_2O * \frac{2 \text{ mol } Na}{1 \text{ mol } Na_2O} * \frac{1 \text{ mol } NaOH}{1 \text{ mol } Na} * \frac{PM_{NaOH}}{\%NaOH}$$

Dónde:

soda caustica: Cantidad de soda caustica a utilizar en cada síntesis de zeolita tipo A (g)

PM_{NaOH} : Peso molecular de hidróxido de sodio (g/mol)

%NaOH: Cantidad de hidróxido de sodio presente en 100 g de soda caustica de acuerdo a su composición (g)

$$\begin{aligned} soda\ caustica &= 0,0728\ mol\ Na_2O * \frac{2\ mol\ Na}{1\ mol\ Na_2O} * \frac{1\ mol\ NaOH}{1\ mol\ Na} * \frac{40\ g_{NaOH}}{1\ mol\ NaOH} \\ &* \frac{100\ g}{50\ g_{NaOH}} \end{aligned}$$

$$soda\ caustica = 11,648\ g$$

2.3. Agua destilada

Usando la relación: $\frac{H_2O}{Na_2O} = 40$

Se determina la cantidad de H_2O necesaria en cada síntesis

$$moles\ H_2O = moles\ Na_2O * \frac{40\ mol\ H_2O}{1\ mol\ Na_2O}$$

Dónde:

moles H_2O : Moles de agua destilada a utilizar en cada síntesis de zeolita tipo A (mol)

$$moles\ H_2O = 0,6798\ mol\ de\ Na_2O * \frac{40\ mol\ H_2O}{1\ mol\ Na_2O} = 27,1920\ mol\ Na_2O$$

2.3.1 Moles de H_2O faltantes

$$\begin{aligned} moles\ faltantes\ de\ H_2O \\ = moles\ H_2O - H_2O_{Na_2Al_2O_4} - H_2O_{Na_2O_3Si} - H_2O_{soda\ caustica} \end{aligned}$$

Dónde:

moles faltantes de H_2O : Moles de H_2O necesarios agregar para cada síntesis (mol)

$H_2O_{soda\ caustica}$: moles de agua que se encuentran en soda caustica (mol)

$$moles\ faltantes\ de\ H_2O = 17,6817\ mol$$

3. RECICLO DE LICOR MADRE PARA LA SÍNTESIS 8

3.1. Molaridad de licor madre obtenido en síntesis 7

Se utilizaron 5 ml de licor madre (NaOH) para diluirlo en 25 ml de solución que estará en la bureta (solución titulante), lo cual será titulada en 25 ml de HCL a 0,1 molar agregando un indicador de fenolftaleína (tres gotas). Se obtuvo 6 ml de solución titulante de licor madre lo cual se obtiene la molaridad de NaOH presente A continuación se observa el cálculo realizado:

$$Molaridad_{NaOH} = \frac{25 \text{ ml} * 0,1 \text{ M}}{6 \text{ ml}} = 0,417 \text{ M}$$

Obtenida la molaridad de NaOH en la solución de 25 ml, se determina la molaridad presente en la solución de licor madre

$$Molaridad_{S7} = \frac{0,417 \text{ M} * 25 \text{ ml}}{5 \text{ ml}} = 2,085 \text{ M}$$

3.2. Cantidad faltante de soda caustica para la síntesis 8

- a) A partir del volumen del licor madre obtenido (0,477 l), se tituló y se obtuvo la molaridad del licor madre de la S7 y con ello se determina los moles de soda caustica.

$$moles \text{ NaOH}_{S7} = 2,085 \text{ M} * 0,477 \text{ L} = 0,9945 \text{ mol NaOH}$$

- b) Se determina la cantidad faltante de NaOH a partir de la cantidad necesaria de 1,359 moles NaOH (iniciales) y 0,9945 moles de NaOH disponibles en el licor madre de S7

$$\begin{aligned} NaOH_{faltante} &= (1,359 \text{ mol NaOH} - 0,9945 \text{ mol NaOH}) * 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} NaOH \\ NaOH_{faltante} &= 14,5782 \text{ g} \end{aligned}$$

- c) Se determina con el $NaOH_{faltante}$ la cantidad de soda caustica necesaria de reponer para la síntesis 8

$$soda \text{ caustica} = 14,5782 \text{ gNaOH} * \frac{1 \text{ g de soda caustica}}{2 \text{ g NaOH}} = 29,1564 \text{ g}$$

3.3. Cantidad faltante de agua

Inicialmente había 490, 5366 ml de solución para la preparación de la S7 y 450,21 ml para la preparación de la síntesis S8 luego de preparar la solución de aluminato de sodio y silicato de sodio.

$$\text{Cantidad faltante de agua} = 490,54 \text{ g} - 450,21 \text{ g} = 40,33 \text{ g}$$

4. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE AGUA

4.1. Capacidad de absorción de agua de la muestra original para la Síntesis 1

$$C_{Ao} = \frac{1,0000 \text{ g} - 0,8425 \text{ g}}{0,8425 \text{ g}} * 100\% = 19\%$$

4.2. Capacidad de adsorción de la muestra hidratada para la Síntesis 1

$$C_{Ao} = \frac{1,0067 \text{ g} - 0,8425 \text{ g}}{0,8425 \text{ g}} * 100\% = 20\%$$

[Anexo 2] Resumen de síntesis realizadas

Tabla N° 18. Resumen de síntesis realizadas

Síntesis	Muestra	Experiencia
1	1	Incorporación lenta de los reactivos solución de aluminato de sodio a solución de silicato de sodio, con un tiempo de agitación de 1 h y la cristalización estática
2	1	Incorporación rápida de los reactivos solución de aluminato de sodio a solución de silicato de sodio, con un tiempo de agitación de 1 h. y la cristalización estática
3	1	Incorporación rápida de los reactivos y de manera simultánea con un tiempo de agitación de 1/2 h. y la cristalización estática
4	1	Incorporación rápida de los reactivos y de manera simultánea con un tiempo de agitación de 1 h. y la cristalización estática
5	1	CONTROL. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 0 h.
5	2	CONTROL. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 1 h.
5	3	CONTROL. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 2 h.
5	4	CONTROL. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 8 h.
5	5	CONTROL. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 24 h.
6	6	CRISTALIZACIÓN CON AGITACIÓN. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización pero con agitación que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 0 h.
6	7	CRISTALIZACIÓN CON AGITACIÓN. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización pero con agitación que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 1 h.
6	8	CRISTALIZACIÓN CON AGITACIÓN. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización pero con agitación que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 2 h.
6	9	CRISTALIZACIÓN CON AGITACIÓN. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización pero con agitación que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 8 h.
6	10	CRISTALIZACIÓN CON AGITACIÓN. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización pero con agitación que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 24 h.
7	1	Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3. Preparación para la síntesis de reciclo de licor madre
8	1	Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3. Primer reciclo del licor madre a partir de la síntesis 8
9	1	Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3. Segundo reciclo del licor madre a partir de la síntesis 9
10	1	Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3.- Tercer reciclo del licor madre a partir de la síntesis 11

Síntesis	Muestra	Experiencia
11	11	SEMBRADO. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 0 h.
11	12	SEMBRADO. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 1 h.
11	13	SEMBRADO. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 2 h.
11	14	SEMBRADO. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 8 h.
11	15	SEMBRADO. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 24 h.
12	1	FAUJASITA .Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización pero con agitación que para la síntesis 3, tiempo de cristalización 4 horas.
13	1	HSOD. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 4 h.
13	2	HSOD. Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3, tiempo de muestra = 24 h.
14	1	Mismas condiciones de incorporación, mezclado y cristalización que para la síntesis 3, pero la cristalización es destapada