



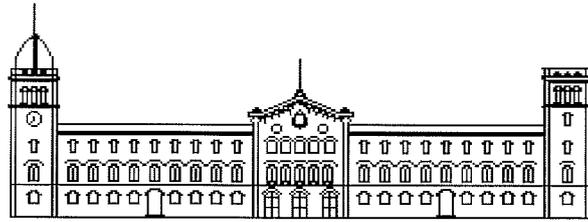
Procesos industriales de acondicionamiento de caolín para su utilización como materia prima en la síntesis de zeolita X

Fernando García Colina

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSIDAD DE BARCELONA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA
Y METALURGIA**

**PROCESOS INDUSTRIALES DE
ACONDICIONAMIENTO DE CAOLIN PARA
SU UTILIZACION COMO MATERIA PRIMA
EN LA SINTESIS DE ZEOLITA X**

Fernando Garcia Colina

6. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este trabajo se derivan las siguientes conclusiones:

1. El caolín constituye una materia prima adecuada por sus características físicas, químicas y mineralógicas para la obtención de zeolita X cuando se procede al ajuste de su razón molar $R_{\text{caolín}}$. Al mismo tiempo el precio del caolín es adecuado para su utilización en este proceso presentando otras ventajas adicionales de carácter estratégico entre las que cabe mencionar la amplia distribución geográfica de sus yacimientos.
2. El ajuste de la razón molar $R_{\text{caolín}}$ puede realizarse por extracción parcial de su contenido de aluminio mediante reacción del caolín con ácidos o sales inorgánicas. Este procedimiento puede definirse esencialmente como un acondicionamiento del caolín al dar lugar a una mejora de su reactividad. El acondicionamiento de un caolín puede conseguirse mediante tratamientos térmicos o mecánicos, pero estos no tienen repercusión sobre la composición química del caolín al mantener invariable su razón molar $R_{\text{caolín}}$. El ajuste de la razón molar $R_{\text{caolín}}$ mediante reacción con ácidos o sales inorgánicas da lugar a una modificación en la composición química dando lugar a una activación química, por contraposición a las activaciones térmica o mecánica.
3. La relación que existe entre $R_{\text{caolín}}$ y la conversión de aluminio es una función hiperbólica, hecho que hace que el método de acondicionamiento de caolines por ajuste de su razón molar $R_{\text{caolín}}$ resulte más adecuado para valores de $R_{\text{caolín}}$ bajos. Para valores de conversión de aluminio inferiores a 0,30 la relación hiperbólica puede ajustarse bien mediante una función lineal de ecuación $R_{\text{caolín}} = 3,06X_{\text{Al}} + 2,12$. Este hecho facilita el control del punto final de la reacción mediante la cual se procede al ajuste de la razón molar $R_{\text{caolín}}$. Para valores de conversión de aluminio superiores a 0,80 se alcanza la zona de máxima curvatura resultando una región inapropiada para el ajuste de la razón $R_{\text{caolín}}$ por reacción con ácidos o sales inorgánicas.

CONCLUSIONES

4. La reacción del caolín con HCl o NaHSO₄, propuestas en la literatura relativa a la obtención de aluminio a partir de caolín, así como la reacción con H₂SO₄, conducen a valores de R_{caolin} adecuados para la síntesis de zeolita X y, muy especialmente, para la síntesis de LSX. Dichos valores se hallan dentro del rango 2,5 – 3,5 valores que se alcanzan (y se sobrepasan) con facilidad por el HCl, no se supera el valor de 2,9 por el hidrógenosulfato de sodio y no se supera el valor de 3,5 por el ácido sulfúrico. Mientras que en la reacción con HCl resulta imprescindible la calcinación previa del caolín, se ha mostrado en el presente estudio que dicha etapa es innecesaria cuando la reacción se lleva a cabo con NaHSO₄ ó H₂SO₄. En la tabla 5.7.1 se presentan los rangos óptimos de operación para cada una de las variables que interviene en el proceso.
5. La cinética de la reacción del caolín con HCl, NaHSO₄ ó H₂SO₄ juega un papel muy importante en el control del punto final obtenido. Habitualmente, la reacción con HCl resulta difícil de detener y conduce a valores de R_{caolin} muy elevados. Por el contrario, el hidrógenosulfato de sodio permite alcanzar valores moderados con un control relativamente simple brindado por la resistencia a la difusión en la capa de cenizas. El caso del ácido sulfúrico es peculiar, al poderse detener la reacción por agotamiento del ácido.
6. Los resultados hallados para el ajuste de cinéticas de órdenes cero y uno para la reacción de caolín con HCl en las condiciones de reacción que permiten alcanzar valores de la razón molar R_{caolin} incluidos dentro del intervalo 2,5 – 3,5 son concordantes con los reportados en la literatura, mostrando que existe una correlación mejor en el caso del modelo de orden uno (modelo de nucleación). Más aún, el modelo muestra una buena correlación en el caso de la cinética de extracción del Fe presente en el caolín, lo cual indica que es posible considerar de un modo conjunto ambas especies.
7. Los resultados hallados para NaHSO₄ se ajustan bien a una cinética de orden cero del tipo MND, comportamiento que es válido tanto para Al como para Fe. Los valores bajos de energía de activación hallados sugieren que la reacción química no es la etapa limitante del proceso, sino más bien los procesos físicos, como por ejemplo la difusión.
8. La reacción del caolín con H₂SO₄ es una aportación original de este estudio que muestra que es posible la extracción de aluminio presente en el caolín con la

CONCLUSIONES

finalidad de su beneficio y que la reacción es útil, asimismo, en el ajuste de la razón molar $R_{\text{caolín}}$ resultando ser la más adecuada de las tres estudiadas en todos los aspectos, incluyendo la eliminación de especies no deseadas como titanio y hierro. De la misma manera que en el hidrógenosulfato de sodio, se ha comprobado que los datos experimentales se ajustan bien a una cinética de orden cero del tipo MND, comportamiento que es válido tanto para Al como para Fe. Los valores bajos de energía de activación hallados sugieren que la reacción química no es la etapa limitante del proceso, sino más bien los procesos físicos, como por ejemplo la difusión.

9. La reacción del caolín con NaHSO_4 no cursa mediante una única reacción tal y como propusieron Martínez-Lope et al. (1991) sino que ésta varía según las condiciones de operación. El hidrógenosulfato de sodio reacciona con el Al_2O_3 del caolín para dar lugar fundamentalmente a dos productos de reacción: $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ y $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$. Estas reacciones tienen lugar en el intervalo de temperaturas 400 – 600 °C y cursan con la participación del SO_3 . Dicho gas se genera por la descomposición del disulfato de sodio formado por acción del calor a partir del reactivo original, el hidrógenosulfato de sodio. Estas reacciones de descomposición tienen su inicio a temperaturas inferiores a las de formación de los sulfatos de aluminio y sodio, hecho que da lugar a una pérdida parcial de SO_3 al inicio de la reacción. Existe una reacción de interconversión entre $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ y $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$ y ambos, a temperaturas superiores a 700 °C, dan lugar a sulfato de sodio y también a aluminosilicatos como la nefelina sódica así como a cierta cantidad de alúmina. Este hecho es el responsable de que la reacción entre el hidrógenosulfato de sodio y el caolín tenga una conversión de aluminio aparentemente inferior a temperaturas elevadas, al formarse compuestos poco o nada solubles en agua. La formación de mullita se ve favorecida por la aparición de alúmina, hecho que hace que su presencia se detecte a temperaturas del orden de 800 °C.
10. La reacción del caolín con H_2SO_4 , al igual que la reacción con NaHSO_4 , no cursa mediante una única reacción sino que ésta varía según las condiciones de operación. La acción del ácido sulfúrico sobre el caolín da lugar básicamente a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en el intervalo de temperaturas 150-450 °C. A temperaturas inferiores a 300 °C se ha observado también la aparición de $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$, el cual se puede convertir en sulfato de aluminio por pérdida de ácido sulfúrico. A temperaturas superiores a 800 °C, el sulfato de aluminio descompone dando lugar a alúmina.

CONCLUSIONES

Este hecho es también responsable de la aparición temprana de mullita. Cuando la temperatura de reacción es baja, inferior a 450 °C, parece ser que las reacciones se producen entre el ácido sulfúrico y la alúmina del caolín, mientras que a temperaturas de reacción superiores, el responsable de la reacción sería el SO₃. En este último caso no se observa la aparición de sales ácidas.

11. Tanto en la reacción con hidrógenosulfato de sodio como en la reacción con ácido sulfúrico, las imágenes de microscopía SEM y el análisis EDS sugieren que la reacción tiene lugar en los extremos de la partícula y se dirige radialmente hacia el interior y que los productos de reacción tienen tendencia a migrar hacia los extremos de la partícula, lo cual está de acuerdo con los datos cinéticos aportados.
12. Los cambios que se producen durante la activación química afectan a la cantidad de aluminio presente en el caolín y dan lugar a un aumento de su superficie específica, la cual se halla en relación directa con la mejora de reactividad experimentada por el caolín. La reacción con HCl cursa dando lugar a un aumento muy sensible de la superficie específica, alcanzándose valores superiores a 200 m²/g para caolines calcinados a 900 °C y que han reaccionado con HCl a 90 °C. En la reacción con NaHSO₄ se aprecia asimismo un aumento sensible de la superficie específica conforme aumenta el tiempo de reacción, alcanzando valores superiores a 100 m²/g para temperaturas de reacción de 400 °C. Para este reactivo, se ha hallado que la dependencia entre superficie específica S_{BET} y razón molar r_H se ajusta bien a un polinomio de segundo grado, obteniendo la expresión: $S_{BET} = -2,47r_H^2 + 37,51r_H + 8,33$. Para la reacción con H₂SO₄ también se observa un aumento de la superficie específica del caolín apreciándose asimismo un aumento sensible conforme aumenta el tiempo de reacción, y que alcanza valores entre 70 y 100 m²/g para temperaturas de reacción de 400 °C, valores que son inferiores a los obtenidos en la reacción con HCl e hidrógenosulfato de sodio. Paralelamente, se ha hallado que la dependencia entre superficie específica S_{BET} y razón molar r_H se ajusta bien a un polinomio de segundo grado, obteniendo la expresión: $S_{BET} = -0,903r_H^2 + 21,352r_H + 4,066$.
13. En la reacción de un caolín calcinado con NaOH, la conversión de silicio aumenta sensiblemente al pasar de caolín sin calcinar a caolín calcinado a 500 °C. Sin embargo, en los caolines calcinados en el rango 600 - 900 °C, la conversión de silicio vuelve a disminuir después de un rápido aumento inicial.

CONCLUSIONES

Este comportamiento es debido a la cristalización de fases zeolíticas a partir del silicio en solución. Aunque se observa en los espectros XRD la aparición de sodalita y zeolita A en cualquier rango de temperatura excepto 1000 °C, la proporción de fase zeolítica formada es mayor cuando el caolín ha sido calcinado en el rango 600 - 900 °C. Para caolines calcinados a temperaturas superiores a 900 °C se observa un aumento sustancial de la conversión, que alcanza valores de hasta 0,50 sin cristalización significativa de fases zeolíticas. Los valores de R_{gel} se mantienen cercanos a 2,0 para caolines calcinados por debajo de 900 °C, aumentando el valor súbitamente cuando se supera esta temperatura. Este comportamiento es consecuencia de la reestructuración de fases que se da en el caolín calcinado a estas temperaturas y permite alcanzar geles con razones molares R_{gel} suficientemente elevadas como para obtener una zeolita Y. Lamentablemente, las conversiones de silicio y aluminio son bastante bajas, hecho que da como resultado un rendimiento global bajo.

14. Para el caso de un caolín calcinado y R_{gel} ajustada mediante la adición de una fuente de Si se ensayaron tres fuentes adicionales de Si: silicato de sodio, cuarzo y Cab-O-Sil. La adición de cuarzo da lugar a una curva de conversión – tiempo que es muy semejante a la obtenida para el caolín sólo como consecuencia de una baja velocidad de disolución del cuarzo. Por el contrario, aquellas fuentes de sílice que son fácilmente solubles, silicato sódico y Cab-O-Sil, dan lugar a valores elevados de conversión como consecuencia de la contribución que las mismas realizan a la cifra final de conversión, no aportando el caolín una cantidad significativa de sílice al medio. La adición de una fuente externa de sílice al medio de reacción da lugar a una acusada disminución de la conversión de aluminio, hecho que debe ser explicado en base a una rápida combinación del aluminio proveniente del caolín que se disuelve en el medio de reacción, con el silicio presente para dar lugar a los oligómeros que son los precursores en la formación de nuevas fases cristalinas. Como consecuencia de este comportamiento, cuando se utiliza caolín sólo o bien una fuente de sílice cuya velocidad de disolución es baja se alcanzan razones R_{gel} bajas y similares a las que se obtienen cuando se utiliza caolín sólo. Cuando se utiliza una fuente adicional de sílice de elevada solubilidad, los valores de R_{gel} alcanzados son altos incluso para tiempos de reacción cortos.
15. Se ensayó la reacción de caolín con razón molar $R_{caolín}$ ajustada mediante los tres reactivos estudiados. En todos los casos se alcanzan conversiones superiores a las alcanzadas en caolines sin tratar, obteniendo valores de

CONCLUSIONES

conversión de silicio superiores para caolines con valores superiores de la razón molar $R_{\text{caolín}}$. Ello sugiere que el proceso de disolución cursa a través de un mecanismo igual en todos los casos dando lugar a mayor conversión en sílice aquel caolín que tiene una mayor cantidad de aluminio extraída y, como consecuencia, mayor superficie libre de sílice disponible para la reacción. En la reacción con caolín tratado con hidrógenosulfato de sodio se alcanzan valores de la razón molar R_{gel} similares partiendo de caolines con razón molar $R_{\text{caolín}}$ distinta y superiores a los obtenidos en el caolín tratado con HCl. También son superiores los valores hallados para el caolín tratado con ácido sulfúrico, pero se observa un comportamiento distinto al del caolín tratado con hidrógenosulfato de sodio, aumentando mucho la razón molar R_{gel} para tiempos de reacción cortos y disminuyendo después hasta valores cercanos a los hallados para el caolín tratado con hidrógenosulfato de sodio. Se ha hallado una correlación entre el valor de $R_{\text{caolín}}$ y el de R_{gel} para tiempos de reacción largos, pudiéndose expresar de la siguiente manera: $R_{\text{gel}} \cong 23,70R_{\text{caolín}} - 51,16$. Los espectros XRD de las muestras de caolín tratadas con los tres reactivos hasta alcanzar una razón molar $R_{\text{caolín}} = 2,9$ muestran la ausencia de fases zeolíticas durante un tiempo prolongado, apareciendo únicamente algo de sodalita así como mica y cuarzo que no han reaccionado. Este comportamiento es similar al observado para caolines calcinados por encima de 900 °C así como para caolines a los que se ha añadido una fuente de sílice con el fin de ajustar la razón molar R_{gel} . Ello induce a pensar que el comportamiento observado para los caolines de razón molar $R_{\text{caolín}}$ ajustada presentados en este estudio serán materiales idóneos para la síntesis de una zeolita X.

16. El caolín consiste en una mezcla de minerales, de los cuales la caolinita es el componente mayoritario. La disponibilidad de cada uno de los componentes que constituye el caolín varía según la reacción tenga lugar con ácidos o sales o bien con álcalis. La caolinita juega el papel principal, siendo el material que aporta la sílice y la alúmina efectivas. La mica también aporta sílice y alúmina, pero lo hace especialmente cuando el caolín ha sido calcinado previamente a temperaturas del orden de 900 °C o superiores. El cuarzo afecta sensiblemente el valor de la razón molar $R_{\text{caolín}}$ modificándola al alza sin que esta alteración tenga consecuencias positivas en las reacciones con ácidos, sales o con NaOH pues se ha visto que permanece inalterado en las dos primeras y es muy poco reactivo frente al NaOH. Como consecuencia de este comportamiento diferencial de los componentes minerales presentes en el caolín, resulta apropiado definir una razón molar $R_{\text{caolín}}$

CONCLUSIONES

total y una razón molar $R_{\text{caolín}}$ restringida, la primera obtenida a partir de los valores de sílice y alúmina totales presentes en el caolín inicial, y la segunda resultante de sustraer la cantidad de cuarzo presente en el caolín. A efectos de reacciones con NaOH cuyo objetivo es la síntesis de zeolitas el valor que deberá tomarse en cuenta es el de la razón molar $R_{\text{caolín}}$ restringida.

17. No existe una dependencia simple entre los valores de $R_{\text{caolín}}$ y R_{gel} . Esta dependencia se halla fuertemente ligada a la naturaleza física, química y mineralógica del material, pudiendo darse el caso de obtener geles adecuados para la síntesis de una zeolita X a partir de materiales con razones molares R_x superiores a las del gel obtenido, pero también a partir de materiales con razones molares R_x inferiores. Este último es el caso de los caolines de razón molar $R_{\text{caolín}}$ ajustada por reacción con ácidos o sales inorgánicas, los cuales presentan un comportamiento paralelo al de los caolines calcinados a temperaturas superiores a 900 °C, dando lugar a soluciones en las que el caolín en suspensión no da lugar a la aparición temprana de fases zeolíticas de gran estabilidad (sodalita y/o zeolitas A y P). A diferencia del caso de los caolines calcinados, un caolín de razón molar $R_{\text{caolín}}$ ajustada por reacción con ácidos o sales inorgánicas muestra valores de conversión de silicio y aluminio superiores lo cual conducirá a rendimientos superiores y a una mayor pureza de la zeolita final obtenida.
18. El método de adición de una fuente externa de silicio ha demostrado ser útil cuando se emplean fuentes de silicio adicional altamente solubles. El método de ajuste por eliminación de aluminio da lugar a materiales cuyo comportamiento es similar al que muestra el caolín con una fuente adicional de sílice altamente soluble lo cual implica que la reactividad de un caolín de razón molar $R_{\text{caolín}}$ ajustada es muy elevada. El procedimiento propuesto para la síntesis de una zeolita X es generalizable a la síntesis de una zeolita A si se extrae el aluminio y luego éste se retorna a la solución en la que se sintetizará la zeolita.

