

ADSORCION DE VAPORES DE AGUA EN ZEOLITA NATURAL MEXICANA

Gelasio Aguilar Armenta, Susana Toledo Flores.

Departamento de Química del Instituto de Ciencias de la
Universidad Autónoma de Puebla. M.A.C. 219, Puebla, Pue.

RESUMEN

Se estudia la adsorción de agua en ZAPS (erionita) por los métodos estático y dinámico. Al aumentar la temperatura de preactivación de 186 a 407°C la cantidad de vapores de agua adsorbida, a partir del aire atmosférico, se incrementa de 11.3 a 19.64 % (en peso) con puntos de rocío $< -48^{\circ}\text{C}$. Los pretratamientos con HCl influyen en la capacidad desecadora del sólido. Esta influencia depende de la temperatura de preactivación. Al pretratar el adsorbente a 186°C, la modificación química provoca un aumento de la capacidad de adsorción respecto a la del adsorbente sin tratamiento químico y a 300°C se observa todo lo contrario.

INTRODUCCION.

El método de la adsorción se utiliza ampliamente en la industria química. Por medio de este método se lleva a cabo la purificación y desecado profundo de flujos de líquidos y gases, mejorando la calidad de las materias primas y los productos finales de un proceso tecnológico.

Una de las características fundamentales, que lo hacen distinto a otros métodos de purificación, consiste en que la aplicación de este método permite la eliminación simultánea y selectiva de varios componentes nocivos. Así por ejemplo, el agua, bióxido de carbono, acetileno y sulfuro de hidrógeno son retenidos totalmente del aire atmosférico por adsorbentes de tipo zeolítico.

Debido a que la aplicación de los adsorbentes en plantas industriales está sujeta a su uso en forma periódica (desactivación-activación), el método adsorptivo no puede competir, cuando la concentración de las impurezas es demasiado alta, con los métodos continuos convencionales. Sin embargo, la práctica ha demostrado, que el primero es el único método que asegura una purificación y desecado total de las materias primas. Estas circunstancias obligó a los científicos e ingenieros tecnólogos diseñar esquemas industriales combinados, en los cuales, por medio de la aplicación de los métodos continuos comunes (absorción y rectificación), es eliminada previamente una gran parte de impurezas, y luego la purificación total se lleva a cabo en adsorbentes. Con esa finalidad se usa

ampliamente adsorbentes, con una superficie interna (meso y microporosos) bastante desarrollada, tales como: silicagel, alúminas, carbón activado, zeolitas de origen sintético y natural. Las conveniencias de utilización, a nivel industrial, de las zeolitas obedecen a que éstas presentan propiedades adsorptivas completamente distintas a la de los adsorbentes convencionales. En primer lugar, las zeolitas son capaces de adsorber grandes cantidades de vapores de agua a bajas presiones parciales y la efectividad de desecado de corriente de gases disminuye no tan drásticamente, al aumentar la temperatura, como ocurre con la del silicagel y alúminas. Además, estos materiales son capaces de separar las mezclas de gases en sus componentes en base al efecto de "tamiz molecular". De tal manera, que durante los procesos de desecado de sistemas policomponentes las zeolitas adsorben selectivamente las moléculas de agua, actuando sólo como desecadores. A presiones parciales altas de vapores de agua, la efectividad de las zeolitas es comparable con la de la silicagel y alúminas. Es por esto que con el fin de aumentar el período de funcionamiento de la zeolita como ultradesecador, generalmente se lleva a cabo una eliminación previa de los vapores de agua por medio de desecadores convencionales y, posteriormente, el flujo de gases semidesecado se comunica a adsorbentes con zeolitas para realizar el desecado profundo.

El objetivo del presente trabajo está dirigido al estudio de la adsorción de vapores de agua, utilizando adsorbentes naturales de tipo zeolítico, y al establecimiento de su poder de

desechado del aire atmosférico.

ANTECEDENTES

Una de las propiedades fundamentales de los adsorbentes zeolíticos consiste en que, las isoterms de adsorción a bajas presiones parciales de vapor de agua, así como de muchas otras sustancias, presentan un salto brusco, prácticamente sobre el eje de las ordenadas y, posteriormente, al aumentar la presión relativa la cantidad de sustancia adsorbida permanece invariable, es decir, se observa un estado de saturación (plato) de la estructura microporosa. De acuerdo a la clasificación de BDDT [1] estas isoterms pertenecen al tipo I.

En la zona inicial de la isoterma, la capacidad de retención de vapores de agua que presentan los adsorbentes tradicionales (silicagel, -- alúmina) es extremadamente inferior a la de los adsorbentes zeolíticos. Así por ejemplo se reporta [2,3], que para una presión parcial de vapores de agua igual a 0.01 Torr, las cantidades de sustancia adsorbida (% en peso) por la alúmina, silicagel, NaA y NaX son, respectivamente: 2.0, 0.4, 6.0 y 9.0.

Otra de las particularidades de las zeolitas consiste en que la efectividad de eliminación de vapores de agua a temperaturas elevadas es mucho mayor que la de los adsorbentes convencionales. Así, por ejemplo, a $t=100^{\circ}\text{C}$ y $P=10$ Torr la capacidad adsorptiva de las zeolitas alcanza valores de 15-16(%), e incluso a 200°C adquiere valores considerables del orden de 4%. En estas condiciones, adsorbentes como la alúmina y el silicagel retienen cantidades de agua prácticamente iguales a cero [4]. La posibilidad de llevar a cabo el proceso de desecado a temperaturas altas es particularmente importante en aquellos casos cuando el gas, que se recoge de zonas de alta temperatura, debe ser reciclado a los adsorbentes. En algunos casos, por ejemplo, para la realización de los procesos de desecado del gas natural, la sustitución de los adsorbentes comunes por zeolitas permite reducir el tiempo de enfriamiento, conduciendo a una disminución considerable del consumo energético y a la simplificación del esquema tecnológico.

Las zeolitas atrapan fácilmente la humedad, pero es muy difícil desorberla en la etapa de regeneración. Por ejemplo se reporta [5], que al regenerar las zeolitas con gas precalentado hasta 350°C con punto de rocío igual a -40°C , la humedad residual del adsorbente es de aproximadamente igual a 0.8 % (en peso). Para mayores detalles sobre las condiciones del proceso de regeneración de las zeolitas en procesos de desecado, se recomienda consultar el trabajo [6].

La capacidad de retención de vapores de agua que poseen las zeolitas depende de la estructura microporosa y de la naturaleza del catión predominante. En la zeolita de tipo A, el intercambio de 2 cationes de Na por uno de Ca provoca un aumento del diámetro de las ventanas de entrada en la estructura microporosa, incrementándose el volumen total de microporo. La efectividad de retención de H_2O de la CaA es mayor que la de NaA [7].

La sustitución de sodio en las zeolitas A y X por otros cationes provoca variaciones drásticas de sus capacidades adsorptivas [8,9]. La capacidad disminuye en el orden siguiente: a) cationes bivalentes: $\text{Mg} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Ca} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$; b) cationes monovalentes: $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$.

Como resultado de las investigaciones en el campo de la aplicación de zeolitas naturales se ha establecido que, para algunos procesos, los productos zeolíticos naturales no sólo son tan efectivos como las de origen sintético, sino que incluso los superan. El poder de desecado que presentan la clinoptilolita, la erionita y la mordenita es comparable con el de la 3A [10, 11]. En la literatura química [12,13] se citan otros ejemplos indicativos sobre la rentabilidad del uso de zeolitas naturales. Se informa [12], que el tiempo de explotación en una planta desecadora del gas natural a nivel de planta piloto, utilizando clinoptilolita, es mayor que el correspondiente a la zeolita sintética 4A. A pesar de que éstas presentan mayores índices de la capacidad adsorptiva y, por lo tanto, del punto de rocío del gas natural, se concluye [14] que es más rentable utilizar, en este proceso, la clinoptilolita que la de origen sintético. Para presiones parciales bajas (< 4 Torr), las zeolitas naturales [15] adsorben mayores cantidades de agua que los adsorbentes tradicionales. Al aumentar el contenido de humedad, la alúmina y el silicagel son más efectivos. La erionita es capaz [16] de adsorber hasta 20 % de vapores de agua y la efectividad de retención depende marcadamente del tipo de catión predominante en la estructura del sólido. La filipsita es también otra zeolita natural con una alta capacidad de adsorción dependiendo ésta de la naturaleza de los cationes de intercambio [17,18]. La disminución del radio del catión, que compensa la carga negativa del esqueleto, provoca un aumento de la capacidad adsorptiva, la cual puede alcanzar valores de hasta 22 % (en peso).

PARTE EXPERIMENTAL.

El proceso de adsorción de vapores de agua en los adsorbentes naturales, preactivados térmica y químicamente, fue estudiado en condiciones estáticas y dinámicas. El método del dese-

cador ($\pm 4\%$ de error) es muy sencillo y se utiliza ampliamente en los laboratorios de control de calidad de adsorbentes. La esencia del método consiste en que una determinada cantidad de adsorbente, previamente llevada a peso constante por calentamiento, se coloca en un pesafiltro y éste a su vez se introduce a un desecador en cuyo fondo se encuentra el adsorbato en estado líquido. Si el adsorbato es agua, su presión de vapor está determinada por soluciones saturadas de sales, o de ácido sulfúrico, a diferentes concentraciones [19]. La cantidad de vapor de agua adsorbida se encuentra por diferencia de peso del pesafiltro antes y después de la adsorción. La efectividad del proceso de desecado del aire atmosférico, así como la activación térmica previa de los adsorbentes, se establecieron por el método de "Punto de rocío" (método dinámico). La preactivación se llevó a cabo en flujo de aire por calentamiento. Se consideró que la activación de los sólidos había concluido, cuando la temperatura del punto de rocío del aire en la entrada y salida de la columna (vidrio Pyrex) era la misma. En el inicio de la etapa de activación, el punto de rocío del aire en la salida de la columna aumenta (desorción) y posteriormente permanece constante. Una vez eliminada toda el agua posible a la temperatura de trabajo dada, el punto de rocío del aire disminuye, alcanzando su valor inicial. Si se grafica los valores del punto de rocío contra volumen o tiempo de activación, observaremos una línea semejante al perfil de un "plato boca abajo". El proceso de enfriamiento del adsorbente hasta temperatura ambiente se llevó a cabo en flujo de He (8 ml/min). Durante el proceso de desecado, el punto de rocío del aire atmosférico cae bruscamente y luego permanece constante mientras la superficie (volumen) del sólido no se sature. El estado de saturación se establece por el aumento brusco del punto de rocío, alcanzando rápidamente el valor del aire en la entrada de la columna. De tal manera que si construye el gráfico anteriormente mencionado, se estaría observando una línea semejante a un "plato (o taza) boca arriba". En el caso de las zeolitas, con toda seguridad, se dibujaría el perfil de una "olla expres boca arriba", es decir, un desecado profundo. La cantidad de vapores de agua retenida por el adsorbente se calculó en base al estado de saturación. A partir del contenido de humedad en el aire inicial, y la cantidad de aire desecado por el adsorbente, se encuentra la efectividad del proceso.

Las determinaciones de la temperatura del "punto de rocío" se realizaron en un aparato comercial (marca ALNOR, serie 733). La esencia del método consiste en que se recoge una porción de gas y por medio del compresor manual, se comprime en la ventana de observación hasta una cierta presión. Posteriormente se realiza la expansión repentina. Si como resultado de la compresión la presión parcial alcanzó el valor de la presión de vapor saturado del agua, se llevará a cabo la con-

densación de vapores y observaremos una niebla. Es necesario subrayar, que si la compresión es demasiado alta se formará una niebla espesa en forma de nube, provocada por la sobresaturación y conduciendo por lo tanto a mediciones erróneas del punto de condensación. La determinación exacta del punto de rocío exige que la compresión sea tal, que garantice la formación de una niebla muy fina.

La cantidad de agua adsorbida en un gramo de adsorbente (% en peso) se calculó por la fórmula:

$$a = \frac{BC}{g} 100$$

donde: B es la humedad absoluta (gr/M^3) del aire en la entrada de la columna; C es el volumen (M^3) del aire desecado.

El adsorbente natural en estudio es un producto zeolítico natural (ZAPS), que contiene un 75-80% de erionita, proveniente de la zona norte del Estado de Sonora.

RESULTADOS Y DISCUSION

Retención de la humedad del aire en régimen de flujo.

El adsorbente (12.30 g.; malla 20-40) se colocó en la columna de vidrio ($L = 20 \text{ cm}$, $d = 1 \text{ cm}$) y se sometió a calentamiento (300°C) en flujo de aire (889.8 ml/min). Una vez concluido el proceso de preactivación, se comunicó aire a una velocidad de 889.9 ml/min con un punto de rocío inicial igual a 6.5°C (7.5 gr/M^3). El proceso de desecado se muestra en la Fig. 1. De esta figura se observa que, el punto de rocío disminuye bruscamente y aumenta de la misma manera cuando el adsorbente se satura. La línea punteada indica que la profundidad del proceso de desecado fue tal, que sobrepasó el límite de detección del aparato (-48°C). La cantidad de vapores de agua retenida (actividad dinámica) fue igual a 17.62 % (en peso). En la tabla 1 se citan los resultados de la influencia de las condiciones de pretratamiento en la actividad dinámica del adsorbente.

Si se toma como referencia (tabla 1) el valor de la actividad dinámica correspondiente al pretratamiento de 192°C se establece, que al activar el adsorbente a 300 y 407°C la capacidad de retención de vapores de agua aumenta en 56 y 74%, respectivamente. Se observa, asimismo, que el pretratamiento a 407°C provoca un incremento del 11% de la actividad en relación a la obtenida a 300°C . Esto indica que la preactivación a esta temperatura es más que suficiente para obtener altos índices en retención.

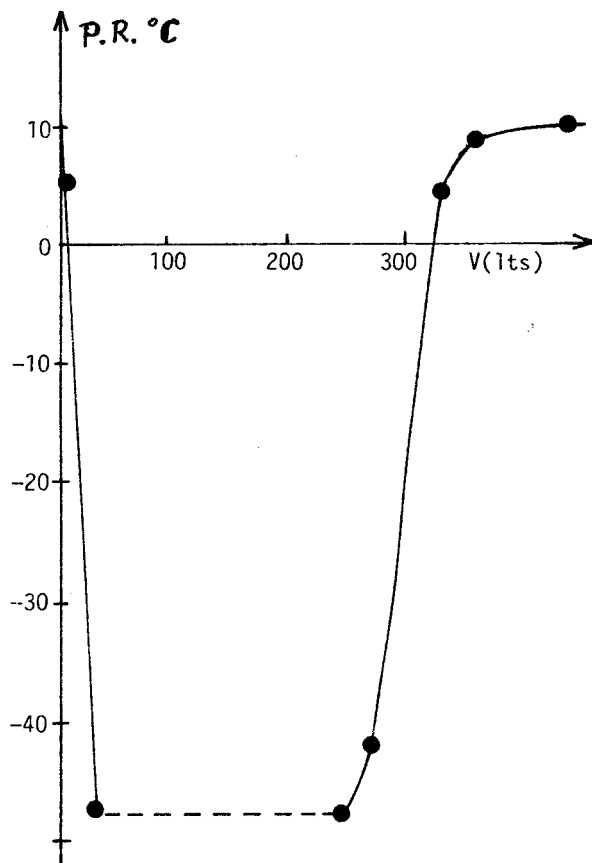


Fig. 1. Proceso de desecado del aire atmosférico. Adsorbente ZAPS. Tem. de pretratamiento = 300°C.

Premodificaciones químicas de ZAPS.

Debido a que la adsorción de las moléculas de agua en zeolitas se lleva a cabo fundamentalmente en los cationes presentes en sus estructuras, era importante investigar la influencia de los pretratamientos con soluciones de HCl en la capacidad adsorptiva. Se escogieron concentraciones

bajas para evitar desaluminizaciones. La modificación ácida se llevó a cabo por el método de reflujo.

En la tabla 2 se dan los resultados obtenidos a dos temperaturas de preactivación (186 y 300°C)

Tabla 2. Características del proceso de desecado del aire atmosférico; adsorbente ZAPS, pretratado térmica y químicamente; t = 20°C; malla 20-40.

N, HCl	Tratamientos térmicos previos °C.			
	186		300	
	P/Ps	% en peso	P/Ps	% en peso
0	0.43	11.30	0.41	17.87
0.1	0.57	11.44	0.29	17.36
0.25	0.42	13.09	0.55	17.43
0.35	0.47	13.64	0.50	15.48
0.50	0.48	14.47	0.43	15.30
0.75	0.48	12.38	0.38	15.37

De estos resultados se deduce que al aumentar la concentración de ácido de 0.1-0.5 N, a 186°C de pretratamiento, se registra un incremento de la cantidad de vapores de agua: de 11.4 a 14.4%. El aumento de la concentración de ácido hasta 0.75 N provoca una disminución de esta propiedad pero aún superior a la de la zeolita sin tratamiento químico. El incremento de la temperatura de preactivación hasta 300°C condujo a comportamientos completamente distintos. En el intervalo de 0.1-0.25 N, la capacidad de retención permanece prácticamente constante e igual a la del adsorbente sin tratamiento químico. El aumento sucesivo de la concentración provoca una disminución y luego una constancia de la cantidad de sustancia adsorbida.

Las cantidades (en p.p.m.) de los cationes extraídos del sólido por el ácido están resumidos en la tabla 3.

El orden de extracción de cationes es: Ca > Na >> K. Tomando en cuenta que Ca se encuentra en menores cantidades que Na y K (tabla 4) se deduce que la modificación química enriquece al sólido de K. El aumento de la canti-

Tabla 1. Características del proceso de desecado del aire atmosférico Adsorbente ZAPS (natural, malla 20-40. t = 20°C; Ps = 17.45 mmHg.

Pretratamiento: t°C	Waire ml/min	P.R. °C aire inicial	Humedad absoluta g/m ³	P mmHg	Humedad relativa P/Ps	P.R. aire desecado °C	Actividad dinámica % (en peso)
192	857.1	7.0	7.7	7.5	0.427	-47	11.3
300	889.9	6.5	7.5	7.25	0.413	< -48	17.62
407	1019.4	18.0	15.2	15.3	0.872	< -48	19.64

Tabla 3. Análisis de las aguas de lavado por flamometría (p.p.m). Ads. ZAPS. Tratamientos químicos con HCl (N), a reflujo (5 Hs) 10g. Zta/50 ml de solución ácida.

N, HCl	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Agua de lavado de Cl ⁻ , ml.
0.1	55.2	4.85	150	200
0.25	56.4	7.10	190	250
0.35	63.0	8.0	219	260
0.50	67.6	10.1	290	280
0.75	70.0	13.9	200	510

Tabla 4. Composición química (% en peso) de ZAPS (sin tratamiento químico) Absorción atómica.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O
59.45	11.17	2.40	0.60	0.85	3.80	14.55	16.85

dad adsorbida (tabla 2, 186°C) puede obedecer a que el ácido elimina, fundamentalmente, los cationes Ca (así como también otros materiales no-zeolíticos) que se encuentran en las ventanas de entrada, permitiendo una penetración mayor de las moléculas de agua en la microporosidad. El hecho de que la cantidad de vapores de agua adsorbida en el adsorbente natural sea menor que la del adsorbente con tratamiento químico, probablemente indica que la temperatura (186°C) de preactivación no fue suficiente para la deshidratación completa de los cationes Ca. El aumento de la temperatura de preactivación (300°C) tal vez sea suficiente para la deshidratación completa de Ca.

Con el fin de comparar la efectividad del proceso de retención de vapores de agua por adsorbentes zeolíticos naturales mexicanos, se estudió el proceso de desecado del aire en zeolitas sintéticas de importación (tabla 5).

Tabla 5. Tabla comparativa del proceso de adsorción de vapores de agua a partir del aire.

Adsorbente	Tratamientos térmicos previos, °C.			
	186		300	
	P/Ps	% en peso	P/Ps	% en peso
4A	0.40	13.19	0.35	17.67
Trisiv (U. Carbide)	0.40	12.24	0.40	20.80
ZAPS	0.43	11.30	0.41	17.87
ZNM2	0.35	7.56	0.43	8.53

El producto zeolítico natural ZNM2 (clinoptilolita) presenta una efectividad de desecado en 40-60 % inferior que las zeolitas sintéticas, para ambas temperaturas de activación. La zeolita natural ZAPS (temp. de pretrat. 186°C) adsorbe vapores de agua en 14 y 7% menos que las zeolitas sintéticas. Sin embargo para tratamientos a 300°C compite con la 4A y su capacidad disminuye en 14% respecto a la del "trisiv".

Adsorción de humedad en condiciones estáticas.

En la fig. 2 están representadas las isotermas de adsorción. El tratamiento previo con HCl (0.25-8 N) se llevó a cabo por el método de evaporación total. La preactivación se realizó a 180°C hasta peso constante. De estos resultados se observa que para concentraciones inferiores a 2N, los adsorbentes modificados presentan mayor actividad que el adsorbente natural sin tratamiento químico. Sin embargo, para modificaciones con HCl a 8N, la adsorción de agua, para P/Ps < 0.75, es menor que para el adsorbente sin tratamiento químico, lo cual puede obedecer a una desaluminización parcial. El hecho de que el pretratamiento con HCl a concentraciones menores que 2.0 haya provocado un aumento de la capacidad de adsorción, en relación a la isoterma 1, puede obedecer a la participación de una mayor cantidad de microporos. La disminución de la cantidad de sustancia adsorbida para concentraciones superiores a 0.25N (isotermas 3, 4, fig. 2) se debe a la eliminación cada vez más drástica de cationes. En esta figura, con fines de comparación, se incluye la isoterma de adsorción en las zeolitas sintéticas.

CONCLUSIONES

1. El método del "punto de rocío" es un método apropiado para la determinación de la actividad dinámica de adsorbentes en procesos de desecado del aire atmosférico.
2. La preactivación a 300°C es suficiente para alcanzar valores considerables de la capacidad de retención de vapores de agua en régimen de flujo.
3. Los pretratamientos con HCl (0.1-0.7N) influyen en la efectividad de adsorción de vapores de agua a partir del aire atmosférico. Esta influencia depende de la temperatura de preactivación de ZAPS.
4. Se ha establecido, que el pretratamiento de ZAPS con ácido (0.25N), por la técnica del desecado total, conduce a capacidades de adsorción cercanas a las de 4A (P/Ps ≈

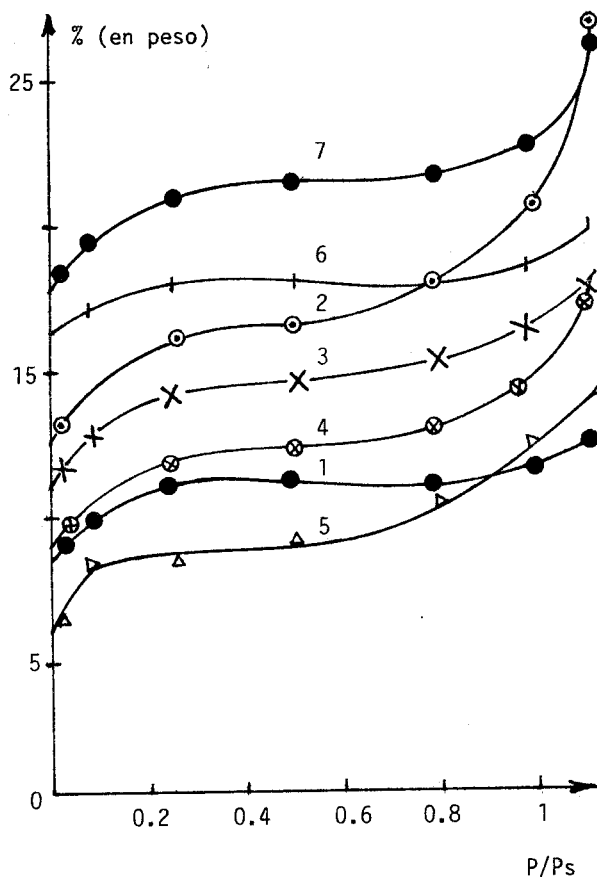


Fig. 2. Influencia de los tratamientos ácidos en la adsorción de vapores de agua (ZAPS). 1-Natural; 2-0.25N; 3-1N; 4-2N; 5-8N; 6-4A; 7-Trisiv (Union Carbide).

0.6). Para presiones relativas mayores, la zeolita natural mexicana supera a esta zeolita sintética.

BIBLIOGRAFIA

1. Brunauer S. Deming. L.S., Deming, W.S., Teller., J. Amer. Chem. Soc., 1723 (1940).
2. Keltzev N.V. Osnovi adsorbtsionoi tiejnikii Moskva. Izd. Jimia (1976). str. 370 (en ruso).
3. Thomas, T.L., Clark, E.L., "Proc. 46 th Ann Convent. Natur. Gas Processors Assoc., Houston Tex., 1967. Techn. pap. S.L., s.a., p. 51-60.
4. Moiseichuk O.V. Kelsev N.V. -VKn Trudy MJTI im Mendelieva, 1974, vuip. 79, st. 50-51.

5. Mittelstrass M., Furtig H., Weber M. Chem. Technik, 1969, Bd. 21 N 2, S. 90-96.
6. Hales G.E., Hydrocarbon Processing, 1971, V. 50, Nº 6, p. 151-154.
7. Breck D.W., Eversole W.G., Milton, R.M., Reed T.B., Thomas T.L., J. Amer. Chem. Soc. 78, 5963 (1956).
8. Neimark. Izv. AN SSSR, Ser. Jim., 1965, 959.
9. Rastrenenko A.I. y dr Sb. "Sinteticheskie tzeoliti" M., Izd-vo AN SSSR, 1962, str. 46 (en ruso).
10. Hales G.E., Chem. Eng. Progress, 1971, V. 67, Nº 11, p. 49-53.
11. Connel J.A., Hydrocarbon Process. a. Petrol. Ref., 1963, V. 42, Nº 12, p. 97-98.
12. Torii K. In: Natural Zeolites. Ocurrance, Propoerties, Use. Pergamon Press, 1978, p. 441-450.
13. Tsishvili G.B. y dr. Soobshenis AN GSSR, T. 81, Nº 2. str. 369-371 (en ruso).
14. Tiomentzieva S.A., Autoreferat. Kand. diss. Ufinski nieftinói In-t, Ufa. RSDSR, 1980, (en ruso).
15. Bielitzki I.A. y dr. Izv. SO AN SSSR, Ser. Jim., 1971, vuip, 5, str. 138-140 (en ruso)
16. Peterson D.L., Helfferich F., Blytas G.C. J. Phys. Chem. Solids, 1965, V. 26, p. 835-848.
17. Hoss H., Roy R. Beitz. Miner. and Petr. 1960, V. 7, p. 389-408.
18. Barrer R.M., Munday B.M. J. Chem. Soc., A., 1971, p. 2904-2909.
19. Keltzev N.V., Osnovi adsorbtsionoi tiejnikii Moskva. Izd. Jimia (1976), str. 40, (en ruso).