



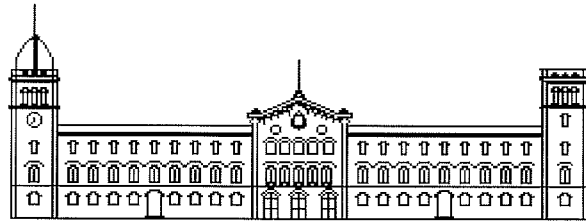
# Procesos industriales de acondicionamiento de caolín para su utilización como materia prima en la síntesis de zeolita X

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](http://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](http://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](http://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**

---

# 5. RESULTADOS Y DISCUSION

---

## 5.1.- MATERIAS PRIMAS

### 5.1.1.- Selección de las materias primas

Con el fin de elegir el caolín con el que se iba a trabajar se obtuvieron y analizaron caolines de distinta procedencia. Se entendió que el caolín más adecuado para el trabajo de investigación debía ser aquel que dispusiera de extensos yacimientos, que los mismos estuviesen siendo explotados en la actualidad y su calidad fuese adecuada y regular a lo largo del tiempo. En igualdad de condiciones la elección se hizo en favor de aquel caolín cuya cantera estuviese más próxima y/o su precio CIF<sup>1</sup> (destino Barcelona) fuese menor.

El criterio de calidad empleado se refiere a la composición mineralógica y química del caolín. Respecto de la primera, se prefirieron aquellos caolines libres o casi libres de feldespatos, turmalina, minerales de hierro y titanio. Aunque es de desear un contenido elevado en caolinita, la presencia de mica y cuarzo no fue un motivo para descartar el caolín pues se consideró que podría permitir analizar la influencia de la presencia de estos minerales, y porque habitualmente el precio de un caolín se halla en relación directa a su pureza. En cuanto a la composición química se prefirieron caolines con contenido bajo o medio en hierro y titanio, no descartando totalmente su presencia con el fin de poder estudiar la efectividad de cada uno de los métodos en la eliminación de estos componentes. Al haber descartado ya aquellos caolines cuyo análisis mineralógico daba como resultado la presencia de minerales de hierro y/o titanio, el estudio se centró exclusivamente en el efecto de tales métodos sobre hierro y titanio presentes en forma de sustitución isomorfa. Se decidió no estudiar el efecto de dichos métodos sobre los minerales de hierro y titanio que acompañan al caolín por entender que ya se han descrito procedimientos eficaces con esta finalidad. Se prefirieron materiales con un valor de LOI no muy elevado, indicativo de ausencia de carbonatos y/o materia orgánica. Se evaluó también la presencia de algunos metales pesados, como Pb, descartando aquellos con contenidos elevados equivalentes o superiores a 50 ppm en Pb. Por último, en lo que respecta al tamaño de partícula se aceptó el proporcionado

---

<sup>1</sup> CIF: Cost, Insurance and Freight (coste, seguro y transporte).

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Tabla 5.1.1.-** Composición mineralógica y cristalinidad de los caolines seleccionados para el estudio comparativo

Código	Región	País	Caolinita	Mica	Cuarzo	Feld.	Total	HI
			%	%	%	%	%	
USA01	Georgia	USA	97	0	3	0	100	1,15
UK01	Cornwall	UK	88	12	tr.	0	100	1,14
UK02	Cornwall	UK	87	13	tr.	0	100	1,15
UK03	Cornwall	UK	85	12	1	2	100	1,07
UK04	Cornwall	UK	80	16	2	2	100	1,05
DE01	Alemania	Alemania	99	1	tr.	tr.	100	1,25
DE02	Alemania	Alemania	91	9	tr.	0	100	0,68
ES01	Asturias	España	97	3	tr.	0	100	0,78
ES02	Galicia	España	92	8	tr.	0	100	1,26
ES03	Galicia	España	86	0	8	6	100	n.d.
ES04	Galicia	España	92	8	tr.	0	100	0,81
ES05	Galicia	España	91	9	tr.	0	100	0,68
ES06	Castilla-M	España	98	2	tr.	0	100	1,07
ES07	Castilla-M	España	99	1	tr.	0	100	1,08
BR01	Amazonas	Brasil	98	2	tr.	0	100	1,00
CO01	Antioquía	Colombia	95	3	2	0	100	0,64
IN01	Orissa	India	92	4	4	0	100	0,33
IN02	Orissa	India	93	2	5	0	100	1,37
IN03	Orissa	India	93	3	4	0	100	1,32
IN04	Orissa	India	83	3	14	0	100	1,22
IN05	Orissa	India	100	0	0	tr.	100	1,21
IN06	Orissa	India	100	0	tr.	0	100	1,16
CH01	Tian Jing	China	84	16	0	0	100	1,01

tr.: trazas                      n.d. no disponible

por los diferentes suministradores apreciando, no obstante, que en todos los casos se trataba de tamaños muy pequeños en el rango de las micras lo cual redundará en una mayor facilidad para la reacción química. Un resumen de los resultados obtenidos se muestra en las tablas 5.1.1 y 5.1.2.

### 5.1.2 Análisis del caolín seleccionado

El material seleccionado fue el codificado como UK03, un caolín procedente de la región de Cornwall (Reino Unido) como el suministrado habitualmente por English China Clay International Europe Ltd.

**Análisis mineralógico.** (i) *Análisis cualitativo.* se observó la presencia de cuatro fases: caolinita (fase mayoritaria), mica (illita), cuarzo, y feldespato (albita/ortoclasa). No se detectó la presencia de turmalina, óxido de titanio, óxido de hierro ni otras formas



MATERIAS PRIMAS

**Tabla 5.1.2.-** Composición química de los caolines seleccionados para el estudio comparativo

Código	Región	País	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	LOI
			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
USA01	Georgia	USA	45,73	37,36	0,79	0,37	0,33	0,10	0,18	0,24	0,06	14,85
UK01	Cornwall	UK	47,58	36,01	0,88	0,09	2,61	0,37	0,10	0,17	0,20	11,99
UK02	Cornwall	UK	47,91	35,96	0,80	0,05	2,70	0,41	0,09	0,18	0,19	11,71
UK03	Cornwall	UK	47,02	36,81	1,05	0,11	1,90	0,28	0,06	0,15	0,10	11,96
UK04	Cornwall	UK	48,00	37,00	0,77	0,03	2,30	0,30	0,07	0,11	0,10	12,00
DE01	Alemania	Alemania	47,58	36,16	0,50	0,45	1,73	0,12	0,08	0,25	0,08	13,06
DE02	Alemania	Alemania	45,65	36,58	1,73	0,64	1,97	0,22	0,13	0,15	0,08	12,86
ES01	Asturias	España	52,14	35,02	0,60	1,06	1,29	0,14	0,08	0,51	0,09	9,07
ES02	Galicia	España	46,40	37,57	0,91	0,36	1,21	0,14	0,09	0,16	0,10	13,06
ES03	Galicia	España	51,50	33,80	0,75	0,05	1,25	0,23	0,17	0,00	0,08	12,17
ES04	Galicia	España	48,70	38,00	1,32	0,14	1,91	0,20	0,00	0,15	0,00	9,58
ES05	Galicia	España	46,51	37,18	1,23	0,15	1,29	0,25	0,09	0,24	0,18	12,88
ES06	Castilla-M	España	49,15	36,60	0,44	0,18	0,74	0,11	0,15	0,19	0,10	12,34
ES07	Castilla-M	España	48,63	38,78	0,47	0,16	0,61	0,11	0,15	0,15	0,10	10,84
BR01	Amazonas	Brasil	47,91	36,18	0,40	0,18	0,49	0,11	0,14	0,14	0,09	14,36
CO01	Antioquía	Colombia	48,51	34,13	0,93	0,09	1,93	0,22	0,04	0,12	0,09	13,94
IN01	Orissa	India	46,21	36,56	1,79	1,63	0,11	0,03	0,04	0,06	0,00	13,57
IN02	Orissa	India	46,83	37,52	1,09	0,54	0,99	0,07	0,00	0,05	0,00	12,91
IN03	Orissa	India	46,64	37,22	1,38	0,55	1,04	0,10	0,01	0,05	0,00	13,01
IN04	Orissa	India	48,78	37,98	2,03	0,61	0,97	0,10	0,03	0,10	0,00	9,40
IN05	Orissa	India	44,80	38,20	1,72	1,26	0,00	0,17	0,00	0,09	0,00	13,76
IN06	Orissa	India	47,72	37,33	1,26	0,48	0,21	0,23	0,12	0,05	0,00	12,60
CH01	Tian Jing	China	48,30	33,19	0,94	1,01	1,38	0,17	0,16	0,12	0,28	14,45

minerales. En la figura 5.1.1 pueden observarse los picos característicos de la caolinita, mica y cuarzo. **(ii) Análisis cuantitativo.** Los resultados se presentan en la tabla 5.1.3. Se trata de una mezcla cuyo componente mayoritario es caolinita, con un cierto porcentaje de mica y cuarzo. El resto de componentes mantiene un porcentaje muy bajo debido al tratamiento a que es sometido el caolín con posterioridad a su extracción. **(iii) Cristalinidad.** El HI obtenido para el caolín de partida indica que se trata de un caolín bien cristalizado, como corresponde a los caolines de la región de Cornwall. Este hecho se confirma mediante el análisis por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) cuyas bandas corresponden a un caolín bien cristalizado (figura 5.1.2) (ver apartado 2.2). Desde el punto de vista del análisis mineralógico puede concluirse que se trata de un caolín con una composición que se ajusta muy bien a la de la cantera, lo cual indica que será esperable una buena regularidad en la composición química de la materia prima a lo largo del tiempo (tabla 5.1.3).

RESULTADOS Y DISCUSION

**Tabla 5.1.3.-** Análisis mineralógico del caolín (las cifras para la cantera corresponden a 1989)

COMPONENTE	% en peso		COMPONENTE	% en peso	
	Cantera	Muestra		Cantera	Muestra
Caolinita	84	85	Feldespatos	1	2
Mica	13	12	Turmalina	1	0
Cuarzo	1	1	Otros	n.d.	0
Total	100	100			
HI	1,00	1,07			

n.d. no disponible

**Tabla 5.1.4.-** Análisis químico del caolín (las cifras para la cantera corresponden a 1989)

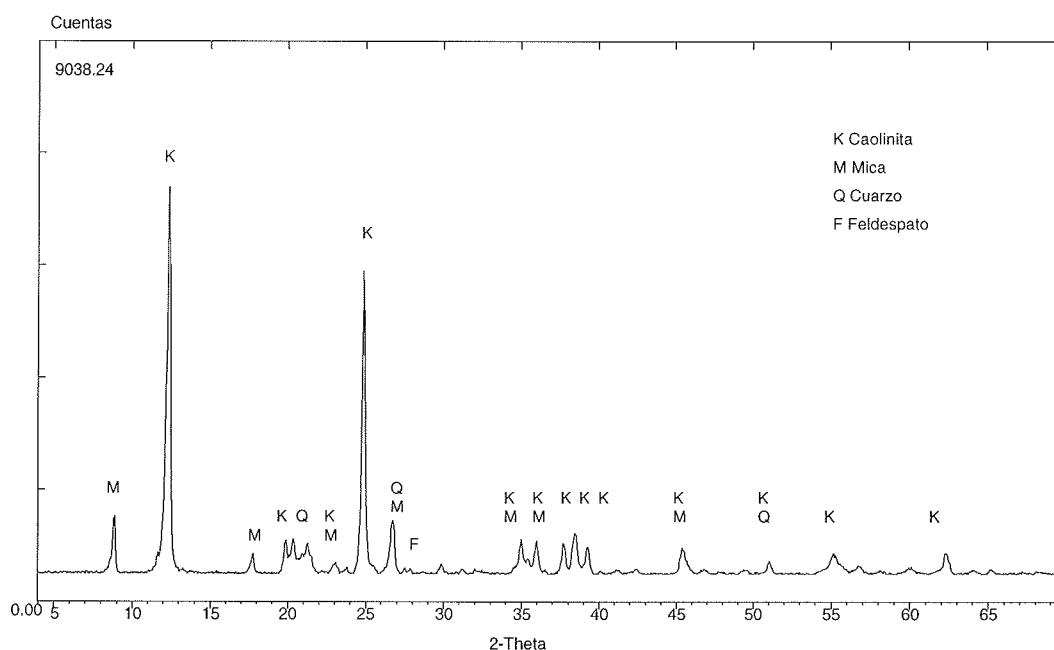
MAYORES			MENORES		
COMPONENTE	% en peso		COMPONENTE	% en peso - ppm	
	Cantera	Muestra		Cantera	Muestra
SiO <sub>2</sub>	47,8	47,02		%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,8	36,81	Na <sub>2</sub> O	0,11	0,096
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,93	1,05	C	n.d.	0,07
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,11	S	n.d.	0,06
K <sub>2</sub> O	2,00	1,90		ppm	
MgO	0,29	0,28	Pb	n.d.	18
CaO	0,06	0,06	Ba	n.d.	267
MnO	n.d.	0,01	Cr	n.d.	7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,15	Nb	n.d.	16
			Zr	n.d.	104
LOI	12,0	11,96	Y	n.d.	32
<b>Total</b>	<b>100,14</b>	<b>100,7</b>	Sr	n.d.	153
			Rb	n.d.	241
Humedad	n.d.	8	Th	n.d.	28

n.d. no disponible

**Análisis químico.** El análisis se llevó a cabo empleando dos técnicas diferentes: FRX para mayores e ICP-OES para menores. Los resultados obtenidos se ajustan muy bien a los típicos para un caolín de pureza elevada con un bajo contenido en Ti y Fe. Otros componentes, como Pb, se mantienen a su vez bajos. El fósforo proviene con mucha

probabilidad de los agentes dispersantes que se emplean en el proceso de purificación de caolín, aunque en algunas ocasiones pequeñas cantidades pueden hallarse acompañando al caolín en su entorno geológico original. En cuanto a la materia orgánica, el análisis muestra su ausencia prácticamente total, no existiendo tampoco carbono inorgánico en forma de carbonato, lo que puede apreciarse por la ausencia de las bandas correspondientes en el espectro FTIR (banda a  $1423\text{ cm}^{-1}$ ) (figura 5.1.2). Como conclusión puede decirse que los resultados son comparables a las cifras típicas para la cantera, lo cual indica que será esperable una buena regularidad en la composición química de la materia prima a lo largo del tiempo (tabla 5.1.4).

**Análisis morfológico de partículas por microscopía.** Se obtuvieron imágenes de microscopio electrónico de barrido y transmisión (SEM y TEM, resp.). Como se puede observar en la figura 5.1.3, el material analizado presenta la conformación en láminas característica de los caolines. Asimismo, se observa mediante microscopía de transmisión la forma hexagonal típica de las partículas de caolinita. Mediante microscopía SEM, se observó además la presencia de un porcentaje bajo de partículas de tamaño muy superior al de las partículas de caolinita y de forma muy diferente, que muy bien pudieran corresponder a cuarzo y feldespato. Espectros de difracción realizados partícula a partícula muestran que la totalidad de la fracción fina está compuesta por caolinita.



**Figura 5.1.1.-** Espectro XRD del caolín seleccionado

## RESULTADOS Y DISCUSION

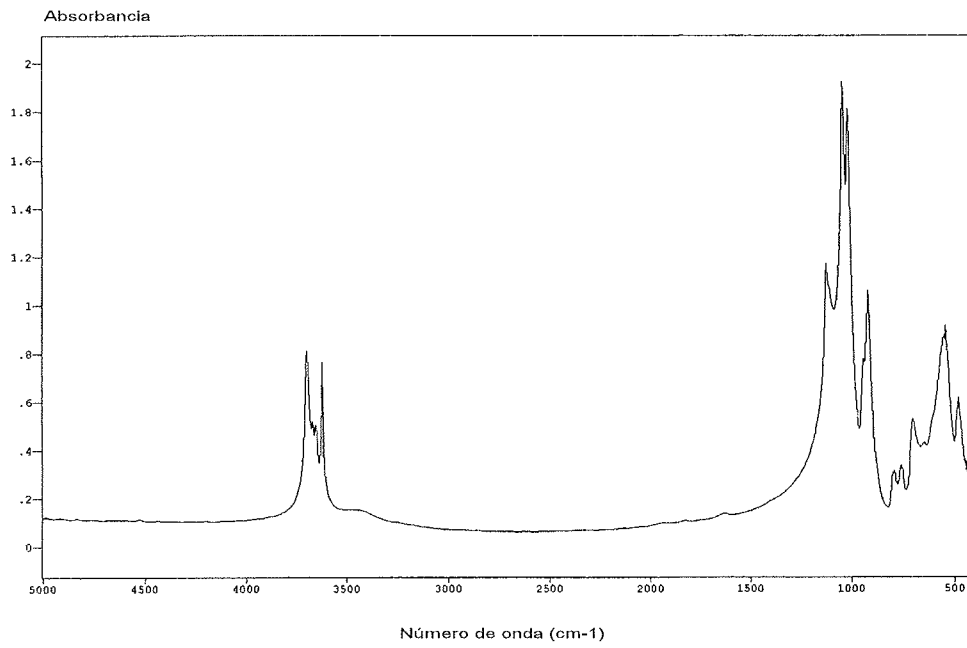


Figura 5.1.2.- Espectro FTIR del caolín seleccionado

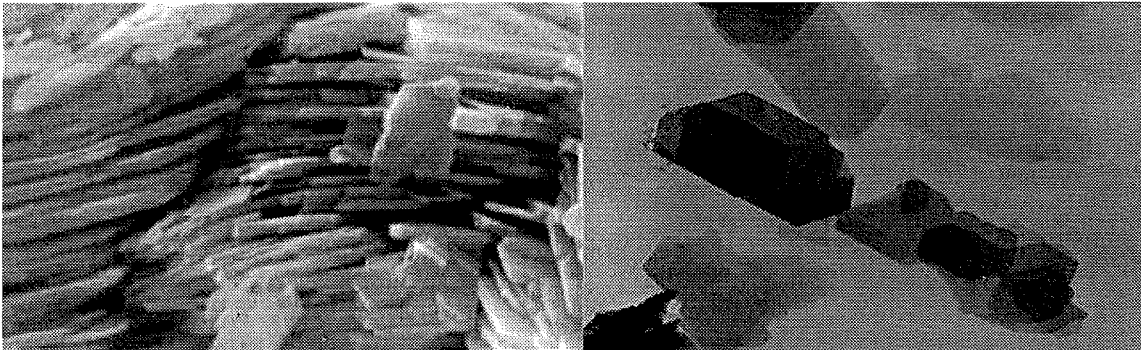


Figura 5.1.3.- Imágenes SEM (izda.) y TEM (dcha.) del caolín seleccionado (x10k)

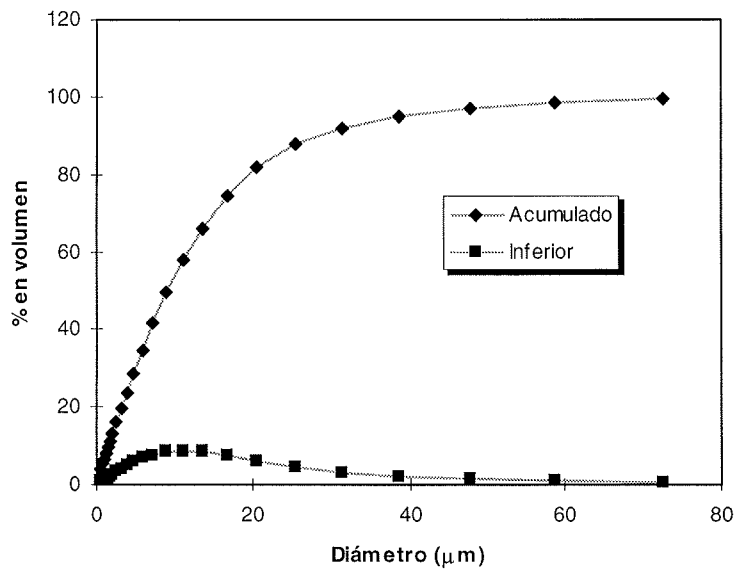


Figura 5.1.4.- Distribución de tamaño de partícula (en volumen)

**Distribución de tamaño de partículas.** La distribución de tamaños de partícula obtenida abarca un rango muy amplio, presentándose partículas de más de 15  $\mu\text{m}$  junto a otras de tamaño coloidal ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ) (figura 5.1.4). Esto dificulta notablemente la determinación de la distribución de tamaños dado que el rango de medidas es muy amplio y se extiende fuera de los límites de detección de una única técnica.

**Superficie específica. Poros.** El caolín es generalmente un material de baja superficie específica, entre 5 y 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , y carece prácticamente de mesoporos y microporos. El caolín estudiado presentó una superficie específica  $S_{\text{BET}}$  de 9,91  $\text{m}^2/\text{g}$  (tabla 5.2.3).

## 5.2.- CALCINACION DEL CAOLIN

### 5.2.1.- Planificación de los experimentos

A fin de obtener información básica tal como las curvas de pérdida de peso frente al tiempo y a la temperatura de calcinación, evolución de la cristalinidad y superficie específica, necesarios para realizar los cálculos de los apartados siguientes, se sometió el caolín a diferentes tandas de calcinación (ver planificación en el apéndice 9.2). Las variables estudiadas, así como sus rangos, se presentan en la tabla 5.2.1.

**Tabla 5.2.1.-** Variables analizadas y sus rangos

VARIABLES ANALIZADAS	SIMBOLO	UNIDADES	RANGO / VALORES
Temperatura de calcinación	$T_{\text{calc}}$	$^{\circ}\text{C}$	0 – 1000
Tiempo de calcinación	$t_{\text{calc}}$	h	0 - 5

La cantidad de muestra que se introdujo en la mufla en cada experiencia fue la necesaria para preparar caolín calcinado para las experiencias de capítulos posteriores. Aunque existe una diferencia de escala entre las experiencias de laboratorio y el horno industrial, que afecta a los resultados, éstos se consideran adecuados para poder obtener a partir de ellos los datos precisos de composición y propiedades del caolín calcinado necesarios para el estudio de las reacciones con ácidos y sales inorgánicas que se describen en apartados posteriores, dado que se aplicó la misma escala en la preparativa del caolín calcinado necesario para dichas reacciones.

### 5.2.2.- Intervalo de deshidroxilación

Para medir el intervalo de temperaturas en las que tiene lugar la deshidroxilación se utilizó una balanza termogravimétrica. El análisis termogravimétrico del caolín muestra una curva DTA característica de los caolines bien cristalizados. Se observan dos picos: uno exotérmico a  $572,65\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una energía asociada de  $-259,56\text{ J/g}$  caolín, correspondiente al comienzo del proceso de deshidroxilación, y otro endotérmico algo por debajo de  $992,89\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una energía asociada de  $+40,29\text{ J/g}$  caolín, correspondiente al inicio de la reorganización estructural que conduce a la formación de nuevas fases cristalinas (mullita y cristobalita) (figura 5.2.1). El análisis TG correspondiente a la misma muestra presenta una única pérdida de peso en torno al 12% y que se corresponde con el intervalo de temperaturas entre los dos picos descritos, lo cual corrobora que se trata del intervalo de deshidroxilación. La zona correspondiente a  $992,89\text{ }^{\circ}\text{C}$  no muestra cambio de peso lo que confirma definitivamente que se trata de la región en la que tiene lugar el inicio de la reestructuración de fases. En conclusión, y a efectos prácticos, se puede considerar que el intervalo de temperaturas en el que tiene lugar la deshidroxilación del caolín objeto de estudio es  $600 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

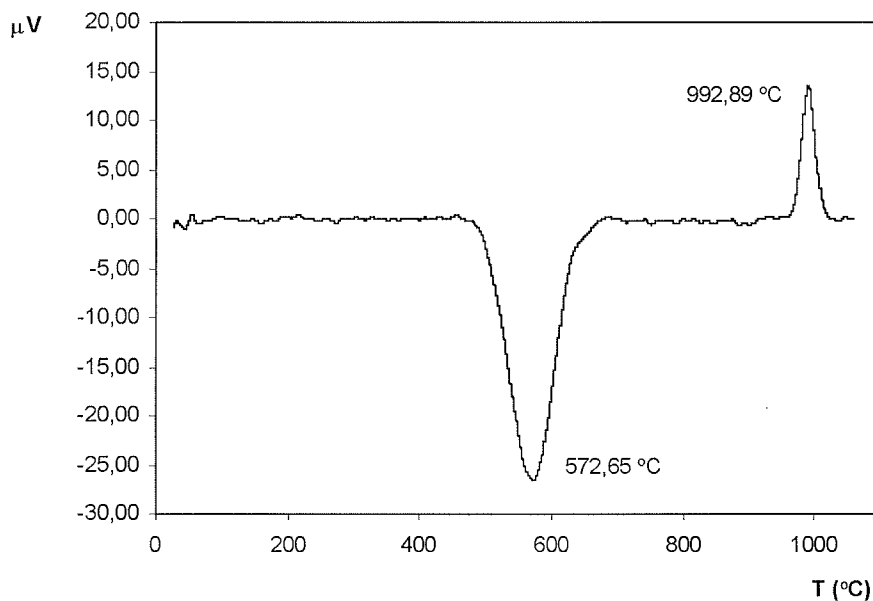


Figura 5.2.1.- Diagrama DTA del caolín

### 5.2.3.- Pérdida de cristalinidad

Se ha demostrado que el estado de desorganización cristalina y la reactividad de la metacaolinita son máximas cuando las muestras son calcinadas dentro del intervalo de temperaturas demarcado por los dos picos de DTA (600-1000 °C para el caolín estudiado) (Bachiorrini y Murat, 1986). El proceso de deshidroxilación fue seguido por XRD a fin de observar el comportamiento de las distintas fases minerales presentes. Se apreció la destrucción gradual de la estructura cristalina de la caolinita, la cual se puede seguir por una disminución en la intensidad de todos sus picos característicos, como consecuencia de la pérdida de la ordenación de su estructura cristalina (figuras 5.2.2 y 5.2.3). A temperaturas superiores a 700 °C y tiempos de calcinación por encima de una hora, los espectros de difracción muestran que la estructura cristalina de la caolinita ha desaparecido. No obstante, es necesario precisar que temperatura y tiempo de calcinación tienen un efecto combinado: menor temperatura y mayor tiempo de calcinación tienen un efecto similar al que puede tener una temperatura superior mantenida un tiempo menor (a partir de  $T_{\text{calc}} = 500$  °C). La mica mantiene su estructura cristalina hasta una temperatura superior, en torno a 900 °C (esto es consecuente con el conocimiento que se tiene de la resistencia térmica que presentan las micas) (figuras 5.2.4 y 5.2.5). El cuarzo no sufre alteraciones sensibles en su estructura cristalina dentro del rango de temperaturas estudiado: el pico de  $2\theta = 26,6$  no presenta una evolución significativa con el tiempo y temperatura de calcinación.

Las experiencias para tiempos de calcinación inferiores a 15 minutos se llevaron a cabo en la cámara de altas temperaturas, obteniendo espectros XRD durante el proceso de deshidroxilación. Teniendo en cuenta las diferencias debidas al efecto de la transferencia de calor, más favorecida en la cámara de altas temperaturas al tratarse de una masa de caolín menor y una superficie de calefacción superior, puede decirse que el proceso de pérdida de cristalinidad se inicia muy rápidamente, siendo inmediato a partir de 700 °C. Para temperaturas de calcinación entre 500 y 600 °C, el proceso tiene lugar con rapidez habiendo desaparecido todos los picos correspondientes a la caolinita para tiempos de calcinación superiores a 2 minutos. Los picos correspondientes a la mica (e.g. pico a  $2\theta = 8,3$ ) muestran una estabilidad muy superior, no desapareciendo hasta temperaturas del orden de 800 °C o superiores. Puede concluirse, pues, que temperaturas de calcinación en el rango 600 – 900 °C se hallan perfectamente dentro del intervalo de deshidroxilación del caolín. Tiempos de calcinación del orden de 15 minutos son más que suficientes, aunque será recomendable proceder a la calcinación

## RESULTADOS Y DISCUSION

durante un tiempo superior únicamente por razones de diferencias en la transmisión de calor dependientes del equipo utilizado.

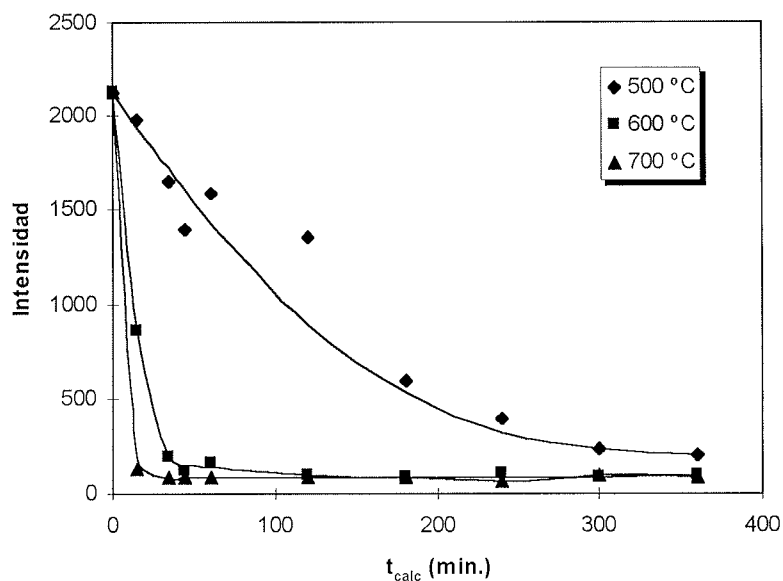


Figura 5.2.2.- Evolución del pico  $2\theta = 12,3$  de la caolinita con el tiempo de calcinación

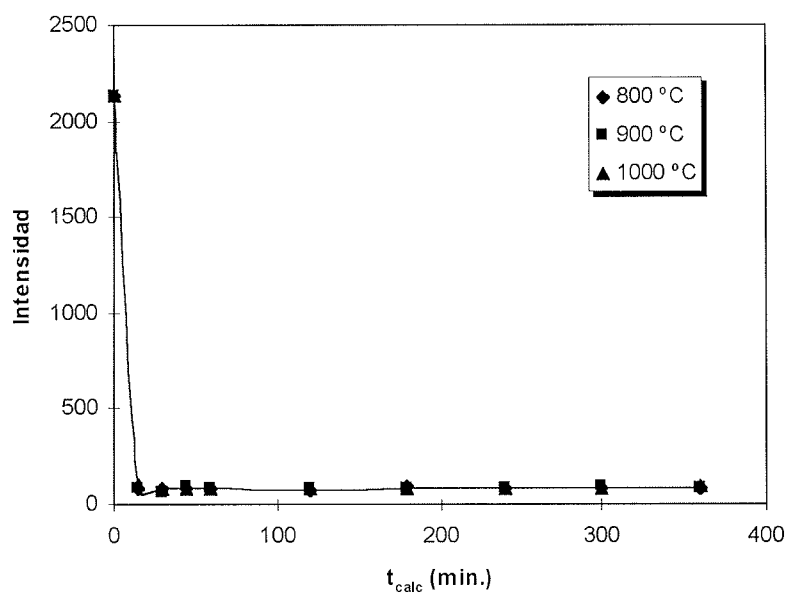


Figura 5.2.3.- Evolución del pico  $2\theta = 12,3$  de la caolinita con el tiempo de calcinación (cont.)



CALCINACION DEL CAOLIN

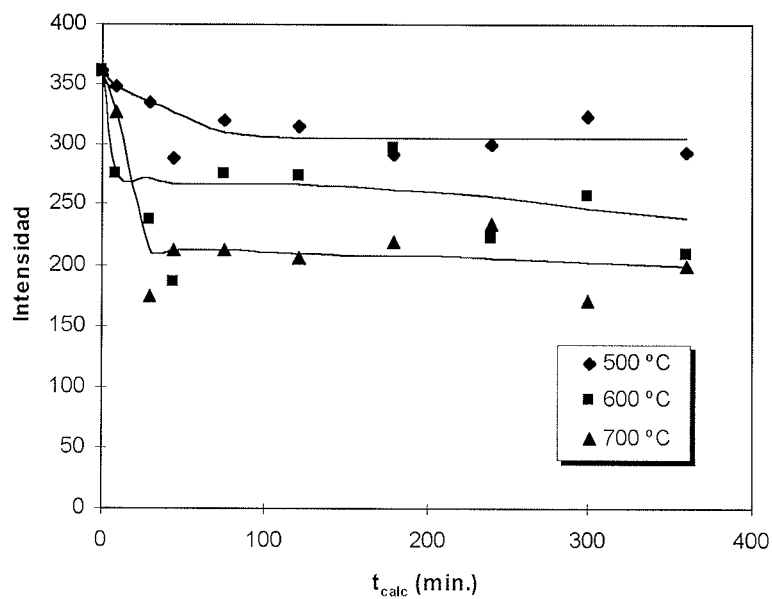


Figura 5.2.4.- Evolución del pico  $2\theta = 8,9$  de la mica con el tiempo de calcinación

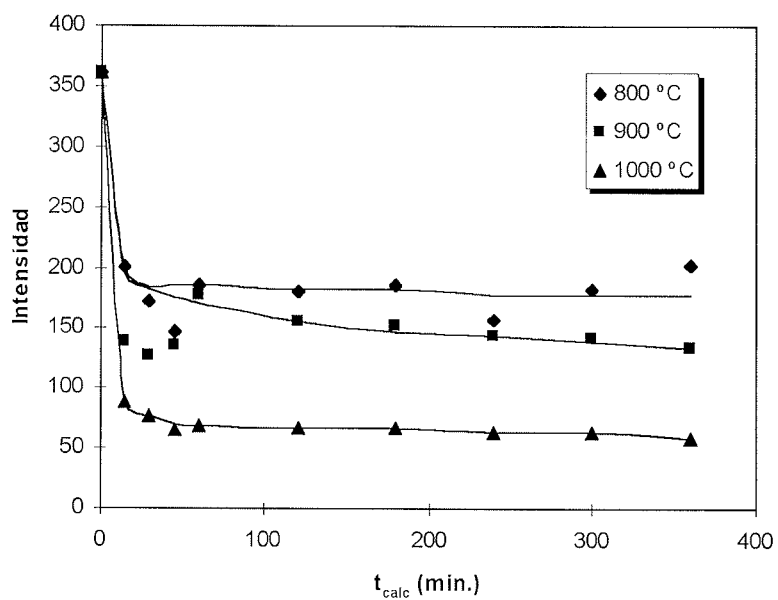
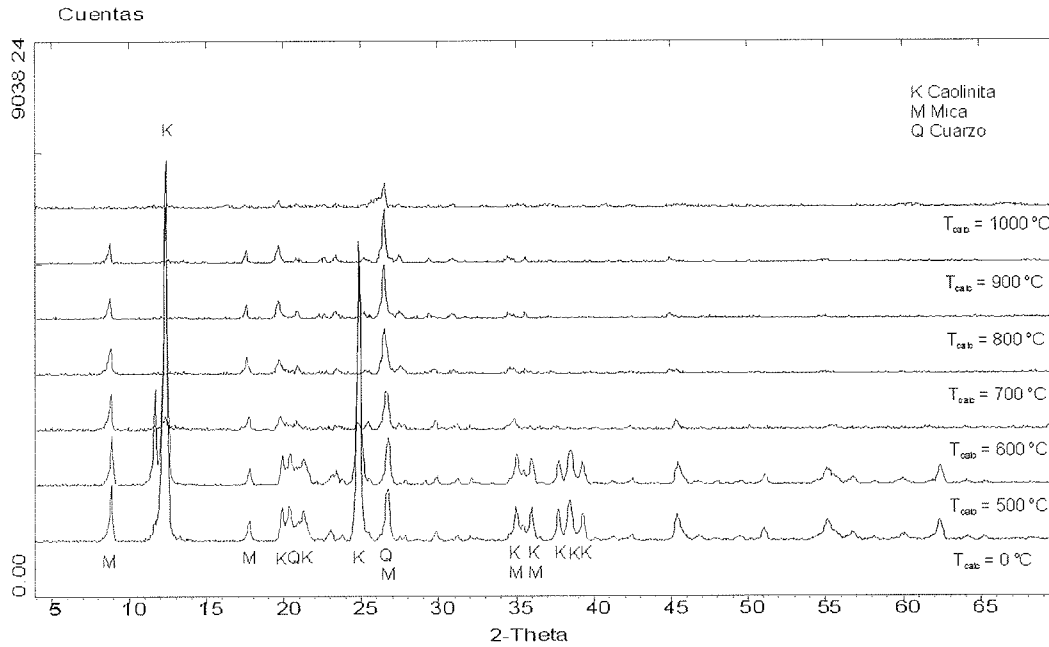


Figura 5.2.5.- Evolución del pico  $2\theta = 8,9$  de la mica con el tiempo de calcinación (cont.)

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Figura 5.2.6.-** Espectros XRD típicos de caolín calcinado a  $t_{\text{calc}} = 1\text{h}$  y diferentes valores de  $T_{\text{calc}}$

### 5.2.4.- Variación de la composición del caolín debida a la calcinación

La calcinación del caolín tiene repercusión sobre su composición química, aunque mantiene invariable su razón molar  $R_{\text{caolín}}$ . Como puede observarse en la tabla 5.2.2, la calcinación del caolín produce un enriquecimiento de las fases silíceas y aluminosas y, en el caso de caolines contaminados por materia orgánica y/o carbonatos, se produce una eliminación de los mismos. Por lo tanto, este tratamiento es eventualmente útil para la activación de cara a la reacción química y por su utilidad en la eliminación de materia orgánica, carbonatos y agua, permitiendo disminuir el caudal de caolín entrante en el proceso, al ser éste más rico en sílice y alúmina.

**Tabla 5.2.2.-** Variación de la composición del caolín con  $\alpha_{\text{des}}$

$\alpha_{\text{des}}$	Composición (% en peso)				$R_{\text{caolín}}$
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
0,00	47,02	36,81	1,05	0,11	2,17
0,10	47,60	37,26	1,06	0,11	2,17
0,25	48,49	37,96	1,08	0,11	2,17
0,50	50,05	39,18	1,12	0,12	2,17
0,75	51,71	40,48	1,15	0,12	2,17
1,00	53,49	41,88	1,19	0,13	2,17

### 5.2.5.- Cinética del proceso de deshidroxilación

El objetivo en este apartado es obtener un modelo matemático que facilite los cálculos en apartados posteriores. Para ello, se ajustó la ecuación de Avrami (2.3) a todo el rango de temperaturas, incluso por encima de las temperaturas recomendadas en la literatura (Redfern, 1987). Representando gráficamente  $\text{Ln}(\text{Ln}(1-\alpha_{\text{des}})^{-1})$  frente a  $\text{Ln}(t)$  se obtiene una ecuación lineal  $y = Ax + B$ , donde  $m$  es el valor de la pendiente (A). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.2.3. Los valores de A y B se han calculado para un intervalo de confianza del 95%.

**Tabla 5.2.3.-** Parámetros cinéticos para la deshidroxilación del caolín

$T_{\text{calc}}$ (°C)	$m = A$	B	k (s <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
200	0,2540 ± 0,0457	-4,5186 ± 0,1865	0,011	0,9607
300	0,2340 ± 0,0265	-4,4189 ± 0,1083	0,012	0,9561
400	0,3566 ± 0,1031	-4,2549 ± 0,4211	0,014	0,8438
500	0,9842 ± 0,0205	-5,2163 ± 0,0947	0,005	0,9994
600	1,2642 ± 0,0920	-4,0242 ± 0,3258	0,018	0,9994
700	1,3935 ± 0,8491	-3,4780 ± 2,9278	0,031	0,9977
800	1,4255 ± 1,1364	-3,3382 ± 3,9184	0,036	0,9961
900	1,4361 ± 1,4551	-3,2847 ± 5,0173	0,038	0,9937
1000	1,4411 ± 1,3460	-3,2675 ± 4,6409	0,038	0,9946

Como puede observarse, el modelo se ajusta razonablemente bien en todo el intervalo de temperaturas analizado. Los intervalos de confianza son del orden del valor obtenido para temperaturas superiores a 700 °C, lo cual es debido a que la reacción avanza con tanta rapidez que solamente se pudieron ajustar los tres primeros puntos. Dentro del rango en el que el modelo es aplicable desde un punto de vista químico, y no meramente matemático, los valores obtenidos se ajustan razonablemente bien a los descritos en la literatura: Hancock y Sharp (1972) obtuvieron un valor de  $m$  en el intervalo 0,7-1 para temperaturas entre 500 y 530 °C, lo cual concuerda bien con el resultado obtenido para 500 °C, que es 0,984.

RESULTADOS Y DISCUSION

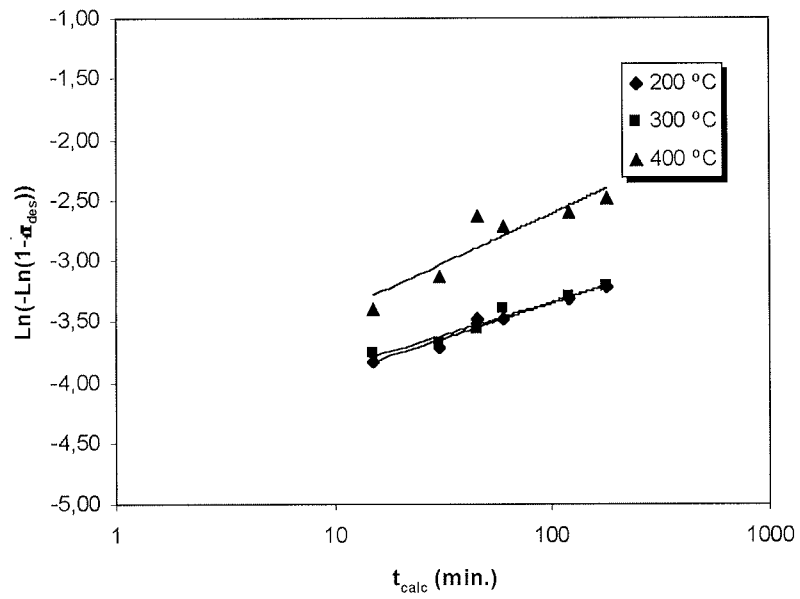


Figura 5.2.7.- Ajuste de la ecuación de Avrami para diferentes valores de  $T_{calc}$

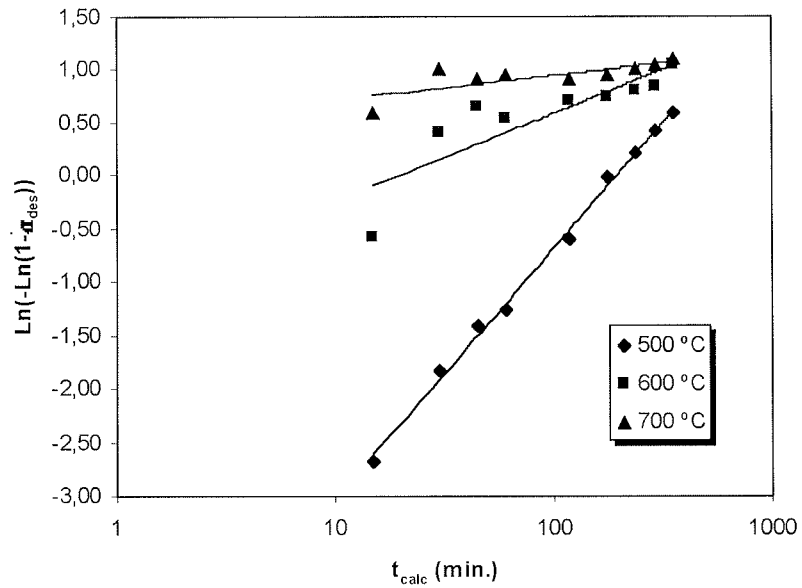


Figura 5.2.8.- Ajuste de la ecuación de Avrami para diferentes valores de  $T_{calc}$  (cont.)

CALCINACION DEL CAOLIN

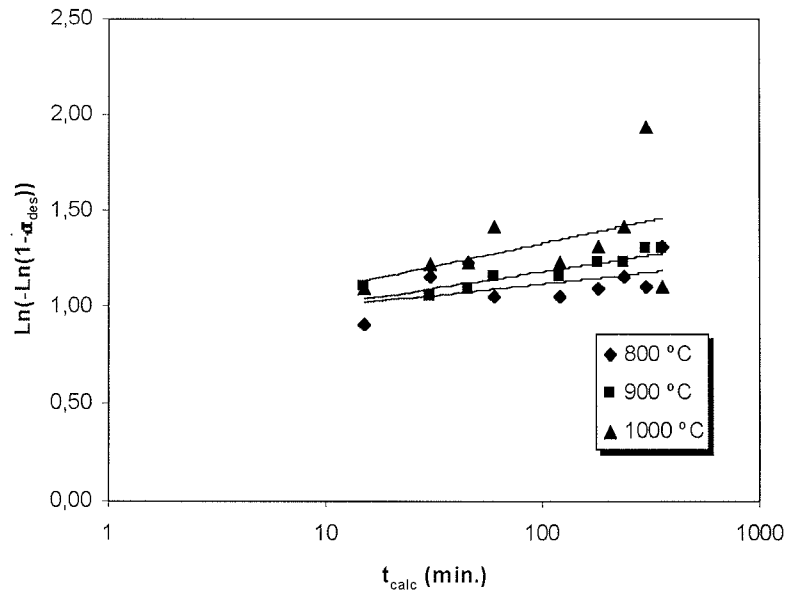


Figura 5.2.9.- Ajuste de la ecuación de Avrami para diferentes valores de T<sub>calc</sub> (cont.)

Los resultados obtenidos indican que existen dos regiones diferenciadas en el proceso de deshidroxilación del caolín, que muy bien pudieran corresponder a dos mecanismos de deshidroxilación distintos: la región 500 – 700 °C y la región 700 - 1000 °C, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por Redfern (1987). Según este autor, para los valores del grado de deshidroxilación  $\alpha_{des} < 0,5$  el comportamiento es intermedio entre el de una reacción controlada por difusión y un modelo de primer orden. A medida que la temperatura aumenta, la cinética se aproxima a una de primer orden hasta que, a temperaturas superiores a 700 °C, el modelo ya no se corresponde con los resultados experimentales. Esto encaja con la descripción de Criado et al. (1984), quienes muestran que a temperaturas bajas la metacaolinita formada cierra los canales interlaminares dejando aisladas porciones de caolinita, por lo que el agua tiene gradualmente más dificultad para ser evacuada (controla la transferencia de materia). A temperaturas elevadas, por el contrario, el mecanismo está controlado por la transferencia de energía, debido a las altas velocidades de reacción.

Los datos cinéticos obtenidos permiten realizar un ajuste de la ecuación de Arrhenius a fin de obtener la energía de activación. La representación gráfica de Ln(k) frente a  $1/T_{calc}$  muestra la presencia de tres zonas rectas claramente delimitadas (figura

## RESULTADOS Y DISCUSION

5.2.10): un tramo comprendido entre 200 y 500 °C, otro entre 500 y 800 °C y uno final entre 800 y 1000 °C. El primer tramo corresponde a una zona en la que la caolinita pierde agua sin cambiar su estructura de hidroxilos, la segunda corresponde a la región de deshidroxilación y la tercera a la etapa en la que se inician los cambios de fase. Un cálculo de la energía de activación para el segundo tramo da como resultado un valor de  $E_a = 43,9$  kJ/mol ( $r^2 = 0,9298$ ), valor sensiblemente inferior a 222 kJ/mol, obtenido por Redfern (1987) para una caolinita del mismo origen geológico y un tamaño de partícula del orden de  $0,4 \mu\text{m}$  de media.

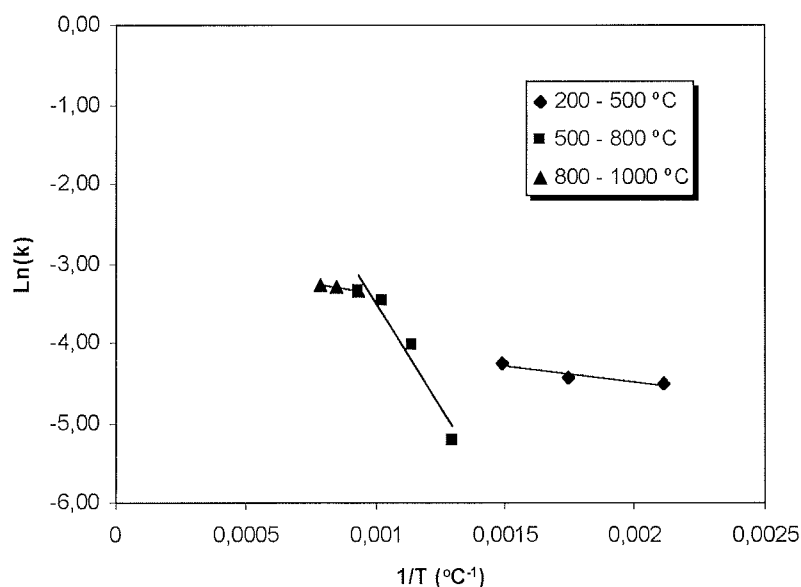


Figura 5.2.10.- Ajuste de la ecuación de Arrhenius para la calcinación del caolín

### 5.2.6.- Propiedades físicas del caolín calcinado

**Tamaño de partícula.** Durante el proceso de calcinación tiene lugar un aumento en el tamaño de las partículas probablemente debido a fusión parcial de la caolinita, que da lugar a la formación de conjuntos solidarios de partículas (Drzal, 1974). Sin embargo, los resultados del análisis granulométrico de los caolines tratados a diferentes temperaturas no muestra una variación sustancial en la distribución de tamaños de partícula, presentándose un máximo en torno a los  $10 \mu\text{m}$  para todas las condiciones de calcinación. Esto indica que las variaciones de tamaño aparentes durante el proceso de calcinación son debidas a una débil sinterización que es fácilmente reversible.

CALCINACION DEL CAOLIN

**Superficie específica.** Se determinó la superficie específica BET del caolín sin calcinar y calcinado a diferentes temperaturas y tiempos. Los resultados se presentan en la tabla 5.2.4 y las figuras 5.2.11 y 5.2.12. Puede observarse que, en el caso de la superficie específica, ésta no presenta una evolución sustancial hasta alcanzar los 900 °C, a partir de donde disminuye en valores superiores al intervalo correspondiente al error experimental. Este resultado es algo superior al hallado por otros autores (Drzal, 1974) (Murat et al., 1993) quienes reportan un valor de 800 °C. La diferencia puede ser muy bien debida a diferencias en la cristalinidad de la caolinita.

**Tabla 5.2.4.-** Superficie específica BET del caolín sin calcinar y calcinado

TEM (°C)	TIEMPO (h)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Cte. C	TEMP. (°C)	TIEMPO (h)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Cte. C
0	0	9,91	95,05				
500	1	8,97	119,88	800	1	9,11	77,51
	2	9,24	62,38		2	9,51	61,03
	3	9,13	72,44		3	9,16	55,43
	5	9,18	97,94		5	9,44	61,67
600	1	9,69	78,20	900	1	8,72	66,50
	2	9,40	68,59		2	8,26	78,26
	3	8,89	101,04		3	7,99	56,88
	5	8,73	79,06		5	7,12	69,39
700	1	9,19	57,34	1000	1	6,22	52,25
	2	9,45	70,79		2	6,48	51,50
	3	8,95	77,37		3	6,12	74,29
	5	9,50	57,64		5	5,98	51,89

**Densidad.** Los resultados obtenidos muestran que la densidad del caolín calcinado sigue una tendencia similar a la que presenta la superficie específica para caolines calcinados entre 500 y 900 °C: la densidad disminuye bruscamente para tiempos de calcinación cortos y posteriormente se estabiliza en un valor fijo que varía según la temperatura de calcinación. A 1000 °C se aprecia un aumento ligero de la densidad que se corresponde con una disminución sustancial en la superficie específica, probablemente debido al inicio de la reorganización de fases conducente a la formación de mullita.

## RESULTADOS Y DISCUSION

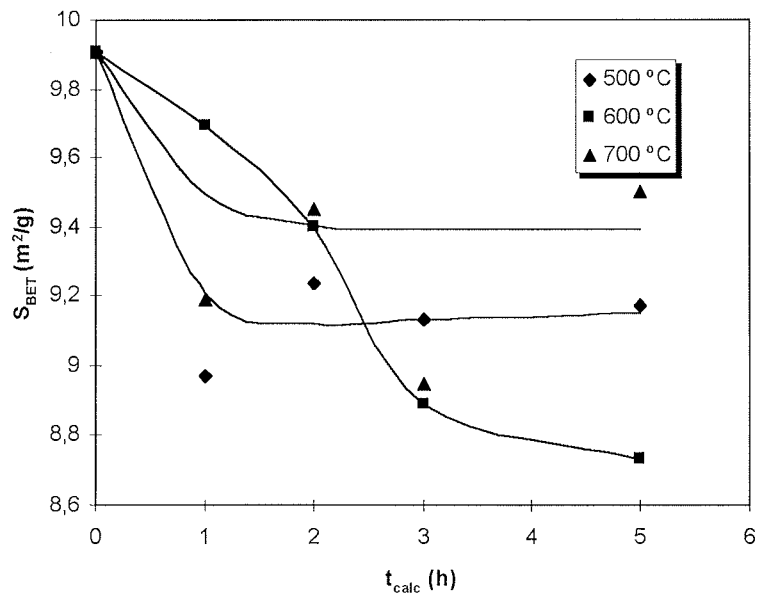


Figura 5.2.11.- Superficie específica BET del caolín para diferentes temperaturas de calcinación

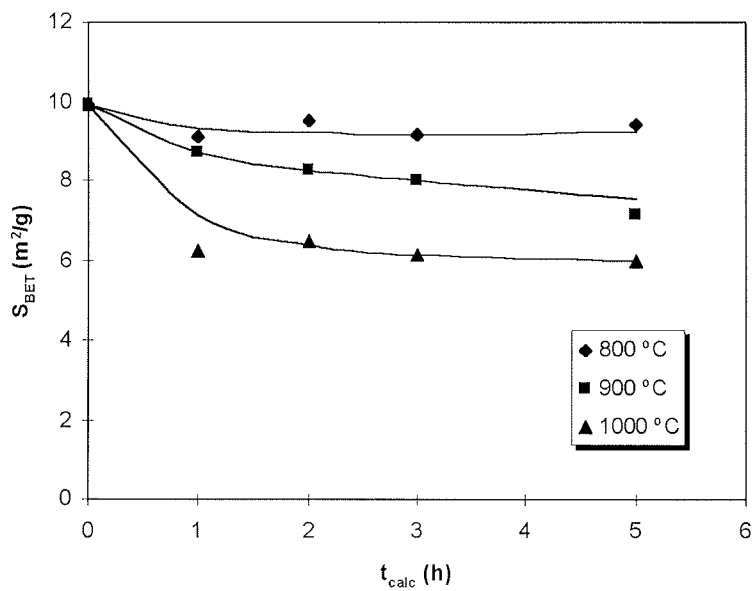


Figura 5.2.12.- Superficie específica BET del caolín para diferentes temperaturas de calcinación (cont.)



### 5.3.- AJUSTE DE LA RAZON MOLAR $R_{\text{caolín}}$

La dependencia que existe entre las características de una materia prima sólida, fuente de sílice y alúmina, y la zeolita final obtenida a partir de la misma es desconocida. Como se ha visto en el apartado 2.7, se han descrito experiencias aisladas de síntesis a partir de distintas materias primas que, aunque constituyen un esfuerzo investigador considerable, no han conducido a conclusiones de carácter general. Es patente, pues, que no se trata de un asunto de fácil solución por cuanto intervienen factores de carácter tanto físico (tamaño de partícula, densidad, superficie específica, poros) como químico (composición y número de fases sólidas) e incluso mineralógico (naturaleza cristalina de las fases sólidas). En este apartado se realizarán consideraciones acerca de la influencia de la naturaleza química y mineralógica de la materia prima, dejando las consideraciones acerca de la naturaleza física para el apartado de conclusiones al no existir una base de conocimiento previa de la cual partir.

Con la intención de caracterizar un material en este sentido, definiremos el parámetro  $R_x$  como:

$$R_x = \frac{n_{\text{SiO}_2}}{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (5.3.1)$$

donde  $n_{\text{SiO}_2}$  es el número de moles de sílice y  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  es el número de moles de alúmina ambos presentes en un material  $x$ , en estado sólido o líquido. Este parámetro nos permitirá seguir la evolución de un material (caolín) en los distintos tratamientos de ajuste.

#### 5.3.1.- Influencia de los componentes minerales del caolín en la razón molar $R_{\text{caolín}}$ del material de partida. Razones molares $R_{\text{caolín}}$ total y restringida

Parece obvio, cuando se habla de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  de un material, suponer que éste es homogéneo. Sin embargo, este no es el caso del caolín que habitualmente se halla compuesto por una mezcla de minerales (exceptuando aquellos que contienen únicamente caolinita como los provenientes de la región de Georgia, U.S.A.). La participación de cada uno de los componentes habituales en la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  total es la siguiente: (i) *Caolinita*. Aporta  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en una proporción molar teórica 2:1 (expresado como óxidos). También puede incorporar contaminantes como Ti y Fe aunque en una proporción habitualmente muy baja por lo que no es necesario

## RESULTADOS Y DISCUSION

considerarlos al calcular la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  total del caolín. **(ii) Mica.** También aporta  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aunque en proporción distinta a la caolinita. Para una illita de fórmula  $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ , como la identificada por XRD en el caolín seleccionado para este estudio, la proporción molar teórica es también 2:1 (expresado como óxidos). La mica puede incorporar también impurezas pero el razonamiento es paralelo al realizado para la caolinita en cuanto no afectan en el cálculo de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  total del caolín. Sin embargo, es de esperar que la disponibilidad de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  provenientes de la mica sea distinta a la que se da para la caolinita (en el presente estudio se analizará el efecto combinado de caolinita y mica, al no poder distinguir entre ambas). **(iii) Cuarzo.** El cuarzo aporta únicamente  $\text{SiO}_2$  y puede modificar sensiblemente la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  total del caolín. Habitualmente no suele incorporar impurezas en su estructura cristalina y, al tratarse de un componente bastante refractario a los tratamientos ácidos o alcalinos, habrá que considerar su aportación a la razón molar  $R_{\text{caolín}}$ . **(iv) Otros minerales.** Se ha descrito con anterioridad en este trabajo la eventual presencia de otros componentes minerales, como pirita, anatasa o rutilo. Ninguno de ellos afecta a la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  total del caolín al no aportar sílice ni alúmina ni conocerseles influencia alguna en la disolución del caolín en medios ácido o alcalino. **(v) Materia amorfa.** Es posible hallar una cierta cantidad de  $\text{SiO}_2$  amorfo que participaría en la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  total del caolín. Sin embargo, la proporción suele ser tan baja que no afecta al resultado final (ver tabla 5.3.1).

La razón molar  $R_{\text{caolín}}$  total del caolín inicial se obtiene por contribución de caolinita y mica, y el cuarzo modifica al alza dicho valor al aportar únicamente sílice por lo cual cabe pensar en la existencia de dos razones para el caolín inicial: una razón molar  $R_{\text{caolín}}$  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. Para conocer la aportación de cada uno de los componentes a la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  final es preciso efectuar cálculos mediante procedimientos semejantes a los realizados en el llamado *análisis racional* del caolín en el que, a falta de datos mejores, se combinan resultados parciales de composición química y mineralógica con la finalidad de obtener una composición química y/o mineralógica completa del caolín. La influencia que tiene la presencia de cuarzo en el caolín puede apreciarse en la tabla 5.3.1 y en la gráfica 5.3.1. Los resultados que se muestran constituyen un ejemplo suponiendo que se parte de un caolín como el estudiado al que se le ha sustraído idealmente todo el cuarzo (cifra expresada en la tabla 5.3.1. como 0% de cuarzo) y se le va añadiendo cuarzo gradualmente para

mostrar la influencia del mismo. Como se desprende de los datos, el cuarzo tiene una influencia importante en la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  total del caolín inicial.

### 5.3.2.- Dependencia entre la razón molar $R_{\text{caolín0}}$ del material de partida y la razón molar $R_{\text{gel}}$ del gel

Como ya se ha mencionado, no existen trabajos que relacionen la razón molar  $R_{\text{caolín0}}$  del material de partida y la razón homóloga del gel obtenido a partir del mismo,  $R_{\text{gel}}$ . Se sabe, no obstante que no es una relación simple y que depende en gran medida de 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. Ejemplo claro de esto último es la obtención de zeolita Y a partir de caolín calcinado (Bosch et al., 1983) (tabla 2.23): a partir de un material de razón inferior se obtiene uno de razón superior. Es evidente que el proceso de disolución del caolín juega un papel esencial. No obstante, es más habitual que se de el primer caso tal y como refleja la tabla 5.3.2.

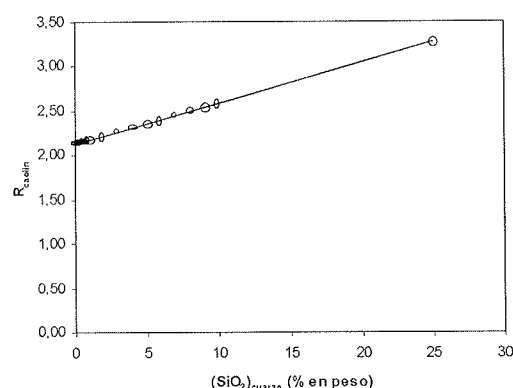


Figura 5.3.1.- Influencia de la proporción de cuarzo presente en la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  total del caolín

Tabla 5.3.1.- Influencia de la proporción de cuarzo presente en la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  total del caolín

SiO <sub>2</sub> en cuarzo (% en peso)	R <sub>caolín</sub>	SiO <sub>2</sub> en cuarzo (% en peso)	R <sub>caolín</sub>
0,00	2,12	1,00	2,17
0,01	2,12	2,00	2,21
0,05	2,12	3,00	2,26
0,10	2,13	4,00	2,31
0,20	2,13	5,00	2,35
0,30	2,14	6,00	2,40
0,40	2,14	7,00	2,44
0,50	2,14	8,00	2,49
0,60	2,15	9,00	2,54
0,70	2,15	10,0	2,58
0,80	2,16	25,0	3,27
0,90	2,16		

A la vista de lo expuesto ya en este apartado parece necesario definir aquí dos nuevos conceptos que resultarán útiles a lo largo del presente trabajo a fin de poder discutir los resultados obtenidos: (i) sílice total o sílice presente en el caolín la cual se corresponde con la cifra de sílice obtenida por análisis químico del caolín inicial vs. sílice efectiva o sílice disponible para la síntesis de la zeolita y (ii) alúmina total o alúmina presente en el caolín la cual se corresponde con la cifra de alúmina obtenida

## RESULTADOS Y DISCUSION

por análisis químico del caolín inicial *vs.* alúmina efectiva o alúmina disponible bien para la reacción con un ácido o sal inorgánica bien para la síntesis de la zeolita. La razón molar  $R_{\text{caolín}}$  total del caolín será siempre el resultado de dividir las cifras de sílice y alúmina totales, mientras que los valores efectivos diferirán dependiendo del contexto.

Mientras que sílice y alúmina totales son conceptos simples y la obtención de las cifras correspondientes al caolín es un asunto de análisis convencional (ver apartado 4.3.1), sílice y alúmina disponibles son más difíciles de calcular ya que las cifras dependerán de distintos factores. En el caso de la sílice se verá que dependen fundamentalmente del caolín inicial y, en menor medida, del método de ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$ , mientras que en el caso de la alúmina la disponibilidad irá fuertemente ligada al método de ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$ .

**Tabla 5.3.2.-** Relación entre la razón molar  $R_x$  de algunas materias primas y las razones molares  $R_{\text{zeolita}}$  finales obtenidas en zeolitas X sintetizadas a partir de las mismas

MATERIA PRIMA	RAZON MOLAR $R_x$ MATERIA PRIMA	RAZON MOLAR $R_{\text{zeolita}}$	REFERENCIA
Silicato + aluminato sódicos	3,0	2,0 – 3,1	Breck, 1974
Caolín	4,0	2,5	Breck, 1974
Caolín + silicato sódico	2,9	2,2	Covián, 1991
Caolín + sílice	2,9	2,2	Covián, 1991
Caolín + silicato sódico + bentonita	2,9	2,3	Covián, 1991

### 5.3.3.- Dependencia entre la razón molar $R_{\text{gel}}$ y la razón molar $R_{\text{zeolita}}$

De la misma forma que debe existir una relación entre las razones molares  $R_x$  de materia prima y gel obtenido a partir de la misma, también debe existir una relación entre la razón molar  $R_{\text{gel}}$  del gel y la homóloga de la zeolita sintetizada a partir del mismo. En este caso, existe un trabajo (Kühl, 1987) que establece dicha relación para zeolitas X sódicas y potásicas obtenidas a partir de un gel sintetizado a partir de silicato y aluminato sódico, expresada por la ecuación siguiente:

$$\frac{R_{\text{zeolita}}}{R_{\text{gel}}} = k \quad (5.3.2)$$

### AJUSTE DE LA RAZON MOLAR $R_{\text{caolín}}$

donde  $k$  es una constante que vale 0,45 para una zeolita sódica Na-X y 0,1 para una zeolita potásica K-X. Es evidente que en el caso de la síntesis de una zeolita X a partir de caolín existirán aspectos que modificarán las condiciones de síntesis tales como residuos sólidos en suspensión provenientes de los componentes del caolín inicial que aún no han alcanzado la disolución total cuando empieza la fase de cristalización de la zeolita X. Sin embargo, y a falta de mejores datos, haremos la hipótesis de que la ecuación 5.3.2 se cumplirá en la obtención de una zeolita X a partir de caolín de razón molar  $R_{\text{caolín}}$  ajustada.

Como puede apreciarse en los datos de la tabla 5.3.3, la fórmula de Kühl da siempre valores superiores de razón molar  $R_{\text{gel}}$  para el gel que para la zeolita X obtenida, siendo preciso partir de valores mayores en el caso de la zeolita potásica. También puede apreciarse que la razón molar  $R_{\text{gel}}$  requerida para el gel aumenta notablemente cuando se desea obtener una zeolita X de razón  $R_{\text{zeolita}}$  elevada.

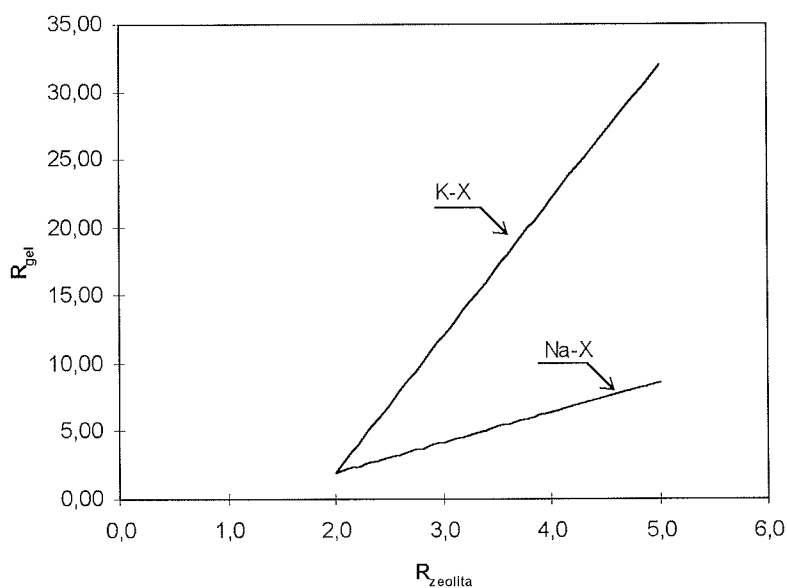


Figura 5.3.2.-  $R_{\text{gel}}$  en función de  $R_{\text{zeolita}}$  para una zeolita X (Kühl, 1987)

#### 5.3.4.- Elección del método de ajuste de la razón molar $R_{\text{caolín}}$

Como se ha podido observar, la deshidroxilación del caolín conlleva un cambio en su composición con enriquecimiento en sílice y alúmina en igual proporción como consecuencia de la pérdida gradual de agua (ver tabla 5.2.2). Sin embargo este proceso no altera en modo alguno la razón molar  $R_{\text{caolín}}$ . Para modificar la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  se

RESULTADOS Y DISCUSION

**Tabla 5.3.3.-**  $R_{gel}$  en función de  $R_{zeolita}$  para una zeolita X  
(según la fórmula de Kühl, 1987)

$R_{zeolita}$	$R_{gel}$		$R_{zeolita}$	$R_{gel}$	
	Na-X $k=0,45$	K-X $k=0,1$		Na-X $k=0,45$	K-X $k=0,1$
2,0	2,00	2,00	3,1	4,44	13,00
2,1	2,22	3,00	3,2	4,67	14,00
2,2	2,44	4,00	3,3	4,89	15,00
2,3	2,67	5,00	3,4	5,11	16,00
2,4	2,89	6,00	3,5	5,33	17,00
2,5	3,11	7,00	3,6	5,56	18,00
2,6	3,33	8,00	3,7	5,78	19,00
2,7	3,56	9,00	3,8	6,00	20,00
2,8	3,78	10,00	3,9	6,22	21,00
2,9	4,00	11,00	4,0	6,44	22,00
3,0	4,22	12,00	5,0	8,67	32,00

han propuesto distintos procedimientos (apartado 2.7) de los cuales se han escogido para este estudio aquellos que proceden al ajuste por la eliminación de una parte de la alúmina presente en el caolín.

Sin embargo, es necesario realizar algunas reflexiones acerca de la idoneidad de dichos procedimientos en la síntesis de zeolitas del grupo de la faujasita (la discusión de la bondad de los métodos de adición vs los de sustracción se postpone al apartado 5.8, una vez se hayan presentado los resultados de los métodos de ajuste de la razón  $R_{caolín}$ ). Existe una relación matemática que relaciona la conversión de aluminio,  $X_{Al}$ , con la razón molar  $R_{caolín}$  final del caolín, expresada por la ecuación:

$$R_{caolín} = \frac{R_{caolín_0}}{1 - X_{Al}} \quad (5.3.3)$$

donde  $R_{caolín_0}$  es la razón molar del caolín sin tratar. En esta ecuación, que corresponde a una función hiperbólica, participan las siguientes variables y parámetros: (i) la conversión de aluminio, que dependerá del método seleccionado y que será objeto de estudio detallado en el presente trabajo (ii) la razón molar  $R_{caolín_0}$ , que es un parámetro, acostumbra a variar poco de un caolín a otro y suele hallarse cercana a 2,00 (más adelante en este mismo apartado se discutirá la influencia de cada uno de los componentes del caolín en la misma) y (iii) la razón molar  $R_{caolín}$  final del caolín, que es el resultado del tratamiento o ajuste realizado.

### AJUSTE DE LA RAZON MOLAR $R_{\text{caolín}}$

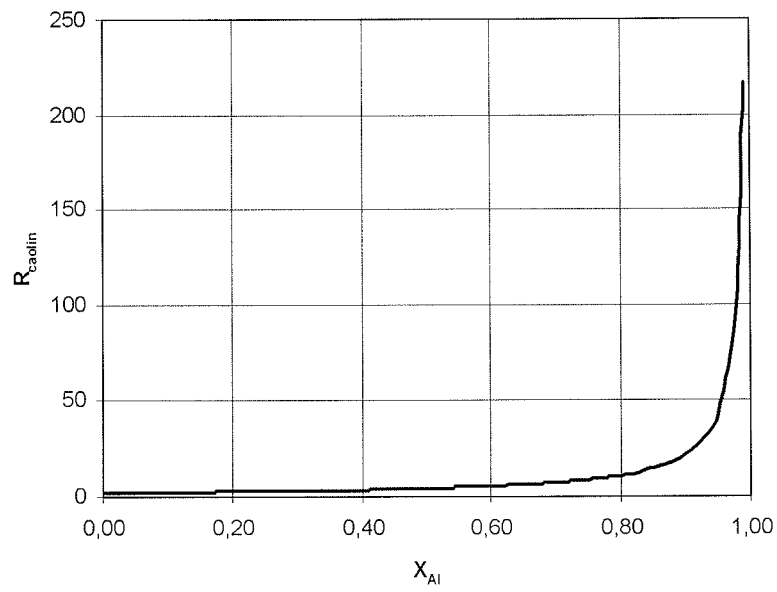


Figura 5.3.3.- Relación entre la conversión  $X_{\text{Al}}$  y la razón molar  $R_{\text{caolín}}$

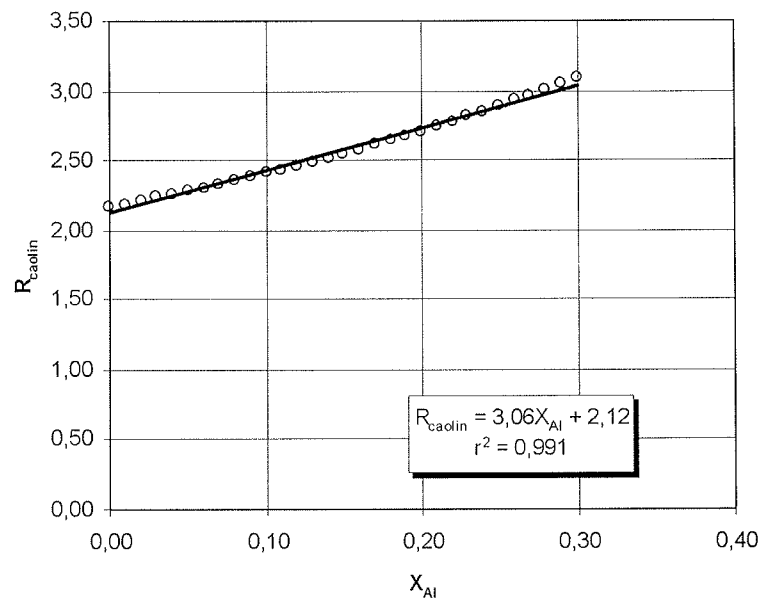


Figura 5.3.4.- Relación entre la conversión  $X_{\text{Al}}$  y la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  (cont.)

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Tabla 5.3.4.-** Relación entre  $X_{Al}$  y  $R_{caolín}$   
(para un caolín con  $R_{caolín0} = 2,17$ )

$X_{Al}$	$R_{caolín}$	$X_{Al}$	$R_{caolín}$
0,13	2,49	0,27	2,97
0,14	2,52	0,28	3,01
0,15	2,55	0,29	3,05
0,16	2,58	0,30	3,10
0,17	2,61	0,31	3,14
0,18	2,64	0,32	3,19
0,19	2,68	0,33	3,24
0,20	2,71	0,34	3,28
0,21	2,74	0,35	3,34
0,22	2,78	0,36	3,39
0,23	2,82	0,37	3,44
0,24	2,85	0,38	3,50
0,25	2,89	0,39	3,55
0,26	2,93		

correlación elevado (figura 5.3.4) por lo que resultará la región de trabajo más conveniente.

Como consecuencia, es de esperar que el método de ajuste de la razón molar  $R_{caolín}$  sea adecuado para sintetizar zeolita X y menos para sintetizar zeolita Y, especialmente una con razón molar  $R_{caolín}$  elevada. No obstante, esta afirmación precisará de matizaciones que se realizarán más adelante en este mismo apartado.

### 5.3.5.- Elección del intervalo de razones molares $R_{caolín}$ para el acondicionamiento del caolín por reacción con ácidos o sales inorgánicas

En el presente estudio se dará prioridad a la obtención de caolines de razón molar  $R_{caolín}$  ajustada para la obtención de zeolita X de razón  $R_{zeolita}$  comprendida entre 2,0 y 3,0, es decir, aquella que tiene una capacidad mayor para secuestrar iones al tener un menor carácter covalente como consecuencia de su bajo contenido en sílice. Adicionalmente se efectuarán consideraciones acerca del interés que los resultados obtenidos tendrían en la síntesis de zeolita X de razones  $R_{zeolita}$  superiores, en la síntesis de zeolita Y e, incluso, en la utilidad que alguno de estos procedimientos podría tener en la obtención de una zeolita A.

Como consecuencia, e intentando estar en consonancia con lo dicho para las razones molares  $R_x$  de materias primas, geles y zeolitas obtenidas a partir de los mismos, en el presente estudio se considerarán preferentemente aquellos procesos y condiciones de operación que den lugar a caolines con razones molares finales  $R_{caolín}$  comprendidas entre 2,5 y 3,5. Como se verá en el apartado 5.8 se ha podido constatar



que no existe una relación simple entre la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  del caolín y la razón  $R_{\text{gel}}$  de la solución obtenida por la reacción de NaOH con el caolín, al contrario de lo que parece suponerse en diversos trabajos (Cfr. Covián, 1991). El resultado final obtenido para la disolución depende en gran manera de las condiciones de preparación del caolín, así como de las condiciones en las que se realiza la reacción con NaOH. Estos extremos no han sido analizados con anterioridad en ningún trabajo de investigación conocido y se hallan, asimismo, fuera del alcance del presente estudio dada la extensión y complejidad que supone un análisis detallado de los mismos. Así pues, el motivo de escoger como objetivo razones molares  $R_{\text{caolín}}$  comprendidas entre 2,5 y 3,5 deberá considerarse una hipótesis de trabajo a analizar con posterioridad.

### 5.3.6.- Criterios generales de selección de los reactivos a utilizar en el ajuste de la razón molar $R_{\text{caolín}}$

El criterio inicial para llevar a cabo el presente estudio fue analizar la utilidad de los procesos de obtención de aluminio a partir de caolín ampliamente descritos en la literatura (ver apartados 2.4 y 2.5) Por este motivo, se decidió escoger dos métodos clásicos, una reacción con un ácido inorgánico en solución acuosa y una reacción con una sal inorgánica a elevada temperatura, y proponer asimismo un método original dirigido principalmente al ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$ . Para la elección de los distintos reactivos empleados se efectuaron consideraciones de carácter técnico y económico. Al inicio de cada apartado se hallará un estudio sobre estos extremos para cada reactivo.

Con la finalidad de establecer un procedimiento inicial de trabajo que permitiera comparar las cantidades de los diferentes reactivos utilizados se definió la razón molar  $r_H$  mediante la expresión:

$$r_H = \frac{n_{H^+}}{n_{Al_2O_3}} \quad (5.3.4)$$

donde  $n_{H^+}$  es el número total de moles de protones que aporta el reactivo y  $n_{Al_2O_3}$  es el número total de moles de alúmina aportados por el caolín. Esta razón molar se definió en base a los trabajos publicados tanto para la reacción con ácidos inorgánicos (Diggle et al., 1970) (Ford, 1992) en solución acuosa como para sales inorgánicas (Martínez-Lope et al., 1991) en los que se menciona la acción del protón como principal responsable de la extracción de aluminio del caolín. No obstante, este punto será objeto de discusión más adelante, en el apartado 5.8.

## 5.4.- REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

### 5.4.1.- Elección del ácido

Como se ha visto ya en la revisión de la literatura (apartado 2.4) el caolín reacciona con ácidos inorgánicos dando lugar a la disolución parcial de aluminio y de otras especies presentes en el caolín, fenómeno que tiene lugar más fácilmente cuando se emplea caolín calcinado. Se ha reportado también una reactividad diferente según el ácido empleado, teniendo este efecto estrecha relación con la capacidad complejante del ácido, etc.

En esta situación, y dado que el objetivo en este capítulo es estudiar la idoneidad de la reacción de un ácido inorgánico con el caolín para el ajuste de su razón molar  $R_{\text{caolín}}$ , se entendió que el criterio principal no era la mayor o menor reactividad de cada uno de los ácidos inorgánicos comerciales, pues en todos los casos se pueden alcanzar conversiones muy elevadas que no les diferencian cuando se considera la finalidad de este estudio, sino otros criterios entre los que cabe mencionar el coste como uno de los más relevantes. En la tabla 5.4.1 puede apreciarse que los ácidos sulfúrico y clorhídrico son los que pueden hallarse a más bajo coste, sensiblemente inferior al de otros ácidos inorgánicos. Sin embargo, y dado que ocasionalmente pueden hallarse en el mercado stocks de ácido clorhídrico subproducto de otros procesos químicos industriales, se prefirió escoger el ácido clorhídrico y no el ácido sulfúrico. Por otra parte, se ha descrito ya que, desde el punto de vista de costes de producción, aunque el coste total de las materias primas es aproximadamente el mismo, los costes de explotación son algo mayores en el caso del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que en el caso del HCl (Ziegenbalg y Haake, 1983). Los resultados de su trabajo indican que existe un orden de prelación para los ácidos, que establecen del siguiente modo:  $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$ .

Otras razones que apoyaron esta decisión fueron (i) la mayor solubilidad de los cloruros frente a los sulfatos (ii) el ácido sulfúrico presenta la contrapartida de dar lugar a productos de carbonización cuando el caolín empleado presenta materia orgánica, hecho que sólo puede ser obviado cuando se emplean caolines calcinados previamente (el proceso de calcinación elimina la materia orgánica). (iii) aunque el punto de ebullición más elevado del ácido sulfúrico permite alcanzar conversiones superiores a tiempos más bajos hay que decir que éste no es un punto relevante, al no perseguirse en

## REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

este trabajo valores de conversión elevados sino, más bien, un ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  del caolín (iv) la posibilidad de recuperación del ácido clorhídrico sin descomposición, superior a los ácidos nítrico y sulfúrico, especialmente si se consideran aspectos de consumo energético y (v) mayor facilidad de filtración de las lechadas. Entre los inconvenientes hay que mencionar la mayor corrosividad que presenta el HCl y la insolubilidad del dióxido de titanio en este medio.

Los criterios utilizados han supuesto una guía en la elección del ácido pero no pueden, no obstante, elevarse al grado de definitivos ya que un estudio utilizando ácido sulfúrico probablemente también hubiera permitido alcanzar conclusiones satisfactorias en lo que respecta a la comparación con otros procedimientos de ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$ .

**Tabla 5.4.1.-** Precios de algunos ácidos inorgánicos de uso industrial

ACIDO	CONC. (% en peso)	PRECIO (Pts/kg)*
HCl	32	19
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	19
HNO <sub>3</sub>	60	26
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	80	109

\*Precio F.O.B.<sup>1</sup> para suministro superior a 1 Ton  
(marzo 1998)

### 5.4.2.- Planificación de los experimentos

Una planificación de los experimentos realizados se halla descrita en el apéndice 9.2. Las variables estudiadas, así como sus rangos, se presentan en la tabla 5.4.2.

### 5.4.3.- Extracción de aluminio, titanio y hierro

La reacción del caolín, calcinado o no, con el ácido clorhídrico da lugar a la extracción de aluminio presente en el caolín. Al mismo tiempo se consigue la extracción de otras especies como titanio y hierro, de interés por la coloración indeseada que confieren al caolín.

**Extracción de aluminio.** La extracción de aluminio a partir del caolín puede expresarse mediante la reacción:



<sup>1</sup> F.O.B.: Free on Board (coste del material cargado ya en el medio de transporte)

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Tabla 5.4.2.-** Variables analizadas y sus rangos

VARIABLES ANALIZADAS	SIMBOLO	UNIDADES	RANGO / VALORES
Especies extraídas	Al, Ti, Fe	-	-
Conversión de las especies extraídas	$X_{Al}$ , $X_{Ti}$ , $X_{Fe}$	tanto por uno	0 – 1
Temperatura de calcinación	$T_{calc}$	°C	0 – 1000
Tiempo de calcinación	$t_{calc}$	h	1 – 5
Temperatura de reacción	$T_r$	°C	25–ebullición
Tiempo de reacción	$t_r$	min	0 – 1440
Concentración de ácido	[HCl]	N	2,5 – 10
Razón $n_{H^+}/n_{Al_2O_3}$	$r_H$	adim.	5,25 – 20,98
Concentr. inicial de sólidos en suspensión	$c_s$	g/L	66 – 264
Agitación	N	r.p.m.	250 – 1000

la cual equivale a la expresada por Diggle et al. (1970) para la alúmina pura. Nótese, sin embargo, que en la reacción R5.4.1 no se ha realizado asunción alguna acerca del consumo de ácido, como se propone en la reacción de Diggle et al. (R2.6), interesando solamente la conversión de aluminio y dejando para más adelante una eventual discusión acerca del consumo de ácido. La conversión porcentual de aluminio respecto de esta reacción se expresará, por consiguiente, mediante la ecuación:

$$X_{Al} = \frac{n_{Al^{3+}(disol.)} - n_{Al(caolin)}}{n_{Al(caolin)}} \quad (5.4.1)$$

donde  $n_{Al^{3+}(disol.)}$  es el número de moles de  $Al^{3+}$  en la disolución, expresado en moles del óxido correspondiente, y  $n_{Al(caolin)}$  es el contenido en aluminio del caolín, expresado en moles de óxido.

Las curvas de conversión de aluminio frente al tiempo muestran una elevada tasa de crecimiento de la conversión para tiempos bajos, disminuyendo ésta sensiblemente al cabo de unas horas (figuras 5.4.1 y 5.4.2). Los resultados obtenidos muestran tendencias similares con independencia de las condiciones de operación seleccionadas. Como ejemplo se muestran en este apartado algunas series para caolín sin calcinar y calcinado a diferentes temperaturas (tabla 5.4.3) .

REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

Tabla 5.4.3.- Conversión de aluminio, expresada como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para diferentes condiciones de reacción. (t<sub>calc</sub> = 3h, N = 500 r.p.m., r<sub>H</sub> = 10,49, c<sub>s</sub> = 132 g/L)

t <sub>r</sub> (min.)	X <sub>Al</sub>							
	T <sub>r</sub> = 25 °C				T <sub>r</sub> = 90 °C			
	T <sub>calc</sub> (°C)							
	No	600	800	1000	No	600	800	1000
5	0,001	0,003	0,003	0,001	0,002	0,087	0,078	0,005
15	0,002	0,006	0,003	0,001	0,004	0,327	0,283	0,005
30	0,002	0,010	0,005	0,001	0,008	0,557	0,495	0,006
60	0,002	0,012	0,007	0,002	0,012	0,653	0,635	0,008
90	0,002	0,015	0,008	0,002	0,016	0,704	0,700	0,010
120	0,002	0,017	0,009	0,002	0,019	0,725	0,712	0,011
150	0,002	0,019	0,010	0,003	0,025	0,722	0,734	0,013
180	0,002	0,019	0,012	0,003	0,030	0,720	0,744	0,015
210	0,002	0,018	0,012	0,003	0,033	0,727	0,761	0,017
240	0,002	0,019	0,012	0,003	0,036	0,734	0,768	0,018
270	0,002	0,018	0,014	0,003	0,042	0,765	0,788	0,020
300	0,002	0,019	0,015	0,003	0,044	0,755	0,781	0,021
330	0,002	0,021	0,016	0,003	0,048	0,754	0,761	0,022
360	0,002	0,020	0,017	0,003	0,051	0,744	0,769	0,019

**Extracción de titanio.** Aunque en muy baja proporción, también se logra una cierta disolución del titanio, la cual se puede expresar mediante la reacción:



De acuerdo con la misma, la conversión porcentual para el titanio puede expresarse de la siguiente manera:

$$X_{\text{Ti}} = \frac{n_{\text{Ti}^{4+}(\text{disol.})} - n_{\text{Ti}(\text{caolín})}}{n_{\text{Ti}(\text{caolín})}} \quad (5.4.2)$$

donde n<sub>Ti<sup>4+</sup>(disol.)</sub> es el número de moles de Ti<sup>4+</sup> en la disolución, expresado en moles del óxido correspondiente, y n<sub>Ti(caolín)</sub> es el contenido en titanio del caolín, expresado en moles de óxido.

RESULTADOS Y DISCUSION

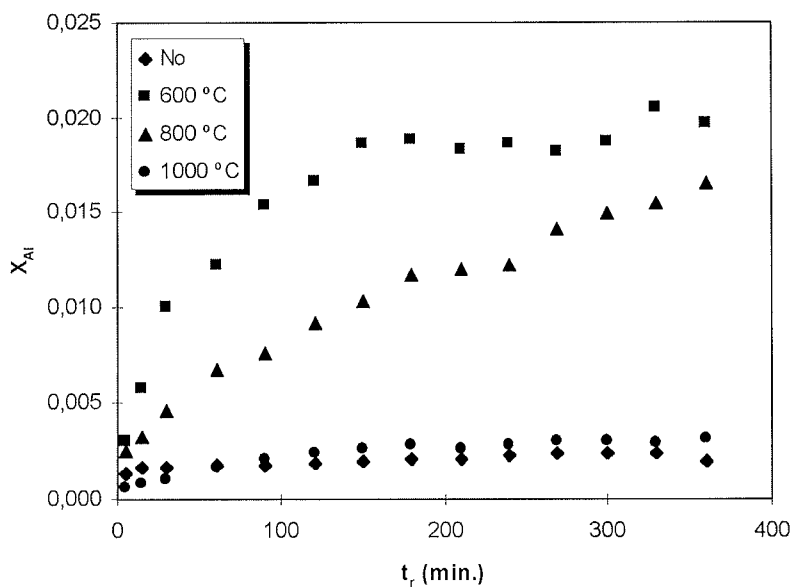


Figura 5.4.1.- Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de calcinación ( $t_{calc}=3h$ ,  $T_r=25\text{ °C}$ ,  $N=500\text{ r.p.m.}$ ,  $r_H = 10,49$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ )

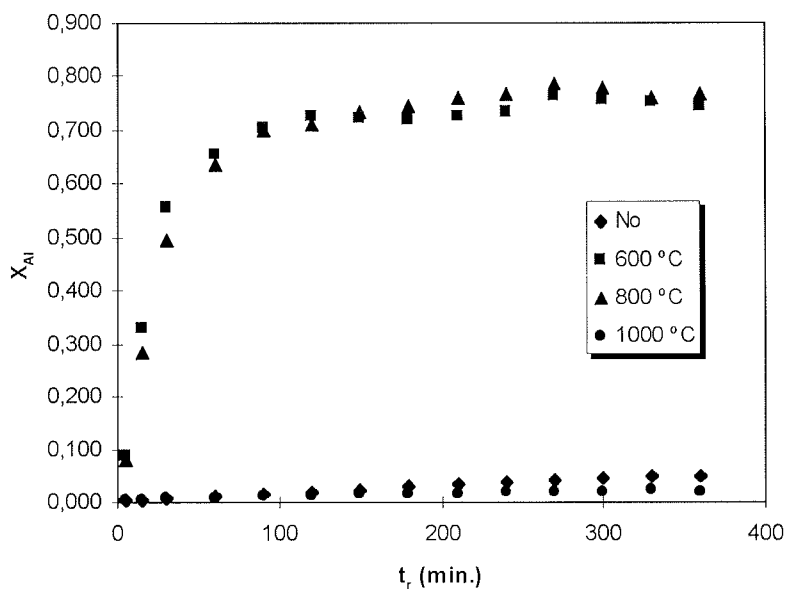


Figura 5.4.2.- Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de calcinación ( $t_{calc}=3h$ ,  $T_r=90\text{ °C}$ ,  $N=500\text{ r.p.m.}$ ,  $r_H = 10,49$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ )

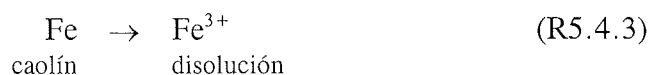
REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

**Tabla 5.4.4.-** Conversión de titanio, expresada como TiO<sub>2</sub>, para diferentes condiciones de reacción ( $t_{calc} = 3h$ ,  $N = 500$  r.p.m.,  $r_H = 10,49$ ,  $c_s = 132$  g/L)

$t_r$ (min.)	$X_T$							
	$T_r = 25^\circ C$				$T_r = 90^\circ C$			
	$T_{calc} (^\circ C)$							
	No	600	800	1000	No	600	800	1000
5	0,0010	0,0005	0,0008	0,0006	0,0051	0,0107	0,0096	0,0018
15	0,0021	0,0015	0,0009	0,0006	0,0075	0,0125	0,0150	0,0022
30	0,0022	0,0025	0,0013	0,0007	0,0120	0,0112	0,0156	0,0028
60	0,0024	0,0030	0,0017	0,0008	0,0129	0,0109	0,0163	0,0035
90	0,0026	0,0035	0,0018	0,0009	0,0143	0,0115	0,0173	0,0039
120	0,0028	0,0037	0,0021	0,0010	0,0154	0,0119	0,0179	0,0048
150	0,0031	0,0041	0,0023	0,0011	0,0165	0,0127	0,0192	0,0056
180	0,0032	0,0041	0,0025	0,0011	0,0186	0,0138	0,0200	0,0064
210	0,0035	0,0039	0,0025	0,0011	0,0191	0,0145	0,0222	0,0067
240	0,0038	0,0039	0,0024	0,0012	0,0193	0,0158	0,0234	0,0074
270	0,0039	0,0036	0,0027	0,0012	0,0214	0,0169	0,0254	0,0079
300	0,0041	0,0038	0,0028	0,0012	0,0209	0,0177	0,0266	0,0085
330	0,0042	0,0039	0,0029	0,0012	0,0216	0,0186	0,0254	0,0089
360	0,0045	0,0039	0,0030	0,0013	0,0260	0,0195	0,0280	0,0074

El aspecto de las curvas de extracción de titanio frente al tiempo de reacción es algo más lineal que el de las curvas de extracción de aluminio (figuras 5.4.3 y 5.4.4). Este efecto es debido simplemente a la menor conversión en términos absolutos que presenta el Ti con respecto al Al. La conversión obtenida es baja en todas las condiciones de operación.

**Extracción de hierro.** La reacción del caolín con el ácido clorhídrico da lugar a una disolución del hierro presente, la cual se puede expresar mediante la reacción:

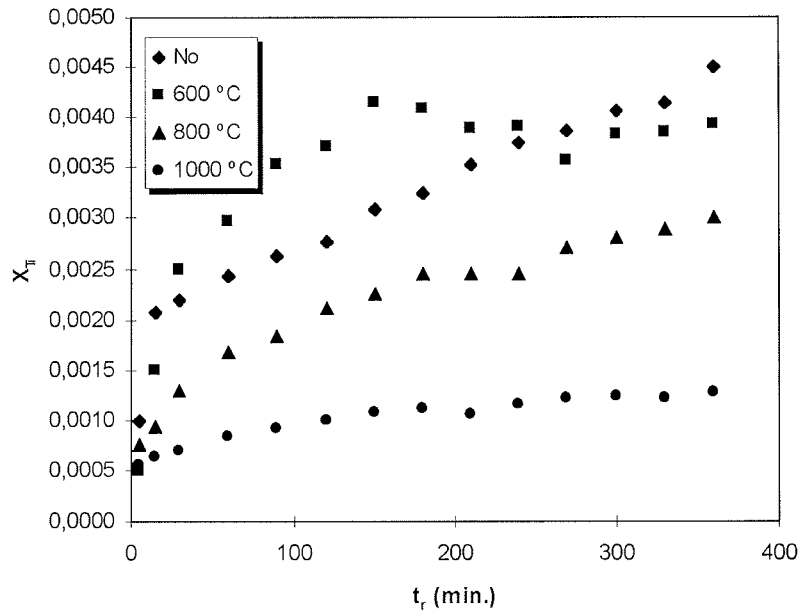


De acuerdo con la misma, la conversión porcentual para el hierro puede expresarse de la siguiente manera:

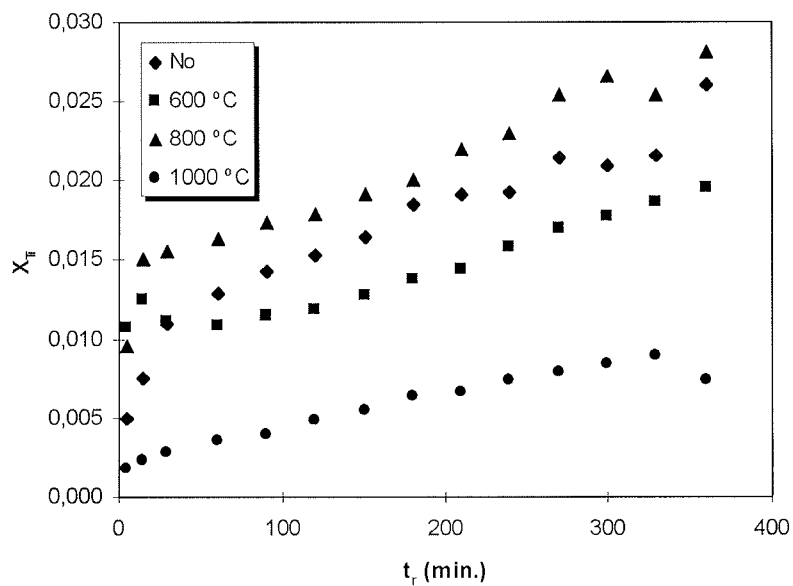
$$X_{Fe} = \frac{n_{Fe^{3+}(disol.)} - n_{Fe(caolin)}}{n_{Fe(caolin)}} \quad (5.4.3)$$

## RESULTADOS Y DISCUSION

donde  $n_{\text{Fe}^{3+}(\text{disol.})}$  es el número de moles de  $\text{Fe}^{3+}$  en la disolución, expresado en moles del óxido correspondiente, y  $n_{\text{Fe}(\text{caolín})}$  es el contenido en hierro del caolín, expresado en moles del óxido.



**Figura 5.4.3.-** Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de calcinación ( $t_{\text{calc}}=3\text{h}$ ,  $T_r=25\text{ °C}$ ,  $N=500\text{ r.p.m.}$ ,  $r_H = 10,49$ ,  $c_s= 132\text{ g/L}$ )



**Figura 5.4.4.-** Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de calcinación ( $t_{\text{calc}}=3\text{h}$ ,  $T_r=90\text{ °C}$ ,  $N=500\text{ r.p.m.}$ ,  $r_H = 10,49$ ,  $c_s= 132\text{ g/L}$ )



REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

**Tabla 5.4.5.-** Conversión de hierro, expresada como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para diferentes condiciones de reacción (t<sub>calc</sub> = 3h, N = 500 r.p.m., r<sub>H</sub> = 10,49, c<sub>s</sub> = 132 g/L)

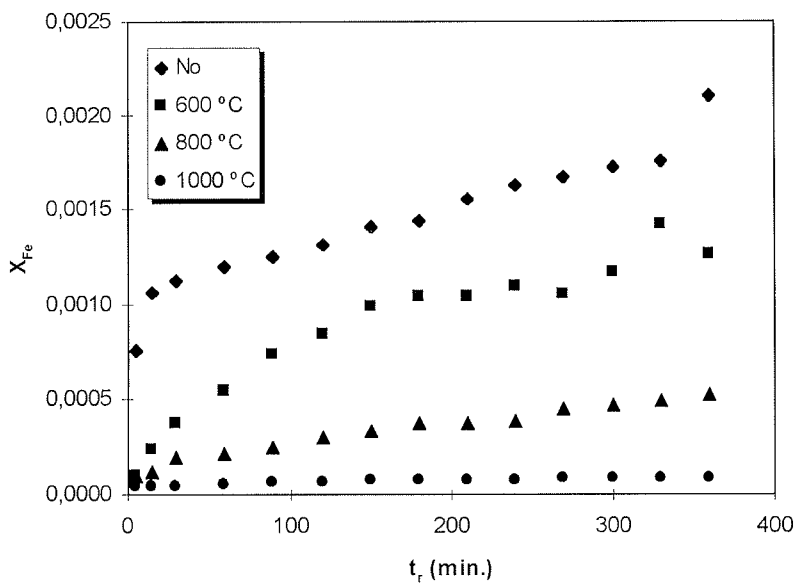
t <sub>r</sub> (min.)	X <sub>Fe</sub>							
	T <sub>r</sub> = 25 °C				T <sub>r</sub> = 90 °C			
	T <sub>calc</sub> (°C)							
	No	600	800	1000	No	600	800	1000
5	0,0008	0,0001	0,0001	0,0001	0,0010	0,0047	0,0034	0,0003
15	0,0011	0,0002	0,0001	0,0001	0,0022	0,0094	0,0087	0,0003
30	0,0011	0,0004	0,0002	0,0001	0,0031	0,0133	0,0132	0,0005
60	0,0012	0,0005	0,0002	0,0001	0,0036	0,0152	0,0161	0,0007
90	0,0013	0,0007	0,0002	0,0001	0,0038	0,0165	0,0180	0,0009
120	0,0013	0,0008	0,0003	0,0001	0,0040	0,0172	0,0189	0,0011
150	0,0014	0,0010	0,0003	0,0001	0,0041	0,0176	0,0192	0,0012
180	0,0015	0,0010	0,0004	0,0001	0,0046	0,0179	0,0200	0,0014
210	0,0016	0,0010	0,0004	0,0001	0,0048	0,0182	0,0201	0,0014
240	0,0016	0,0011	0,0004	0,0001	0,0048	0,0188	0,0216	0,0016
270	0,0017	0,0011	0,0004	0,0001	0,0052	0,0196	0,0222	0,0017
300	0,0017	0,0012	0,0005	0,0001	0,0051	0,0195	0,0223	0,0017
330	0,0018	0,0014	0,0005	0,0001	0,0052	0,0196	0,0204	0,0018
360	0,0021	0,0013	0,0005	0,0001	0,0085	0,0196	0,0228	0,0016

La extracción de hierro alcanza una conversión menor que en el caso del titanio, aunque en valores absolutos supone una cantidad superior (la concentración de Fe en el caolín inicial es 1,05% mientras que para el Ti es de 0,11%) (figuras 5.4.5 y 5.4.6).

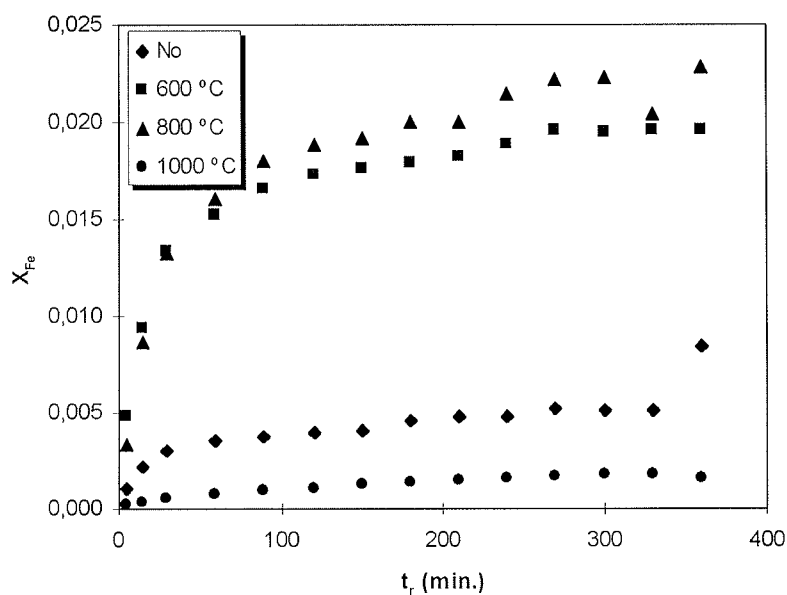
**Razón molar R<sub>caolín</sub>.** El resultado de la extracción de aluminio da lugar al aumento de la razón molar R<sub>caolín</sub>. Los resultados obtenidos para la reacción con HCl se muestran en la tabla 5.4.6, donde puede apreciarse la variación de la razón molar R<sub>caolín</sub> para algunas condiciones de operación seleccionadas. Mediante este reactivo se pueden alcanzar virtualmente cualquier valor de R<sub>caolín</sub>.

Como puede apreciarse, solamente la reacción en caliente empleando caolín calcinado permite elevar la razón molar R<sub>caolín</sub> hasta cifras superiores a 2,5. Una selección de aquellas condiciones de trabajo que permiten obtener caolines de razón ajustada entre valores 2,5 y 3,5 se presenta en la tabla 5.4.8.

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Figura 5.4.5.-** Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de calcinación ( $t_{calc}=3h$ ,  $T_r=25$  °C,  $N=500$  r.p.m. ,  $r_H = 10,49$ ,  $c_s= 132$  g/L)



**Figura 5.4.6.-** Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de calcinación ( $t_{calc}=3h$ ,  $T_r=90$  °C,  $N=500$  r.p.m. ,  $r_H = 10,49$ ,  $c_s= 132$  g/L)

REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

**Tabla 5.4.6.-** Razón molar  $R_{\text{caolín}}$  para diferentes condiciones de reacción

( $t_{\text{calc}} = 3\text{h}$ ,  $N = 500$  r.p.m.,  $r_H = 10,49$ ,  $c_s = 132$  g/L )

$t_r$ (min.)	$R_{\text{caolín}}$							
	$T_r = 25^\circ\text{C}$				$T_r = 90^\circ\text{C}$			
	$T_{\text{calc}} (^\circ\text{C})$							
	No	600	800	1000	No	600	800	1000
5	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17	2,37	2,35	2,18
15	2,17	2,18	2,17	2,17	2,18	3,22	3,02	2,18
30	2,17	2,19	2,18	2,17	2,18	4,89	4,30	2,18
60	2,17	2,19	2,18	2,17	2,19	6,24	5,94	2,19
90	2,17	2,20	2,18	2,17	2,20	7,31	7,22	2,19
120	2,17	2,20	2,19	2,17	2,21	7,87	7,53	2,19
150	2,17	2,21	2,19	2,17	2,22	7,80	8,16	2,20
180	2,17	2,21	2,19	2,17	2,24	7,75	8,45	2,20
210	2,17	2,21	2,19	2,17	2,24	7,93	9,03	2,20
240	2,17	2,21	2,19	2,17	2,25	8,16	9,34	2,21
270	2,17	2,21	2,20	2,17	2,26	9,21	10,21	2,21
300	2,17	2,21	2,20	2,17	2,27	8,84	9,88	2,21
330	2,17	2,21	2,20	2,17	2,28	8,82	9,09	2,22
360	2,17	2,21	2,20	2,17	2,28	8,48	9,40	2,21

**5.4.4.- Análisis del efecto de las variables que intervienen en el proceso**

En este apartado se analiza el efecto de las principales variables sobre el proceso de extracción de aluminio, titanio y hierro del caolín por acción del ácido clorhídrico. El objetivo es obtener una conversión de aluminio que de lugar a una razón  $R_{\text{caolín}}$  en el rango especificado. Como consecuencia, las conversiones de titanio y hierro deberán ser las correspondientes a las condiciones elegidas para la adecuada conversión de aluminio. Como se podrá apreciar más adelante en este apartado, se pueden distinguir tres grupos generales de variables: (i) aquellas que tienen una influencia notable sobre el proceso (ii) aquellas que tienen una influencia menor y (iii) aquellas que siendo relevantes permiten un margen amplio y es más recomendable seleccionar los valores idóneos en función de criterios ingenieriles, en lugar de criterios estrictamente relacionados con la química del proceso. Entre las primeras hay que destacar las temperaturas de reacción y de calcinación,  $T_r$  y  $T_{\text{calc}}$  respectivamente, y el tiempo de reacción,  $t_r$ . Entre las segundas hay que destacar el tiempo de calcinación,  $t_{\text{calc}}$ . Finalmente, dentro del tercer grupo deben ser tenidas en cuenta la concentración del ácido, la concentración de sólidos en suspensión y la agitación.

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Temperatura de reacción.** Se realizaron experiencias a 25, 50, 70, 90 °C y a ebullición. Las experiencias a temperatura de ebullición presentaron problemas de ejecución debido a desorción del HCl que hacen desaconsejable la elección de esta temperatura de reacción. La concentración de HCl fue 5N para todos los casos y el valor de  $r_H$  fue 10,49. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 5.4.7 a 5.4.9. Como se puede apreciar, todas las especies consideradas presentan un aumento de la conversión conforme aumenta la temperatura de reacción, lo cual concuerda con lo descrito por otros autores (Ford, 1992). Los resultados obtenidos muestran que la operación a 90 °C constituye un valor límite, ya que permite el mayor valor de conversión de Al posible sin padecer problemas de desorción de HCl. Para temperaturas de reacción de 50 y 70 °C hay que emplear caolines calcinados a temperaturas superiores a 500 °C, ya que a esta temperatura de calcinación nunca se alcanzan razones  $R_{\text{caolín}}$  superiores a 2,26 para 50 °C y 2,36 para 70 °C.

**Temperatura de calcinación.** Se ha demostrado que el estado de desorganización cristalina y la reactividad de la metacaolinita son máximas cuando las muestras son calcinadas dentro del intervalo de temperaturas demarcado por los dos picos de DTA (600-1000°C para el caolín estudiado) (Bachiorrini y Murat, 1986). Como consecuencia, se realizaron experiencias con caolín sin calcinar y calcinado a temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 °C. Se ha representado la conversión de Al, Ti y Fe a diferentes tiempos frente a la temperatura a que fue calcinado el caolín (figuras 5.4.10 a 5.4.14). Como puede verse en la figura 5.4.10, no se consiguen conversiones de aluminio adecuadas cuando se opera a temperatura de reacción ambiente, ni siquiera en el caso de emplear caolín calcinado durante 5 horas. Para una temperatura de reacción de 50 °C, el tiempo de reacción necesario para entrar en el intervalo de  $R_{\text{caolín}}$  escogido es muy elevado por lo que es preciso alcanzar una temperatura de reacción de 70 °C para entrar de lleno en el intervalo de  $R_{\text{caolín}}$  conveniente a tiempos de reacción aceptables. Cuando se sube la temperatura de reacción hasta 90 °C los tiempos de reacción se hacen bastante cortos, hecho que comporta ventajas al disminuir el tiempo de operación preciso pero que hace que la reacción sea más difícil de detener con el fin de alcanzar una razón molar  $R_{\text{caolín}}$  determinada. En todas las temperaturas de reacción se observa una meseta en la región 600 - 800 °C, que es menor a temperaturas de reacción altas y tiempos de calcinación elevados. En estas últimas condiciones puede decirse que la meseta se ha convertido ya en un máximo en torno a la zona de 800 °C. Estos resultados son coherentes con los descritos por otros autores (e.g. Bakr et al., 1969).

REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

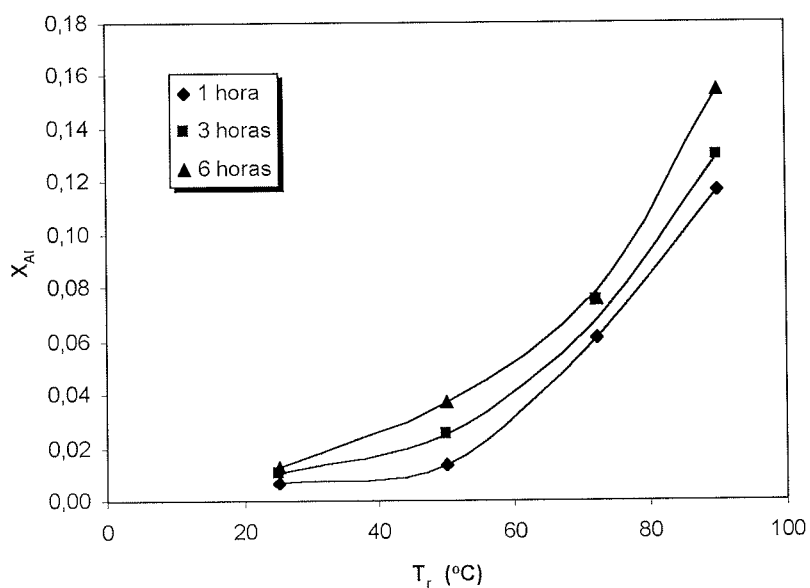


Figura 5.4.7.- Efecto de la temperatura del medio sobre la conversión de Al ( $T_{calc}=500$  °C,  $t_{calc}=1h$ ,  $[HCl]=5N$ ,  $N=500$  r.p.m.,  $c_s=132$  g/L)

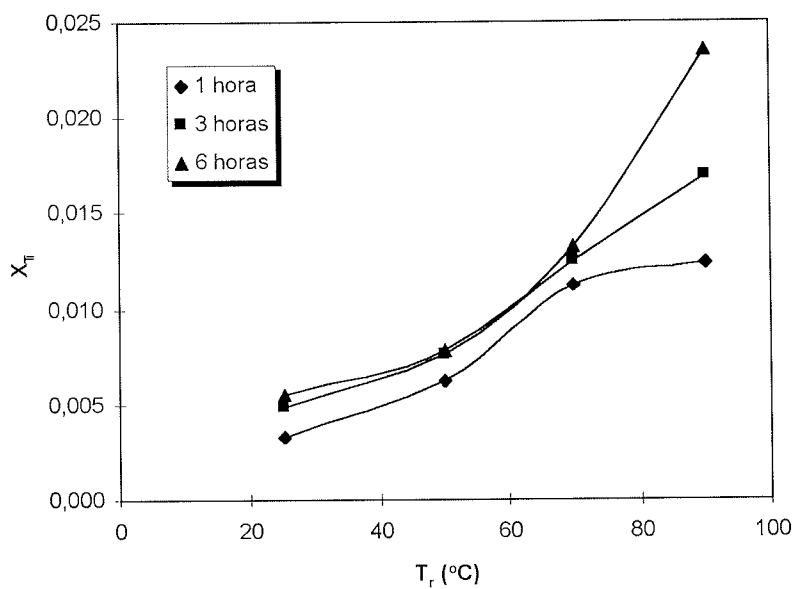
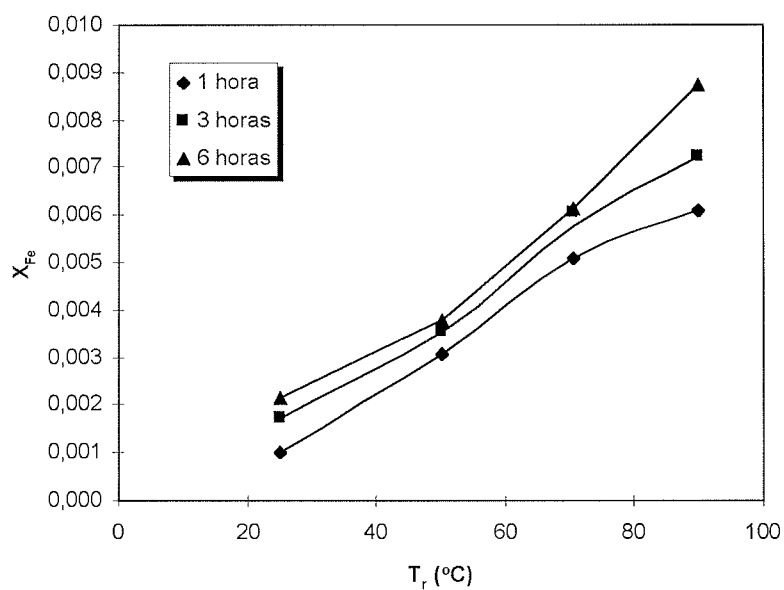
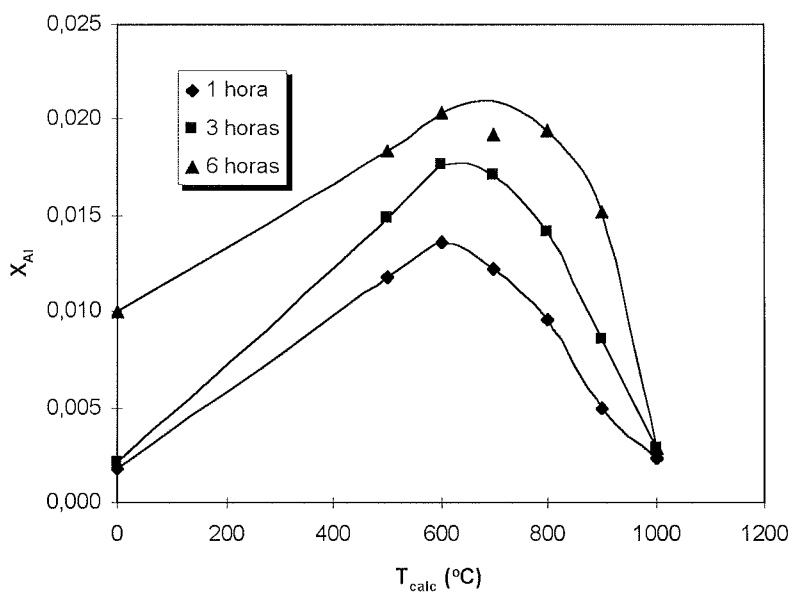


Figura 5.4.8.- Efecto de la temperatura del medio sobre la conversión de Ti ( $T_{calc}=500$  °C,  $t_{calc}=1h$ ,  $[HCl]=5N$ ,  $N=500$  r.p.m.,  $c_s=132$  g/L)

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Figura 5.4.9.-** Efecto de la temperatura del medio sobre la conversión de Fe ( $T_{calc}=500$  °C,  $t_{calc}=1h$ ,  $[HCl]=5N$ ,  $N=500$  r.p.m.,  $c_s=132$  g/L)



**Figura 5.4.10.-** Efecto de la temperatura de calcinación sobre la conversión de Al ( $t_{calc}=5h$ ,  $T_r=25$  °C,  $[HCl]=5N$ ,  $N=500$  r.p.m.,  $c_s=132$  g/L)

REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

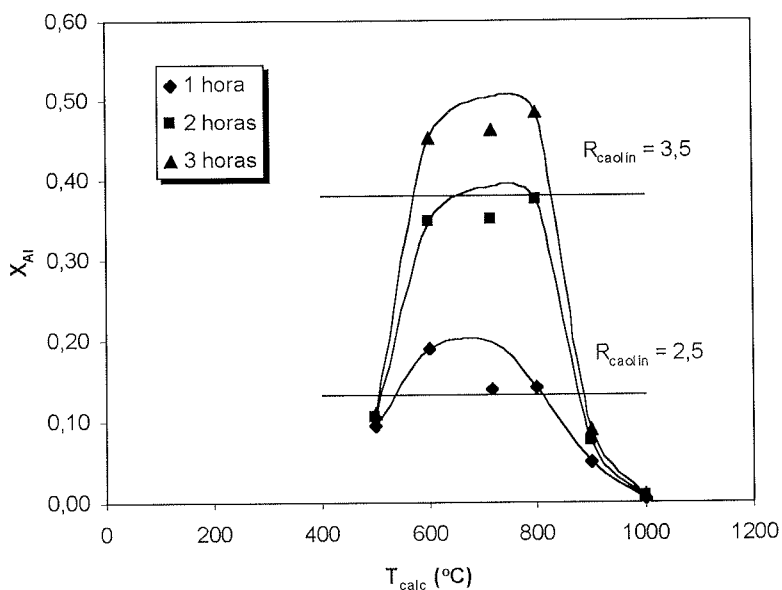


Figura 5.4.11.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre la conversión de Al ( $t_{calc} = 1h$ ,  $T_r = 70$  °C,  $[HCl] = 5N$ ,  $N = 500$  r.p.m.,  $c_s = 132$  g/L)

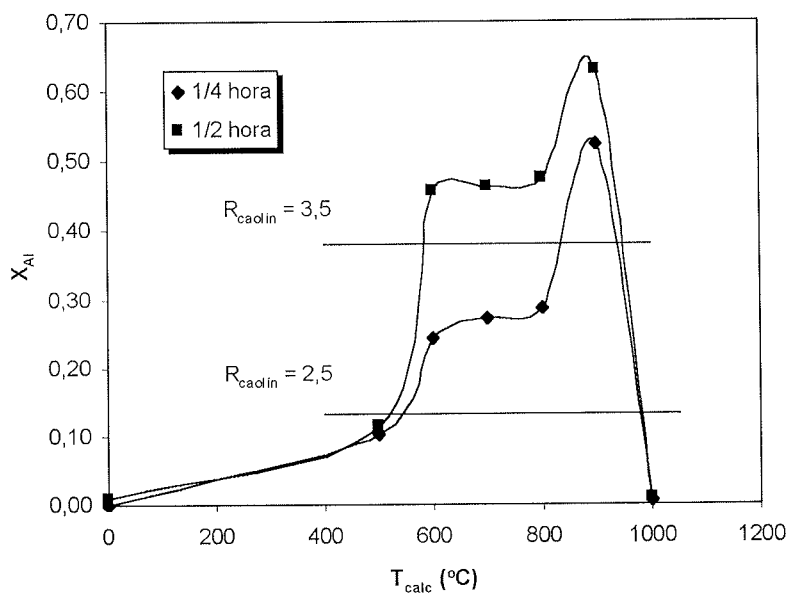


Figura 5.4.12.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre la conversión de Al ( $t_{calc} = 1h$ ,  $T_r = 90$  °C,  $[HCl] = 5N$ ,  $N = 500$  r.p.m.,  $c_s = 132$  g/L)

RESULTADOS Y DISCUSION

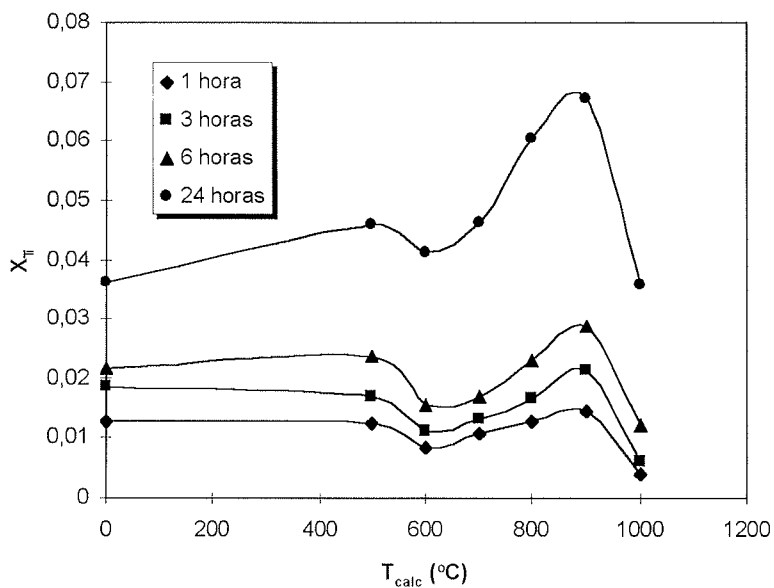


Figura 5.4.13.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre la conversión de Ti ( $t_{calc} = 1h$ ,  $T_r = 90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 5\text{N}$ ,  $N = 500\text{ r.p.m.}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ )

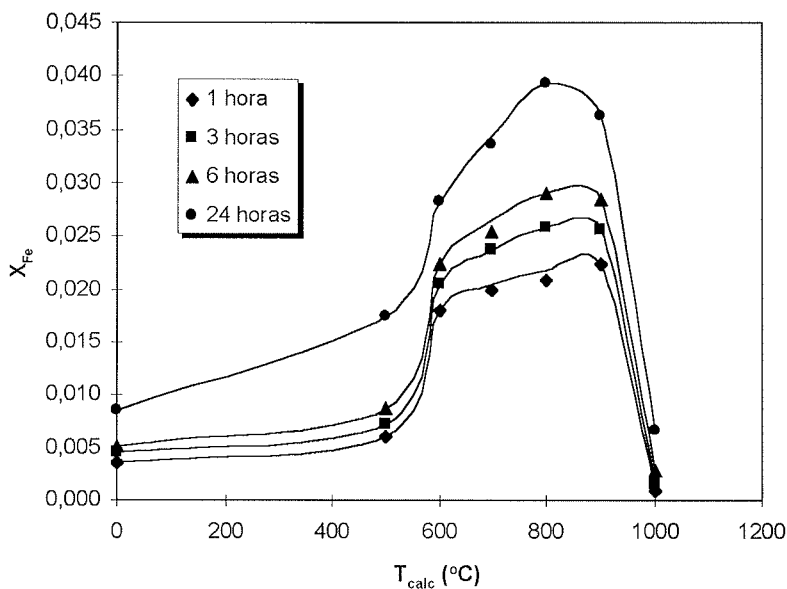


Figura 5.4.14.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre la conversión de Fe ( $t_{calc} = 1h$ ,  $T_r = 90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCl}] = 5\text{N}$ ,  $N = 500\text{ r.p.m.}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ )



## REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

El comportamiento del Ti es diferente, dándose una disminución del Ti extraído con la temperatura de calcinación y un ligero aumento posterior con un máximo a temperatura de calcinación de 900 °C. Los resultados obtenidos a una, tres y cinco horas de calcinación son muy similares (figura 5.4.13). En cuanto al comportamiento del Fe, éste es muy similar al del aluminio, observándose una meseta en la región 600 – 800 °C y un máximo en 900 °C (figura 5.4.14). Existen diferencias pequeñas si se comparan los valores para diferentes tiempos de calcinación.

**Tiempo de reacción.** Se trata de una variable de gran relevancia en el proceso de ajuste de la razón  $R_{\text{caolín}}$  ya que es la que determina el tiempo de operación necesario. Como puede apreciarse en las figuras 5.4.1 y 5.4.2, la conversión de aluminio crece de una manera no uniforme con el tiempo, dándose un mayor crecimiento para tiempos de reacción cortos que para tiempos prolongados. Cuando se opera a temperatura de reacción ambiente, la curva tiene una pendiente poco pronunciada, lo que implica un error bajo en la determinación del valor final de  $R_{\text{caolín}}$  pero, como se ha mencionado ya, las conversiones no son adecuadas al no entrar en el rango 2,5 - 3,5. Cuando se opera a temperaturas de reacción de 70 y 90 °C acostumbra a suceder que la zona en la que se está dentro del intervalo 2,5 – 3,5 se halla en tiempos de reacción muy bajos lo cual implicará un error elevado en el valor final de  $R_{\text{caolín}}$ . Estos hechos serán determinantes a la hora de escoger las condiciones óptimas de operación pues únicamente se podrán considerar aquellas que, cumpliendo con el requisito de alcanzar el intervalo de  $R_{\text{caolín}}$ , permitan además obtener el producto con la mayor precisión posible.

**Tiempo de calcinación.** El tiempo de calcinación juega un papel en la extracción de Al, Ti y Fe que es más relevante en las dos últimas especies que en la primera. Como puede apreciarse en la figura 5.4.15, la calcinación surte un efecto notable en la extracción de aluminio pues se obtienen resultados muy superiores en el caolín calcinado que en el caolín sin calcinar. Para temperaturas de calcinación de 600 a 1000 °C el tiempo de calcinación no tiene una gran importancia siendo suficiente una hora para alcanzar resultados elevados. Únicamente en el caolín calcinado a 500 °C se puede apreciar un efecto del tiempo de calcinación, aumentando la conversión conforme aumenta el tiempo de calcinación. En el caso del titanio, figura 5.4.16, la conversión máxima se da para tiempos de calcinación de tres horas, aunque las diferencias apreciadas son poco relevantes. En el caso del hierro, figura 5.4.17, se observa un máximo para una hora de calcinación. Como consecuencia, el óptimo se halla en una

## RESULTADOS Y DISCUSION

hora de calcinación, al ser un tiempo lo más bajo posible que no causa variaciones en la extracción de aluminio y da la conversión máxima de hierro.

**Concentración del ácido.** Se realizaron experiencias a concentraciones 2,5, 5,0, 7,5 y 10 N de HCl. Las experiencias a concentración 10N presentaron los mismos problemas de desorción de HCl, por lo que se concluyó que debe se debe operar a concentraciones inferiores. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 5.4.18 a 5.4.20 utilizando una escala en concentración normal en lugar de  $r_H$  para una visualización más simple. Se observa como el Al presenta un máximo de conversión en torno a 5N siendo los valores menores para concentraciones tanto inferiores como superiores. Este comportamiento ya fue descrito por Hulbert y Huff (1970) quienes atribuyeron la disminución de conversión a concentraciones superiores de ácido a un aumento de la resistencia a la difusión de reactivos y productos. En el caso del Ti se observa un aumento continuo, aunque es poco relevante. En el caso del Fe se aprecia un comportamiento estable: no aumenta la conversión como consecuencia del aumento de la concentración del ácido. Se entiende que la zona óptima de trabajo está en  $[HCl]=5N$  ( $r_H = 10,49$ ) ya que es donde se obtiene una conversión de aluminio máxima. Dado que el Ti es poco soluble en medio clorhídrico y que el hierro presenta un comportamiento estable el comportamiento de estas dos especies no hace necesario reconsiderar un valor óptimo distinto.

**Sólidos en suspensión.** Se realizaron experiencias con valores de  $c_s$  de 66, 132, 198 y 264 g/L de caolín. La concentración de HCl fue 5N para todas las experiencias. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 5.4.21 a 5.4.23, donde se ha representado el valor de la conversión frente a  $r_H$ . En todos los casos se observa un aumento de la conversión conforme aumenta la concentración de sólidos en suspensión. Esto implica que esta concentración de ácido proporciona una cantidad suficiente de reactivo en términos absolutos como para reaccionar con todo el aluminio presente en el caolín, y también con el Ti y Fe, al margen de la concentración de sólidos que se escogió. La concentración de ácido no puede calcularse en función del aluminio total disponible según la reacción R2.6:



REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

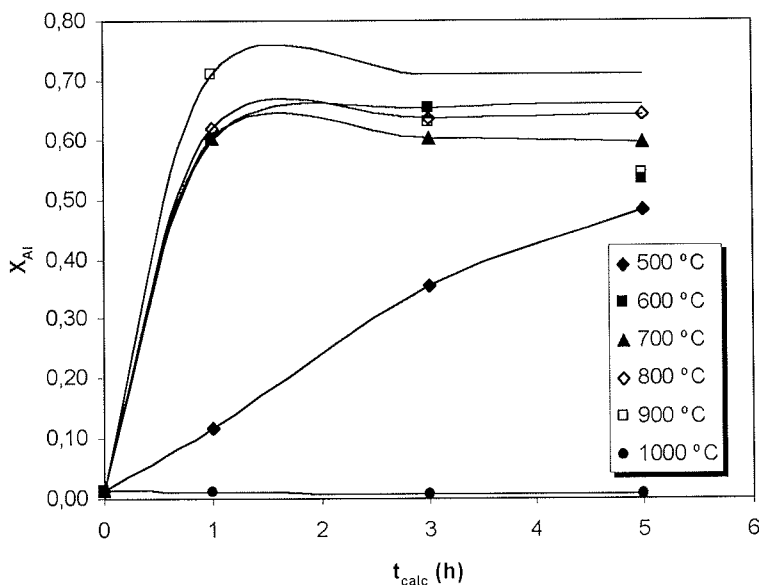


Figura 5.4.15.- Efecto del tiempo de calcinación sobre la conversión de Al ( $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_r=1\text{ h}$ ,  $[\text{HCl}]=5\text{ N}$ ,  $N=500\text{ r.p.m.}$ ,  $c_s=132\text{ g/L}$ )

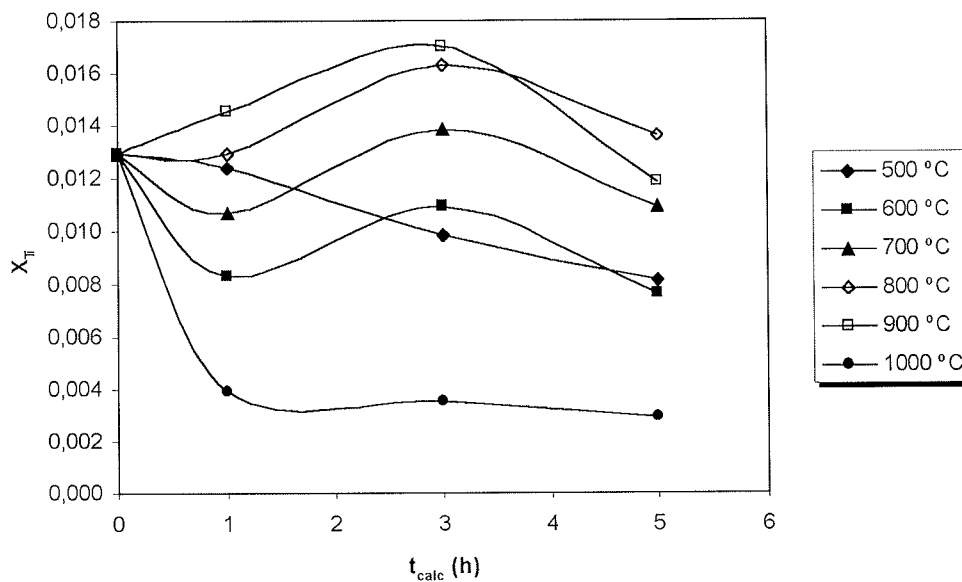


Figura 5.4.16.- Efecto del tiempo de calcinación sobre la conversión de Ti ( $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_r=1\text{ h}$ ,  $[\text{HCl}]=5\text{ N}$ ,  $N=500\text{ r.p.m.}$ ,  $c_s=132\text{ g/L}$ )

RESULTADOS Y DISCUSION

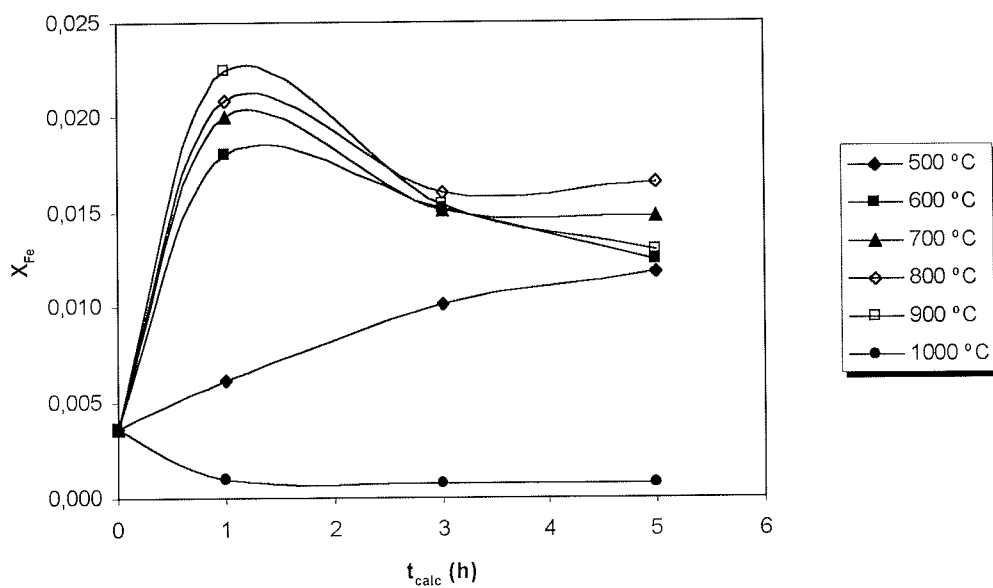


Figura 5.4.17.- Efecto del tiempo de calcinación sobre la conversión de Fe ( $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_r=1\text{ h}$ ,  $[\text{HCl}]=5\text{ N}$ ,  $N=500\text{ r.p.m.}$ ,  $c_s=132\text{ g/L}$ )

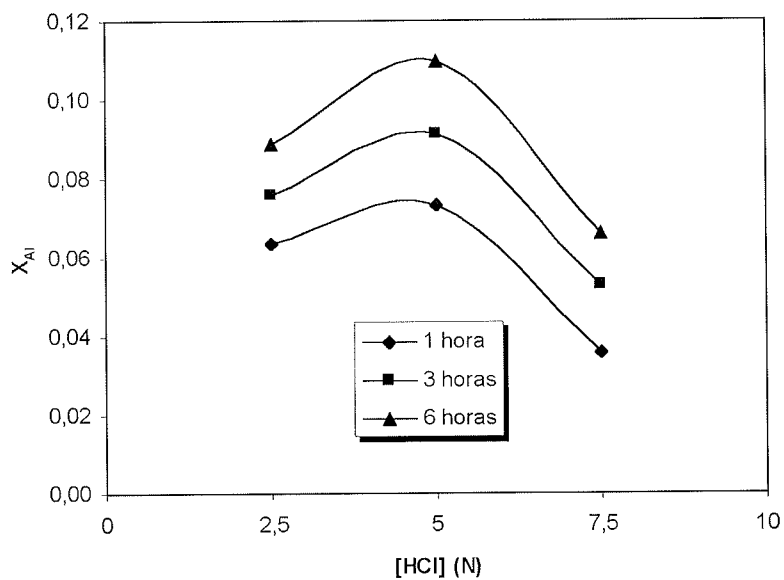


Figura 5.4.18.- Efecto de la concentración del ácido sobre la conversión de Al ( $T_{\text{calc}}=500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{calc}}=1\text{ h}$ ,  $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $N=500\text{ r.p.m.}$ ,  $c_s=132\text{ g/L}$ )

REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

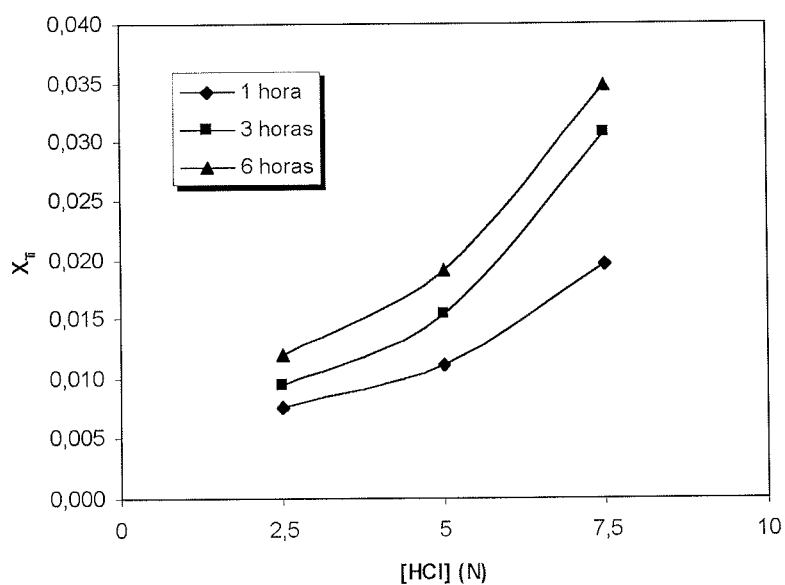


Figura 5.4.19.- Efecto de la concentración del ácido sobre la conversión de Ti ( $T_{calc} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{calc} = 1\text{h}$ ,  $T_r = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $N = 500\text{ r.p.m.}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ )

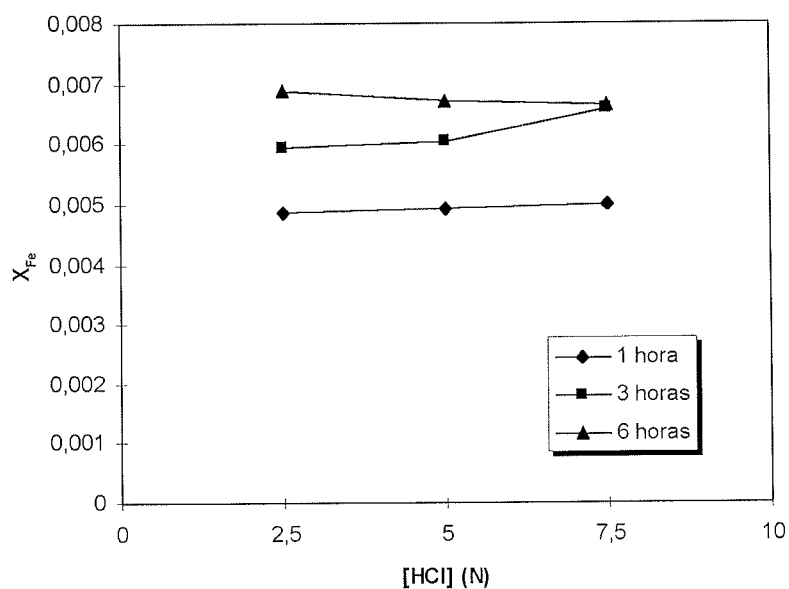


Figura 5.4.20.- Efecto de la concentración del ácido sobre la conversión de Fe ( $T_{calc} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{calc} = 1\text{h}$ ,  $T_r = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $N = 500\text{ r.p.m.}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ )

## RESULTADOS Y DISCUSION

ya que sólomente se halla disponible el aluminio de la superficie de la partícula de caolinita en cada momento de la reacción. A mayor cantidad de caolín, mayor superficie total y mayor cantidad de aluminio disponible lo que implica una conversión superior. Sin embargo, es difícil calcular la cantidad de aluminio disponible o aluminio efectivo para la reacción. Desde un punto de vista estrictamente químico, todo parece indicar que el óptimo de operación se hallaría en la máxima cantidad de caolín que pudiera ser suspendida en un cierto volumen de HCl. Sin embargo, otros factores se convertirán en restrictivos antes de haber alcanzado este punto (energía necesaria para la agitación, operabilidad, etc.). El óptimo aquí no puede ser fijado en base a criterios químicos, sino más bien ingenieriles por lo que no se puede sugerir un valor óptimo a partir de las experiencias realizadas.

**Agitación.** Se realizaron experiencias a 250, 500, 750 y 1000 r.p.m. La concentración de HCl fue 5N para todos los casos. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 5.4.24 a 5.4.26. La tendencia general para Al, Ti y Fe es a una leve disminución de la conversión conforme aumenta la agitación, con un cambio brusco en el comportamiento para 1000 r.p.m. Dichas variaciones son sólo algo superiores al error de las medidas, por lo que se acepta que este comportamiento es poco relevante (ver apéndice 9.3 para una discusión sobre la reproducibilidad de los resultados). El hecho de que las tres especies muestren tendencias similares indica que se trata de fenómenos debidos al modelo de agitación existente en el reactor utilizado y no a un comportamiento de carácter general. Dado que el reactor mostraba problemas para operar durante largos periodos a 1000 r.p.m. y que 250 r.p.m. puede dar lugar a una agitación insuficiente dependiendo de otras condiciones de operación, se escogió un valor intermedio: 500 r.p.m.

REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

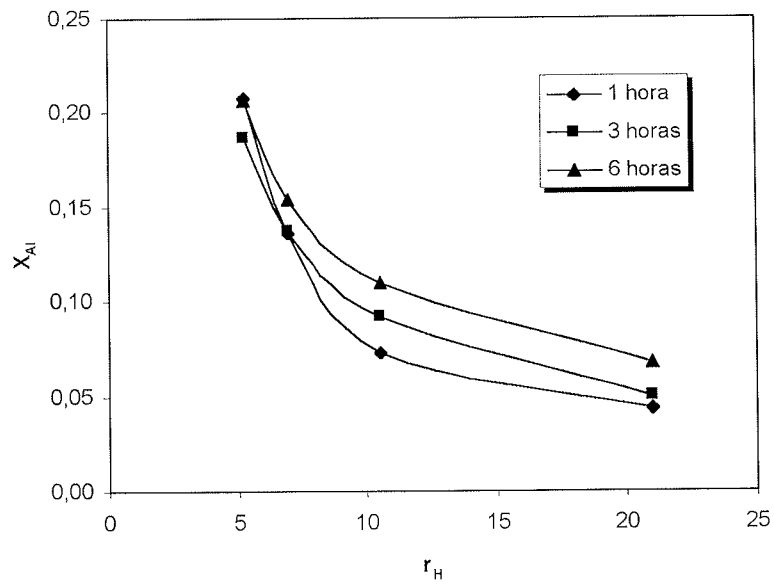


Figura 5.4.21.- Efecto de la concentración de sólidos en suspensión sobre la conversión de Al ( $T_{calc} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{calc} = 1\text{h}$ ,  $T_r = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $N = 500\text{ r.p.m.}$ )

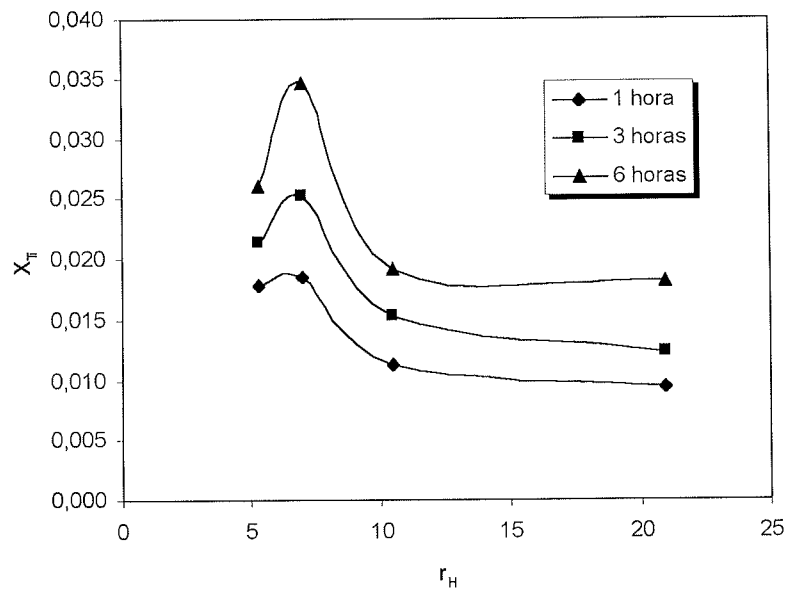


Figura 5.4.22.- Efecto de la concentración de sólidos en suspensión sobre la conversión de Ti ( $T_{calc} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{calc} = 1\text{h}$ ,  $T_r = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $N = 500\text{ r.p.m.}$ )

RESULTADOS Y DISCUSION

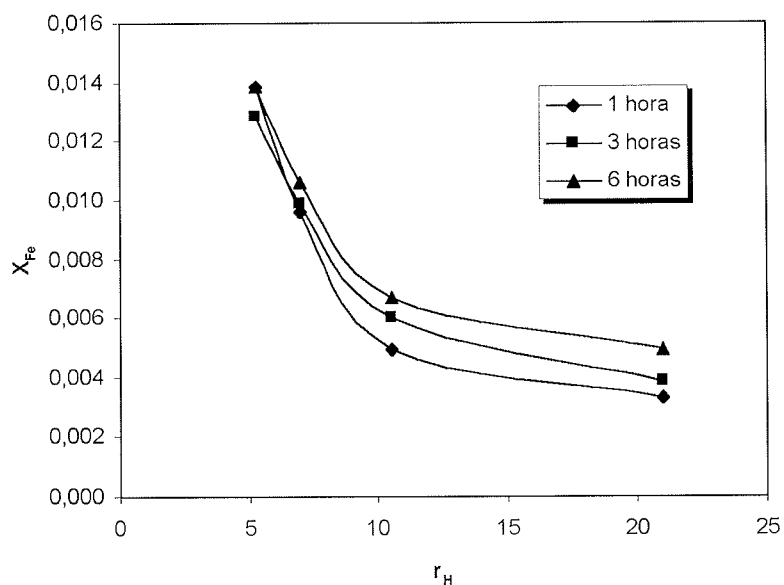


Figura 5.4.23.- Efecto de la concentración de sólidos en suspensión sobre la conversión de Fe ( $T_{calc}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{calc}=1\text{h}$ ,  $T_r=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $N=500\text{ r.p.m.}$ )

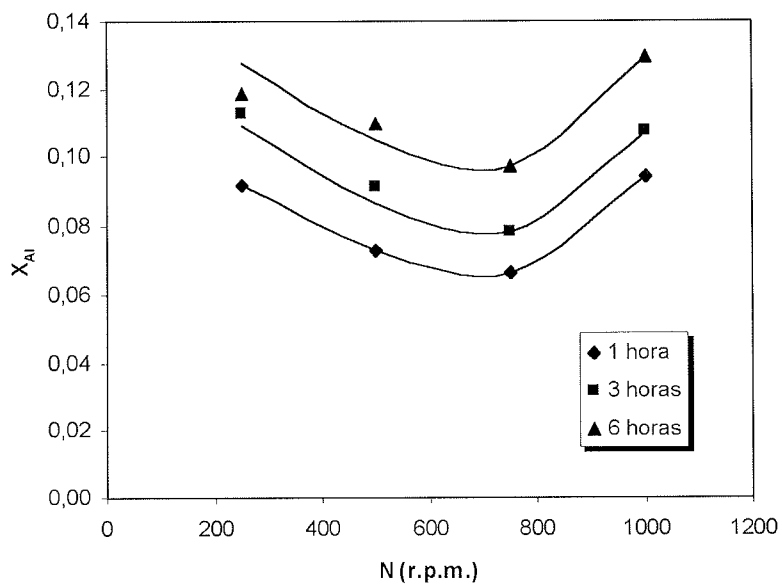


Figura 5.4.24.- Efecto de la agitación sobre la conversión de Al ( $T_{calc}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{calc}=1\text{h}$ ,  $T_r=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}]=5\text{N}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ )



REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

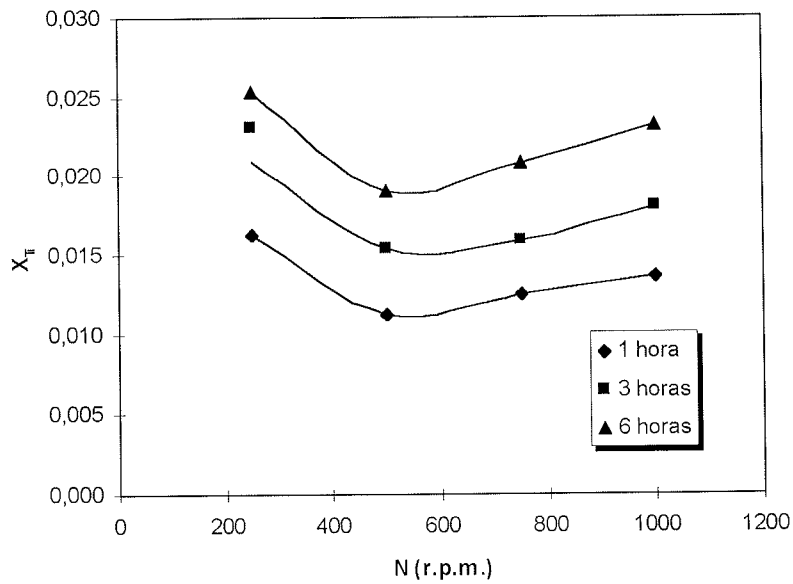


Figura 5.4.25.- Efecto de la agitación sobre la conversión de Ti ( $T_{calc}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{calc}=1\text{h}$ ,  $T_r=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}]=5\text{N}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ )

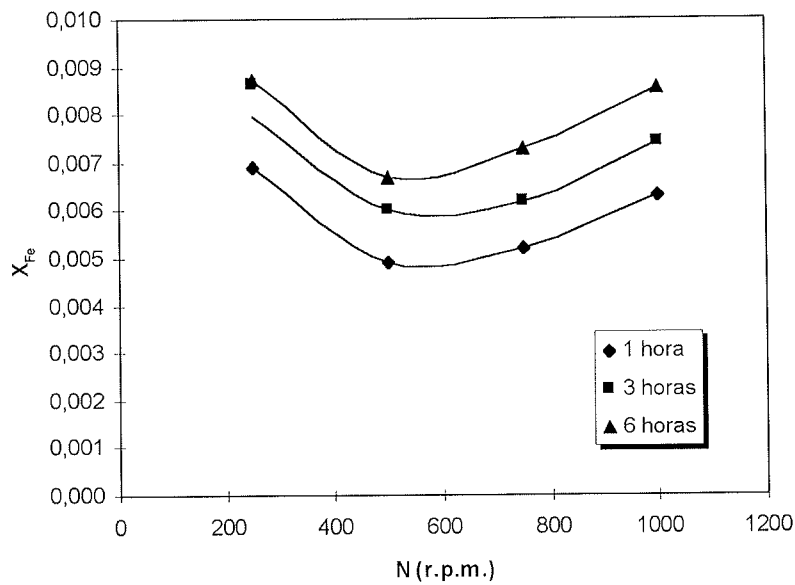


Figura 5.4.26.- Efecto de la agitación sobre la conversión de Fe ( $T_{calc}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{calc}=1\text{h}$ ,  $T_r=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HCl}]=5\text{N}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ )

RESULTADOS Y DISCUSION

**Condiciones de operación escogidas.** Las condiciones de trabajo preferidas fueron aquellas que condujeron a un caolín con una razón  $R_{\text{caolín}}$  entre 2,5 y 3,5 de acuerdo con el criterio general razonado ya en el apartado 5.3. A modo de ejemplo, en la tabla 5.4.7 se muestran las condiciones de operación para aquellas series que dieron razones  $R_{\text{caolín}}$  en el intervalo seleccionado para tiempos de reacción razonables. Un resumen de las condiciones de operación óptimas se muestra en la tabla 5.4.8. Sin embargo, estas conclusiones no tienen en cuenta el efecto que tiene la variación de los parámetros analizados sobre la calidad final del producto que se pretenda obtener (superficie específica, poros y tamaño de partícula). Estos extremos se discutirán en el apartado 5.7 en el que se comparan los tres métodos de ajuste de la razón  $R_{\text{caolín}}$ .

**Tabla 5.4.7.-** Condiciones de operación seleccionadas en función de la razón  $R_{\text{caolín}}$

$T_{\text{calc}}$ (°C)	$t_{\text{calc}}$ (h)	N (r.p.m.)	[HCl] mol/L	$c_s$ (g/L)	$T_r$ (°C)	$R_{\text{caolín}}$ para $t_r$ (min.)		
						15	30	60
500	3	250	5	132	90	3,14	3,17	3,33
700	3	250	5	132	90	3,20	4,69	5,35
900	3	250	5	132	90	4,20	4,51	5,23
500	3	500	5	132	90	3,14	3,32	3,36
700	3	500	5	132	90	2,75	3,64	5,47
900	3	500	5	132	90	4,10	5,24	5,83
600	3	500	5	132	90	3,22	4,89	6,24
800	3	500	5	132	90	3,02	4,30	5,94
500	1	500	5	132	90	2,42	3,99	2,45
600	1	500	5	132	90	2,87	4,54	5,43
700	1	500	5	132	90	3,13	4,12	6,71
800	1	500	5	132	90	3,04	5,84	5,72
900	1	500	5	132	90	4,57	2,19	7,44
500	5	500	5	132	90	3,46	3,68	4,18
600	5	500	5	132	90	2,81	3,71	4,62
700	5	500	5	132	90	2,70	5,18	5,36
800	5	500	5	132	90	4,54	4,08	6,08
900	5	500	5	132	90	3,15	2,18	4,74
600	1	500	5	132	70	2,26	2,35	2,68
700	1	500	5	132	70	2,26	2,32	2,52
800	1	500	5	132	70	2,26	2,32	2,53

## REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

**Tabla 5.4.8.-** Condiciones de operación óptimas en el ajuste de  $R_{\text{caolín}}$  con HCl

VARIABLE	UNIDADES	VALOR OPTIMO O INTERVALO
$T_r$	°C	70 – 90
$T_{\text{calc}}$	°C	600 – 800
$t_r$	min.	-
$t_{\text{calc}}$	h	1
$r_H$	-	10,49
$c_s$	g/L	132
N	r.p.m.	500

### 5.4.5.- Propiedades físicas de los productos de reacción

En este apartado se presentan resultados relativos a la evolución de la superficie específica del caolín una vez ha reaccionado con HCl. Tal y como se ha descrito en la revisión de la literatura (apartado 2.4.6), la reacción del caolín con HCl da lugar a un cambio sustancial en su superficie específica y en el tipo, tamaño y distribución de poros, tanto si éste se calcina previamente como si no (Ford, 1992). La superficie específica  $S_{\text{BET}}$  de los productos obtenidos varía sustancialmente según se utilicen unas condiciones de operación u otras. Esto tendrá una influencia significativa en la reacción posterior del caolín de razón  $R_{\text{caolín}}$  ajustada con los álcalis.

Mientras que la calcinación del caolín da lugar a una disminución de la superficie específica  $S_{\text{BET}}$ , la reacción con HCl produce un aumento sensible de la misma como consecuencia de la eliminación de aluminio, titanio y hierro que dejan vacantes en las láminas de alúmina. Este fenómeno sucede tanto en el caolín calcinado como en el caolín sin calcinar y, aunque en diferente proporción, el aumento de superficie específica que produce la reacción es muy superior a la pérdida que produce la calcinación dándose siempre un aumento neto de la superficie específica  $S_{\text{BET}}$ .

La superficie específica del caolín aumenta cuando éste es tratado con HCl durante tiempos de reacción bajos, independientemente de la temperatura de reacción (figuras 5.4.27 a 5.4.29). Independientemente de la temperatura de reacción se observa también una disminución relativa de la superficie específica para tiempos de reacción superiores a una hora, que ha sido explicada ya por diversos autores como una consecuencia de la intercomunicación de poros y/o colapso parcial de la estructura durante la pérdida de aluminio (Chon et al., 1978).

RESULTADOS Y DISCUSION

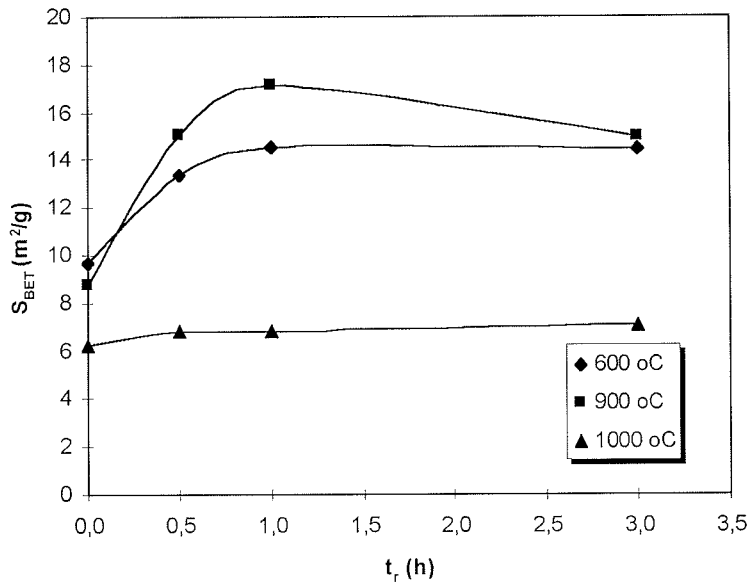


Figura 5.4.27.- Efecto del tiempo de reacción sobre la superficie específica  $S_{BET}$  ( $T_r=25$  °C,  $t_{calc}=1h$ ,  $r_H=10,49$ ,  $N=500$  r.p.m.,  $c_s=132$  g/L)

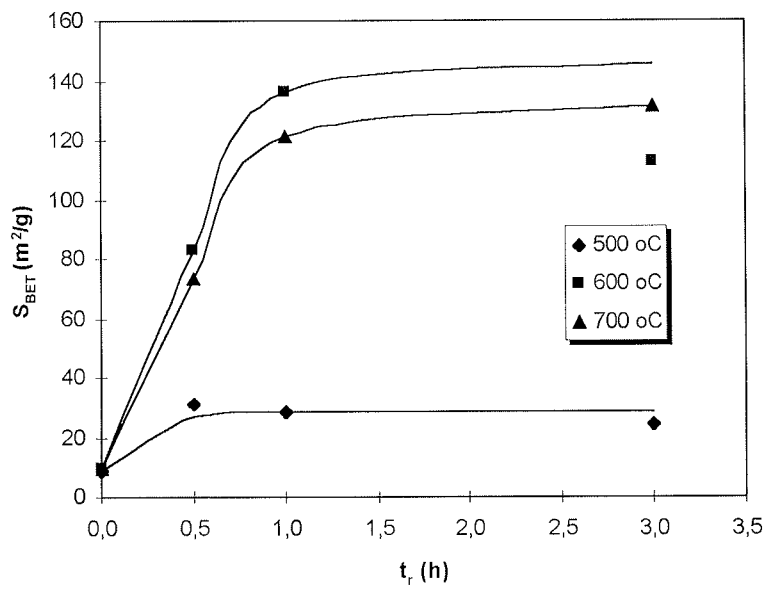
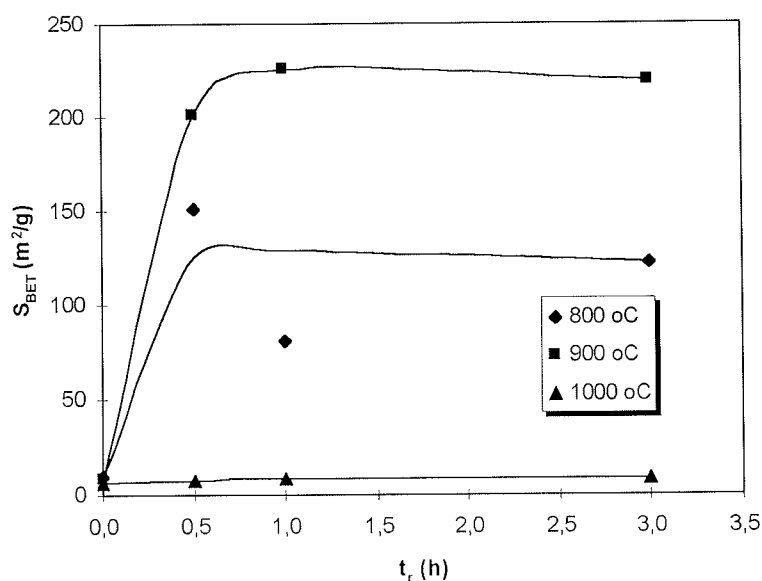


Figura 5.4.28.- Efecto del tiempo de reacción sobre la superficie específica  $S_{BET}$  ( $T_r=90$  °C,  $t_{calc}=1h$ ,  $r_H=10,49$ ,  $N=500$  r.p.m.,  $c_s=132$  g/L)

REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO



**Figura 5.4.29.-** Efecto del tiempo de reacción sobre la superficie específica  $S_{BET}$  ( $T_r=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{calc}=1\text{ h}$ ,  $r_H=10,49$ ,  $N=500\text{ r.p.m.}$ ,  $c_s=132\text{ g/L}$ ) (cont.)

Mientras que las cifras de conversión de aluminio mostraron una meseta en la región de  $T_{calc}$  600 – 800 °C (apartado 5.4.4), la superficie específica muestra diferencias entre las muestras obtenidas en este intervalo de condiciones de operación. La superficie específica  $S_{BET}$  es máxima para  $T_{calc} = 600$  y 900 °C, mientras que se observa un mínimo para 800 °C, con independencia del tiempo de reacción que haya transcurrido y de la temperatura de reacción (figuras 5.4.30 y 5.4.31).

Se intentó establecer una relación entre la superficie específica  $S_{BET}$  y la conversión  $X_{Al}$  y  $X_{Fe}$  observándose el siguiente comportamiento: aunque no se aprecia una correlación clara, las líneas de tendencia (figuras 5.4.32 a 5.4.37) muestran mayor correlación cuando la temperatura de reacción es de 90 °C que cuando se trabaja a temperatura ambiente, tanto para aluminio como para hierro. En casi todos los casos un aumento de la superficie específica acompaña a un aumento en la conversión lo cual implica que la extracción de Al, Ti y Fe da lugar a nuevas superficies libres o a nuevos poros. La falta de correlación podría implicar que no siempre el aumento de  $X_{Al}$  implica un aumento de  $S_{BET}$ .

RESULTADOS Y DISCUSION

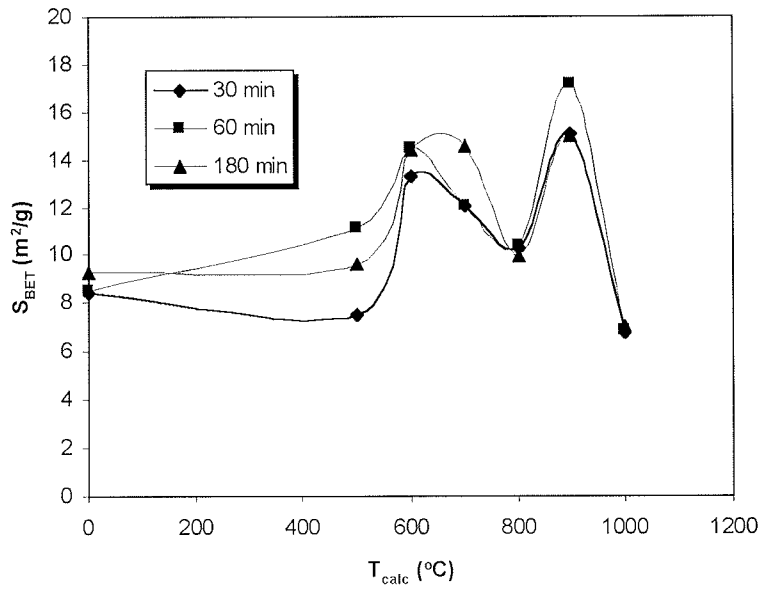


Figura 5.4.30.- Superficie específica  $S_{BET}$  frente a  $T_{calc}$  para diferentes valores de  $t_r$  ( $t_{calc} = 1h$ ,  $T_r = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $N = 500\text{ r.p.m}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ )

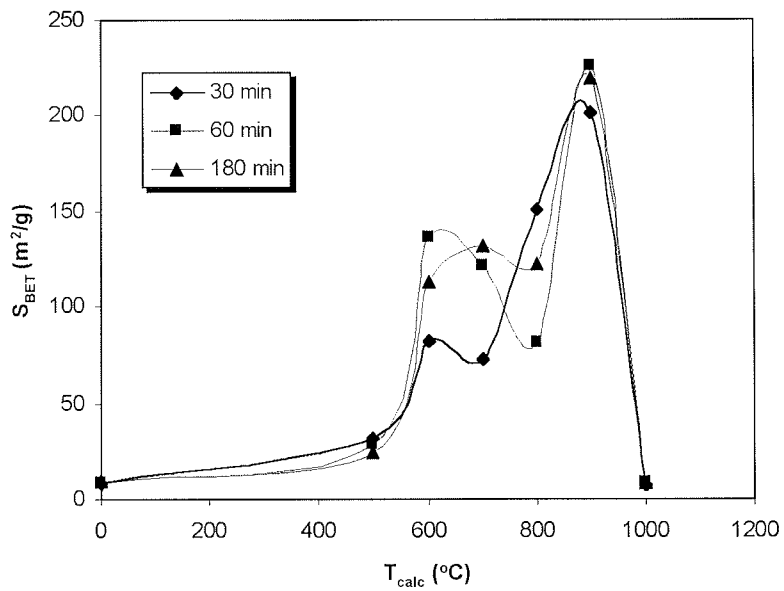


Figura 5.4.31.- Superficie específica  $S_{BET}$  frente a  $T_{calc}$  para diferentes valores de  $t_r$  ( $t_{calc} = 1h$ ,  $T_r = 90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $N = 500\text{ r.p.m}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ )

REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

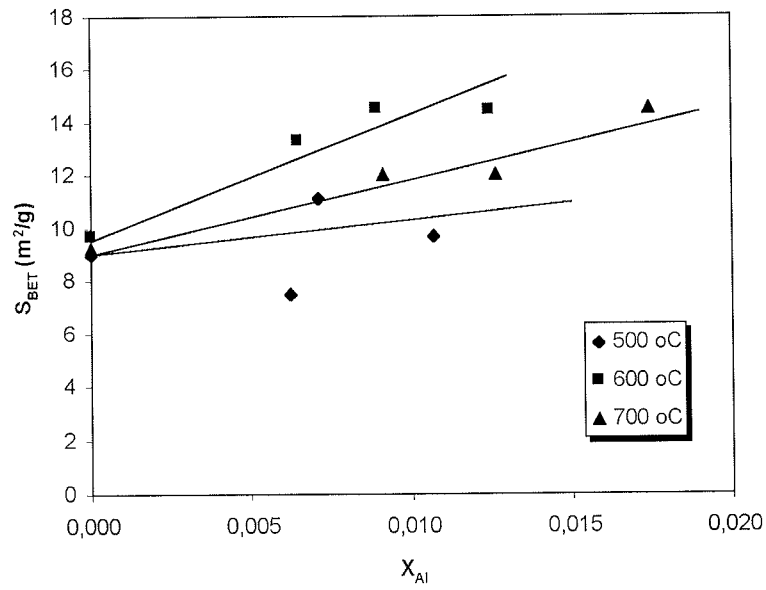


Figura 5.4.32.- Superficie específica  $S_{BET}$  frente a  $X_{Al}$  para diferentes valores de  $T_{calc}$  ( $t_{calc} = 1h$ ,  $T_r = 25\text{ }^{\circ}C$ ,  $N = 500\text{ r.p.m}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ )

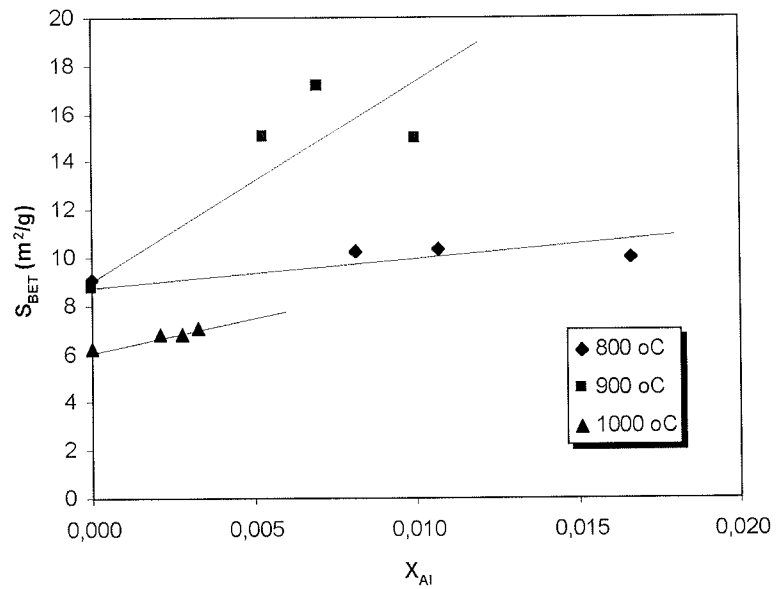


Figura 5.4.33.- Superficie específica  $S_{BET}$  frente a  $X_{Al}$  para diferentes valores de  $T_{calc}$  ( $t_{calc} = 1h$ ,  $T_r = 25\text{ }^{\circ}C$ ,  $N = 500\text{ r.p.m}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ ) (cont.)

RESULTADOS Y DISCUSION

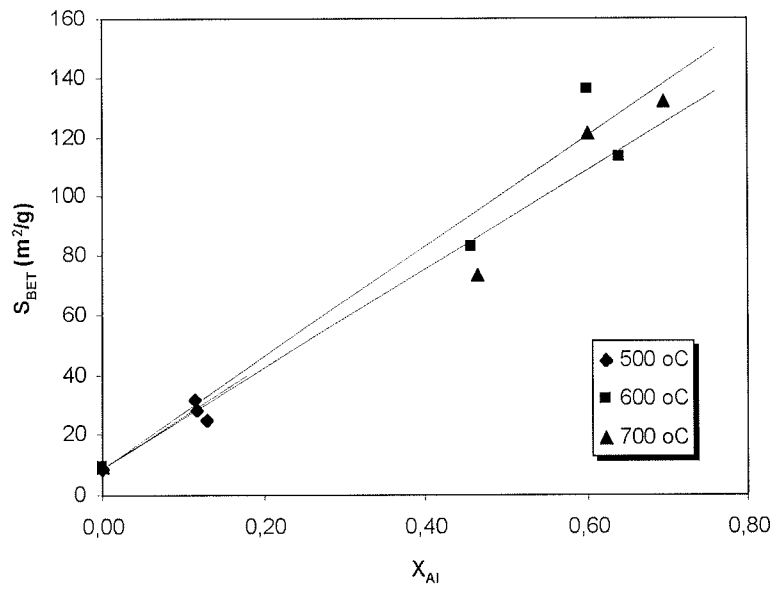


Figura 5.4.34.- Superficie específica  $S_{BET}$  frente a  $X_{Al}$  para diferentes valores de  $T_{calc}$  ( $t_{calc} = 1h$ ,  $T_r = 90\text{ }^\circ C$ ,  $N = 500\text{ r.p.m}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ )

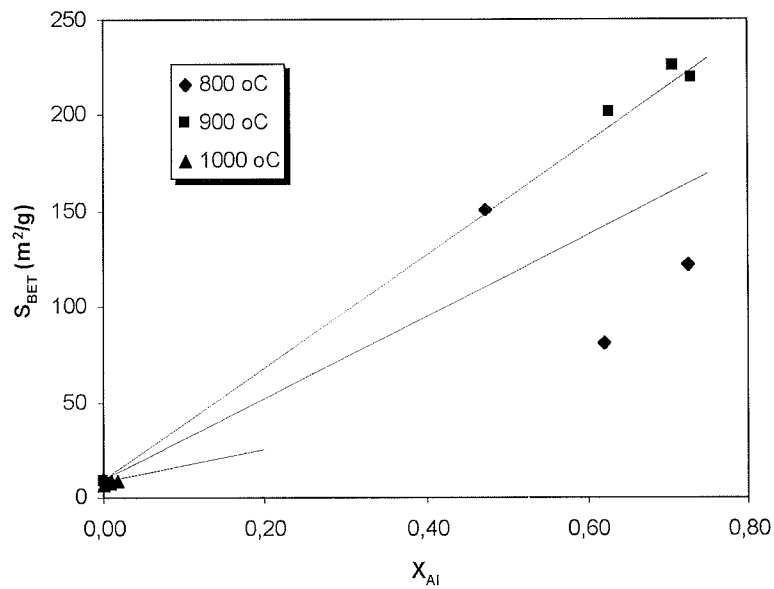


Figura 5.4.35.- Superficie específica  $S_{BET}$  frente a  $X_{Al}$  para diferentes valores de  $T_{calc}$  ( $t_{calc} = 1h$ ,  $T_r = 90\text{ }^\circ C$ ,  $N = 500\text{ r.p.m}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ ) (cont.)



REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

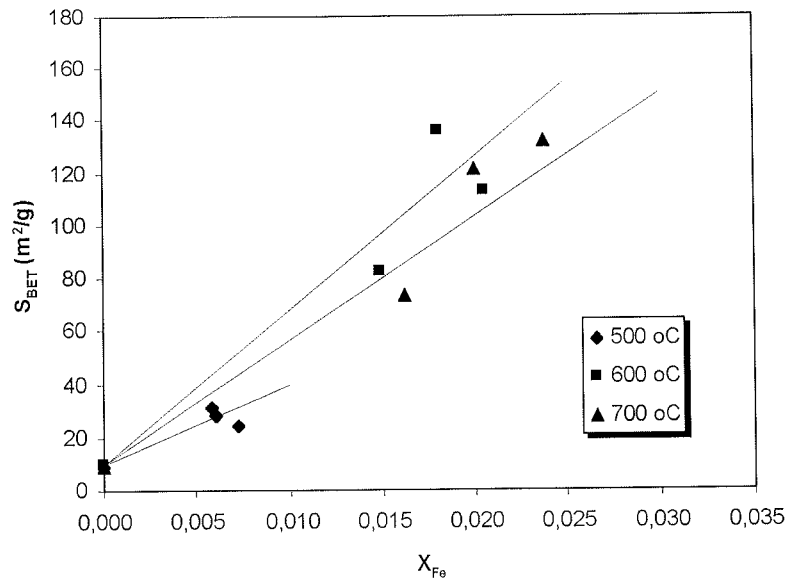


Figura 5.4.36.- Superficie específica  $S_{BET}$  frente a  $X_{Fe}$  para diferentes valores de  $T_{calc}$  ( $t_{calc} = 1h$ ,  $T_r = 90\text{ }^{\circ}C$ ,  $N = 500\text{ r.p.m}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ )

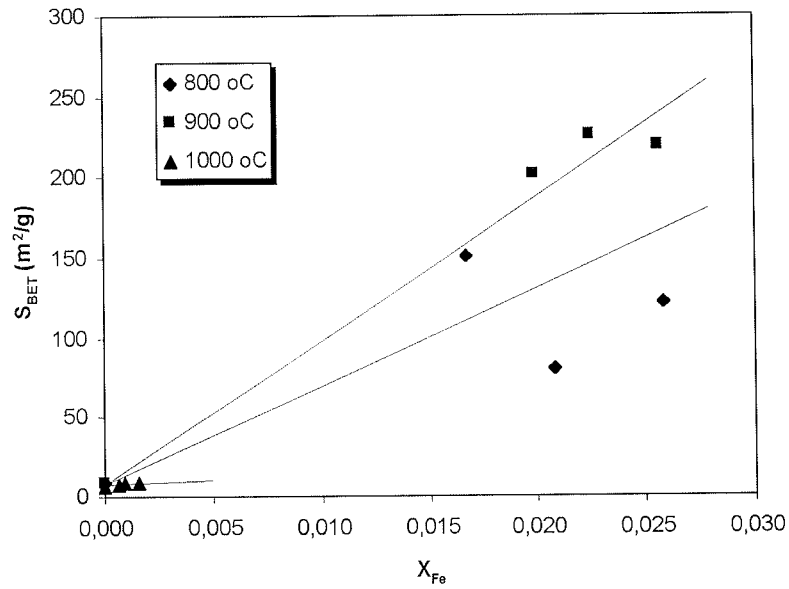


Figura 5.4.37.- Superficie específica  $S_{BET}$  frente a  $X_{Fe}$  para diferentes valores de  $T_{calc}$  ( $t_{calc} = 1h$ ,  $T_r = 90\text{ }^{\circ}C$ ,  $N = 500\text{ r.p.m}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ ) (cont.)

## RESULTADOS Y DISCUSION

En lo que respecta a la extracción de Al y Fe puede decirse que ambos tienen un efecto similar en la variación de la superficie específica del caolín, lo cual es coherente al ocupar ambos posiciones semejantes dentro de la estructura de la caolinita. Al ser la extracción de hierro muy inferior a la de aluminio no se detecta error al correlacionar la superficie específica BET con la conversión de uno u otro, aunque lo más correcto sería considerar la evolución de la superficie específica en función de la conversión de metales trivalentes,  $X_{M^{3+}}$ , donde  $M = Al, Fe$ . Esta corrección será especialmente apreciable en los casos en que se traten caolines con un elevado porcentaje de hierro presente como sustitución isomorfa y ninguno o prácticamente ningún mineral de hierro presente.

### 5.4.6.- Imágenes de microscopía electrónica

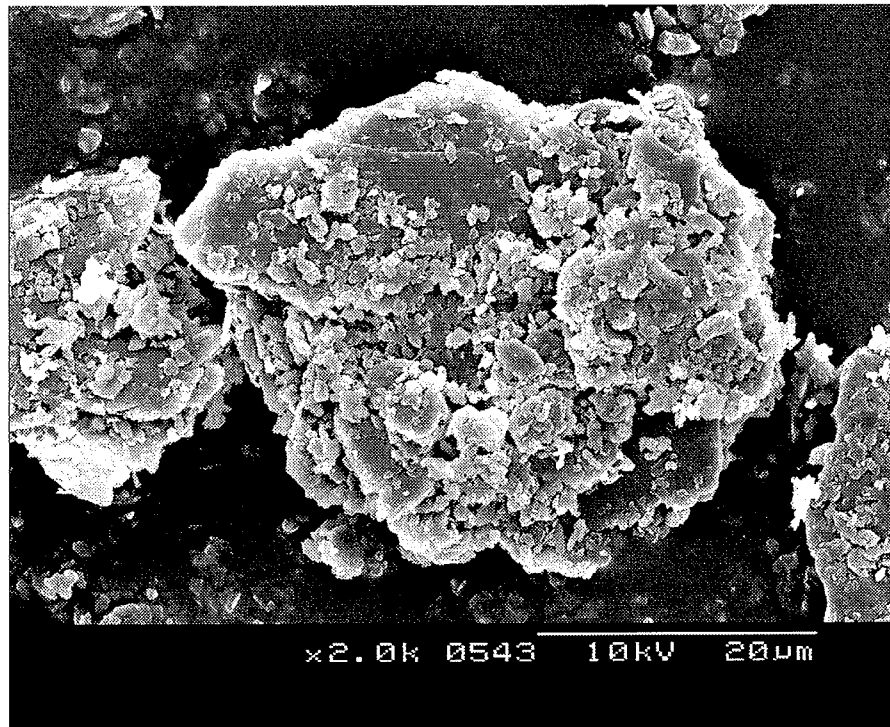
Las imágenes de microscopía SEM muestran unas partículas que corresponden a caolinita y mica cuyos perfiles se hallan parcialmente atacados, como consecuencia de la reacción con HCl. Las partículas no presentan la tendencia clásica a formar pilas tipo libro (figuras 5.4.38 y 5.4.39), aunque sí que continúan apareciendo agrupadas como consecuencia de la atracción electrostática. El análisis por EDS no muestra la presencia de cloro en la superficie de las partículas por lo que hay que pensar que las formaciones que se observan pertenecen únicamente a partículas de caolinita y mica.

### 5.4.7.- Cinética de la reacción con HCl

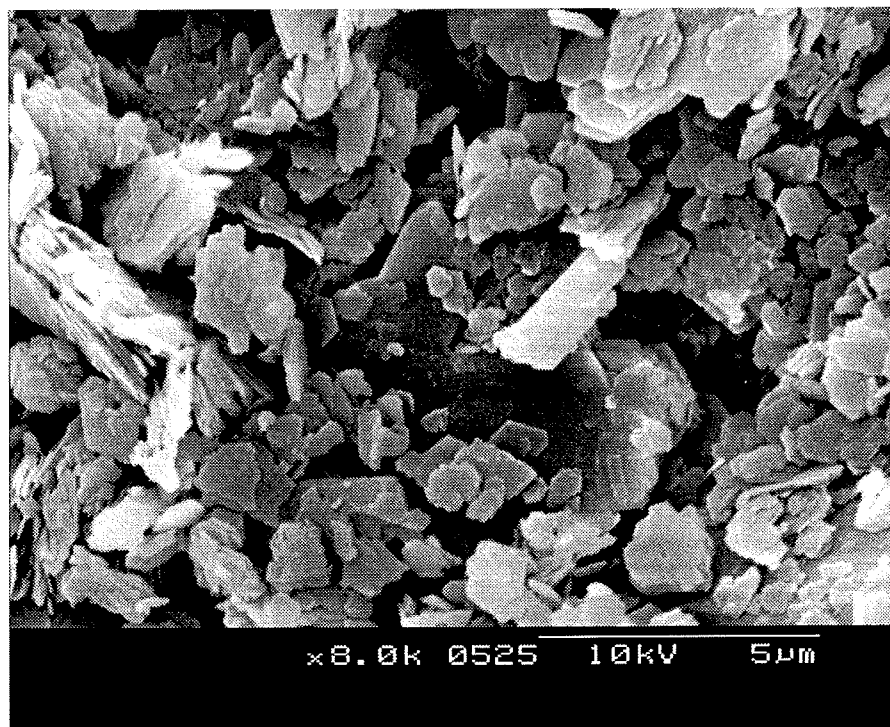
Se consideraron las reacciones del HCl con Al, Ti y Fe. realizando ajustes de los modelos cinéticos de orden cero y de orden uno para las tres especies. Los ajustes se llevaron a cabo para aquellas series que permiten obtener caolines con razón  $R_{caolín}$  ajustada en valores dentro del rango 2,5 – 3,5 (tabla 5.4.7). Aunque desde el punto de vista práctico la cinética de la reacción puede ser ajustada mediante un modelo de orden cero, existen motivos para pensar que la reacción sigue una cinética de orden uno. Uno de ellos es la dependencia de la conversión de Al con la masa de caolín introducido en el reactor: a mayor masa de caolín (mayor valor de la concentración de sólidos en suspensión) mayor es el valor de la conversión de aluminio.

Los modelos que se ensayaron fueron el de Olsen (1983) para orden cero y el de Hulbert y Huff (1970) para orden uno (apartado 2.4.2 ecuaciones 2.5 y 2.6 resp.). Dichos modelos se ajustaron a la cinética de extracción de aluminio pero se ensayó también su bondad en el caso de titanio y hierro.

## REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

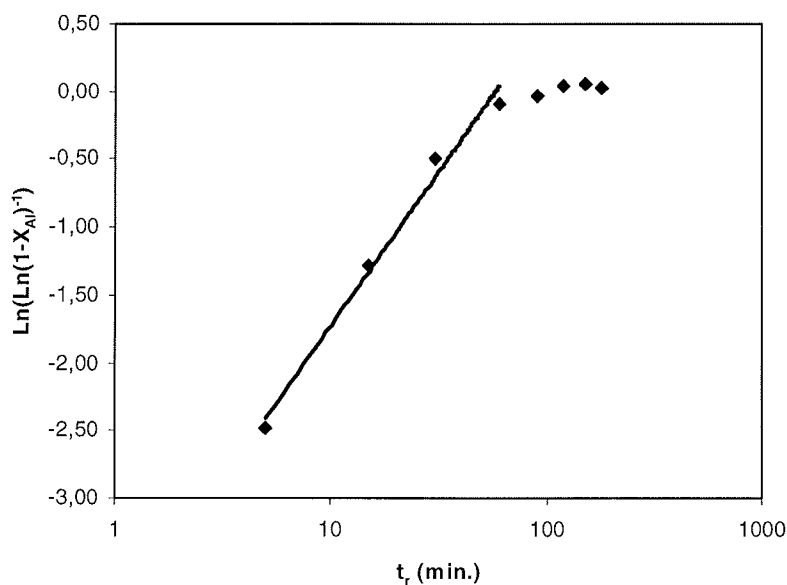


**Figura 5.4.38.-** Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con HCl ( $T_{calc}=800\text{ }^{\circ}C$ ,  $t_{calc}=1h$ ,  $T_r=90\text{ }^{\circ}C$ ,  $t_r=75\text{ min.}$ ,  $N=500\text{ r.p.m.}$ ,  $c_s=132\text{ g/L}$ ). Vista de conjunto de un aglomerado de partículas.



**Figura 5.4.39.-** Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con HCl ( $T_{calc}=800\text{ }^{\circ}C$ ,  $t_{calc}=1h$ ,  $T_r=90\text{ }^{\circ}C$ ,  $t_r=75\text{ min.}$ ,  $N=500\text{ r.p.m.}$ ,  $c_s=132\text{ g/L}$ ). Detalle.

**Extracción de aluminio. (i) Cinética de orden cero.** El tramo recto de la curva concentración – tiempo (fig. 5.4.1 y 5.4.2) es bastante corto por lo que un modelo de orden cero se ajustará correctamente para tiempos cortos de reacción (inferiores a 30 minutos), pero no para tiempos largos. En la tabla 5.4.9 se presentan los resultados obtenidos: los coeficientes de correlación son altos (superiores a 0,99) pero los intervalos de confianza, obtenidos a partir de la distribución  $t$  de Student, son algo ámplios dando lugar a errores en el entorno del 10% para un intervalo de confianza  $\alpha = 0,85$ . Los valores de las constantes cinéticas obtenidas están por debajo de los reportados por Olsen (1983) que están en el intervalo  $0,095 - 0,15 \text{ min}^{-1}$ , mientras que los valores obtenidos en este trabajo se hallan en el intervalo  $0,0126 - 0,0354 \text{ min}^{-1}$ . Esto puede justificarse teniendo en cuenta que los experimentos de Olsen se realizan exclusivamente en condiciones de operación en las que se alcanza una conversión  $X_{Al}$  superior a 0,80 en tiempos muy cortos. Estas condiciones de operación son muy diferentes a las que se precisan en el ajusta de la razón molar  $R_{caolín}$  de un caolín. **(ii) Cinética de orden uno.** Los trabajos de Hulbert y Huff (1970) muestran que el valor de  $m$  se halla entre 1,1 y 1,55. Los valores obtenidos en este trabajo se ajustan muy bien para tiempos de reacción inferiores a dos horas, obteniendo coeficientes de correlación superiores a 0,95 e intervalos de confianza bastante ajustados para un valor de  $\alpha = 0,90$ . Por todo ello, cabe concluir que este modelo es adecuado para tiempos de reacción de hasta dos horas y se ajusta mejor que el de orden cero. Los resultados se presentan en la tabla 5.4.10.



**Figura 5.4.40.-** Ajuste de una cinética de orden uno para el aluminio ( $T_r = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{calc} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{calc} = 1\text{h}$ ,  $r_H = 10,49$ ,  $N = 500 \text{ r.p.m.}$ ,  $c_s = 132 \text{ g/L}$ )

REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

Tabla 5.4.9.- Modelo cinético de orden cero para el aluminio

$T_{calc}$ (°C)	$t_{calc}$ (h)	N (r.p.m.)	[HCl] (mol/L)	$c_0$ (g/L)	$T_r$ (°C)	$t_r$ (min.)	K (s <sup>-1</sup> )	$r^2$
500	3	250	5	132	90	30	2,09E-04 ± 1,99E-04	0,718
700	3	250	5	132	90	30	3,11E-04 ± 7,15E-05	0,939
900	3	250	5	132	90	25	3,97E-04 ± 2,49E-04	0,870
500	3	500	5	132	90	15	3,52E-04 ± 5,93E-05	0,993
700	3	500	5	132	90	15	2,36E-04 ± 3,71E-06	0,999
						30	2,27E-04 ± 6,46E-06	0,999
900	3	500	5	132	90	15	5,11E-04 ± 1,10E-04	0,989
600	3	500	5	132	90	15	3,56E-04 ± 6,68E-05	0,992
						30	3,20E-04 ± 2,91E-05	0,989
800	3	500	5	132	90	15	3,09E-04 ± 4,84E-05	0,994
						30	2,83E-04 ± 2,10E-05	0,993
500	1	500	5	132	90	15	1,26E-04 ± 1,01E-04	0,806
600	1	500	5	132	90	15	2,71E-04 ± 2,23E-06	0,999
						30	2,57E-04 ± 9,34E-06	0,998
700	1	500	5	132	90	15	3,35E-04 ± 6,40E-05	0,992
						30	2,99E-04 ± 2,78E-05	0,989
800	1	500	5	132	90	15	3,12E-04 ± 5,09E-05	0,994
						30	2,74E-04 ± 2,88E-05	0,986
900	1	500	5	132	90	15	5,74E-04 ± 8,80E-05	0,995
500	5	500	5	132	90	15	4,08E-04 ± 5,47E-05	0,996
600	5	500	5	132	90	15	2,50E-04 ± 2,20E-05	0,998
						30	2,33E-04 ± 1,26E-05	0,996
700	5	500	5	132	90	15	2,19E-04 ± 1,02E-05	0,999
						30	2,28E-04 ± 6,70E-05	0,999
800	5	500	5	132	90	15	5,93E-04 ± 1,13E-04	0,990
900	5	500	5	132	90	15	3,36E-04 ± 9,20E-05	0,984
600	1	500	5	132	70	15	5,07E-05 ± 2,86E-05	0,907
						30	4,50E-05 ± 7,15E-06	0,963
						60	5,10E-05 ± 4,16E-06	0,986
700	1	500	5	132	70	15	4,98E-05 ± 3,34E-05	0,867
						30	3,93E-05 ± 1,01E-05	0,892
						60	3,87E-05 ± 3,64E-06	0,978
800	1	500	5	132	70	15	5,15E-05 ± 3,35E-05	0,874
						30	3,98E-05 ± 1,07E-05	0,883
						60	3,96E-05 ± 3,84E-06	0,977

Tabla 5.4.10.- Modelo cinético de orden uno para el aluminio (modelo de nucleación)

$T_{\text{calc}}$ (°C)	$t_{\text{calc}}$ (h)	N (r.p.m.)	[HCl] (mol/L)	$c_s$ (g/L)	$T_r$ (°C)	$t_r$ (min.)	m	B	K (min <sup>-m</sup> )	r <sup>2</sup>
500	3	250	5	132	90	30	1,143 ± 0,588	-4,492 ± 2,026	1,120E-02	0,993
						60	1,067 ± 0,201	-4,702 ± 0,737	9,073E-03	0,981
700	3	250	5	132	90	30	1,203 ± 0,117	-4,278 ± 0,405	1,388E-02	0,999
						60	1,151 ± 0,120	-4,419 ± 0,440	1,204E-02	0,994
						120	1,075 ± 0,113	-4,539 ± 0,463	1,069E-02	0,979
900	3	250	5	132	90	25	1,249 ± 0,417	-4,075 ± 1,413	1,699E-02	0,997
						60	1,160 ± 0,207	-4,225 ± 0,897	1,463E-02	0,983
						120	1,058 ± 0,160	-4,472 ± 0,652	1,142E-02	0,957
500	3	500	5	132	90	15	1,225 ± 0,272	-4,167 ± 0,810	1,551E-02	0,999
						30	1,164 ± 0,238	-4,325 ± 0,737	1,324E-02	0,990
						60	1,089 ± 0,254	-4,463 ± 0,844	1,153E-02	0,971
						120	0,974 ± 0,236	-4,603 ± 0,883	1,002E-02	0,933
700	3	500	5	132	90	15	1,149 ± 0,088	-4,498 ± 0,264	1,113E-02	0,999
						30	1,144 ± 0,031	-4,511 ± 0,096	1,099E-02	0,999
						60	1,129 ± 0,046	-4,538 ± 0,151	1,070E-02	0,999
						120	1,080 ± 0,083	-4,596 ± 0,311	1,009E-02	0,993
900	3	500	5	132	90	15	1,276 ± 0,181	-4,003 ± 0,540	1,827E-02	0,999
						30	1,243 ± 0,133	-4,089 ± 0,411	1,676E-02	0,997
						60	1,183 ± 0,186	-4,199 ± 0,618	1,502E-02	0,987
						120	1,087 ± 0,189	-4,316 ± 0,706	1,336E-02	0,964
600	3	500	5	132	90	15	1,210 ± 0,130	-4,270 ± 0,389	1,399E-02	0,999
						30	1,206 ± 0,040	-4,279 ± 0,123	1,385E-02	0,999

$T_{calc}$ (°C)	$t_{calc}$ (h)	N (r.p.m.)	[HCl] (mol/L)	$c_s$ (g/L)	$T_r$ (°C)	$t_r$ (min.)	m	B	K (min <sup>-m</sup> )	$r^2$
600	3	500	5	132	90	60	$1,171 \pm 0,103$	$-4,345 \pm 0,343$	1,297E-02	0,996
						120	$1,102 \pm 0,125$	$-4,427 \pm 0,468$	1,196E-02	0,984
800	3	500	5	132	90	15	$1,187 \pm 0,094$	$-4,362 \pm 0,282$	1,275E-02	0,999
						30	$1,183 \pm 0,030$	$-4,372 \pm 0,094$	1,263E-02	0,999
							$1,155 \pm 0,079$	$-4,422 \pm 0,263$	1,201E-02	0,998
							$1,097 \pm 0,106$	$-4,492 \pm 0,395$	1,120E-02	0,989
500	1	500	5	132	90	15	$1,068 \pm 0,657$	$-4,771 \pm 1,958$	8,469E-03	0,991
						30	$0,999 \pm 0,318$	$-4,952 \pm 0,985$	7,069E-03	0,977
						60	$0,926 \pm 0,278$	$-5,085 \pm 0,923$	6,188E-03	0,953
600	1	500	5	132	90	15	$1,171 \pm 0,074$	$-4,408 \pm 0,219$	1,218E-02	0,999
						30	$1,166 \pm 0,028$	$-4,421 \pm 0,087$	1,202E-02	0,999
						60	$1,140 \pm 0,075$	$-4,469 \pm 0,246$	1,146E-02	0,998
						120	$1,075 \pm 0,113$	$-4,547 \pm 0,425$	1,060E-02	0,987
700	1	500	5	132	90	15	$1,199 \pm 0,137$	$-4,317 \pm 0,408$	1,334E-02	0,999
						30	$1,194 \pm 0,042$	$-4,328 \pm 0,131$	1,319E-02	0,999
						60	$1,168 \pm 0,077$	$-4,376 \pm 0,256$	1,258E-02	0,998
						120	$1,109 \pm 0,106$	$-4,447 \pm 0,397$	1,171E-02	0,989
800	1	500	5	132	90	15	$1,188 \pm 0,102$	$-4,357 \pm 0,305$	1,282E-02	0,999
						30	$1,179 \pm 0,044$	$-4,380 \pm 0,137$	1,252E-02	0,999
						60	$1,151 \pm 0,084$	$-4,432 \pm 0,278$	1,189E-02	0,997
						120	$1,090 \pm 0,108$	$-4,505 \pm 0,406$	1,106E-02	0,988

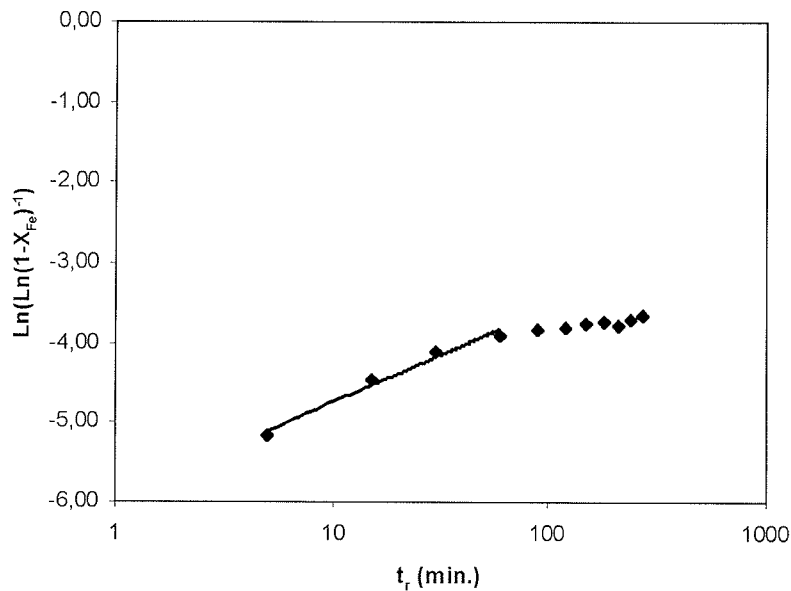
$T_{\text{calc}}$ (°C)	$t_{\text{calc}}$ (h)	N (r.p.m.)	[HCl] (mol/L)	$c_s$ (g/L)	$T_r$ (°C)	$t_r$ (min.)	m	B	K (min <sup>-m</sup> )	$r^2$
900	1	500	5	132	90	15	$1,304 \pm 0,110$	$-3,882 \pm 0,327$	2,061E-02	0,999
						30	$1,264 \pm 0,158$	$-3,987 \pm 0,469$	1,856E-02	0,997
						60	$1,206 \pm 0,186$	$-4,093 \pm 0,618$	1,669E-02	0,987
						120	$1,107 \pm 0,191$	$-4,213 \pm 0,717$	1,480E-02	0,965
500	5	500	5	132	90	15	$1,238 \pm 0,061$	$-4,148 \pm 0,181$	1,580E-02	0,999
						30	$1,196 \pm 0,157$	$-4,257 \pm 0,487$	1,416E-02	0,996
						60	$1,131 \pm 0,199$	$-4,372 \pm 0,662$	1,262E-02	0,983
						120	$1,035 \pm 0,195$	$-4,490 \pm 0,730$	1,122E-02	0,958
600	5	500	5	132	90	15	$1,153 \pm 0,023$	$-4,491 \pm 0,069$	1,121E-02	0,999
						30	$1,149 \pm 0,019$	$-4,503 \pm 0,059$	1,107E-02	0,996
						60	$0,120 \pm 0,080$	$-4,555 \pm 0,266$	1,052E-02	0,997
						120	$1,059 \pm 0,109$	$-4,629 \pm 0,408$	9,761E-03	0,987
700	5	500	5	132	90	15	$1,133 \pm 0,014$	$-4,570 \pm 0,042$	1,035E-02	0,999
						30	$1,140 \pm 0,026$	$-4,553 \pm 0,079$	1,054E-02	0,999
						60	$1,127 \pm 0,039$	$-4,576 \pm 0,128$	1,030E-02	0,999
						120	$1,086 \pm 0,072$	$-4,625 \pm 0,269$	9,803E-03	0,995
800	5	500	5	132	90	15	$1,327 \pm 0,288$	$-3,747 \pm 0,859$	2,360E-02	0,999
						30	$1,263 \pm 0,253$	$-3,915 \pm 0,783$	1,995E-02	0,991
						60	$1,190 \pm 0,253$	$-4,048 \pm 0,840$	1,746E-02	0,976
						120	$1,086 \pm 0,222$	$-4,175 \pm 0,830$	1,537E-02	0,951
900	5	500	5	132	90	15	$1,194 \pm 0,252$	$-4,348 \pm 0,751$	1,293E-02	0,999
						30	$1,182 \pm 0,085$	$-4,380 \pm 0,262$	1,253E-02	0,999
						60	$1,140 \pm 0,128$	$-4,456 \pm 0,423$	1,161E-02	0,993
						120	$1,062 \pm 0,145$	$-4,550 \pm 0,543$	1,057E-02	0,978



$T_{\text{calk}}$ (°C)	$t_{\text{calk}}$ (h)	N (r.p.m.)	[HCl] (mol/L)	$c_s$ (g/L)	$T_r$ (°C)	$t_r$ (min.)	m	B	K (min <sup>-m</sup> )	$r^2$
600	1	500	5	132	70	15	$0,916 \pm 0,366$	$-5,422 \pm 1,093$	4,417E-03	0,996
						30	$0,902 \pm 0,118$	$-5,460 \pm 0,363$	4,255E-03	0,996
						60	$0,914 \pm 0,078$	$-5,437 \pm 0,260$	4,355E-03	0,996
						120	$0,938 \pm 0,083$	$-5,424 \pm 0,222$	4,408E-03	0,993
700	1	500	5	132	70	15	$0,916 \pm 0,436$	$-5,416 \pm 1,299$	4,445E-03	0,994
						30	$0,888 \pm 0,162$	$-5,489 \pm 0,501$	4,132E-03	0,992
						60	$0,885 \pm 0,096$	$-5,494 \pm 0,320$	4,111E-03	0,994
						120	$0,918 \pm 0,110$	$-5,470 \pm 0,309$	4,211E-03	0,988
800	1	500	5	132	70	15	$0,921 \pm 0,428$	$-5,397 \pm 1,278$	4,530E-03	0,995
						30	$0,891 \pm 0,165$	$-5,475 \pm 0,511$	4,190E-03	0,992
						60	$0,888 \pm 0,098$	$-5,480 \pm 0,326$	4,169E-03	0,993
						120	$0,924 \pm 0,117$	$-5,453 \pm 0,329$	4,285E-03	0,986

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Extracción de hierro. (i) Cinética de orden cero.** El tramo lineal en la curva conversión – tiempo alcanza aproximadamente los quince minutos, tiempo que es muy corto en relación al número de puntos experimentales que se han obtenido. Por ello, el modelo se ajusta dando buenas correlaciones, del orden de 0,99, solamente para algunas series. Por ello, cabe decir que el modelo de orden cero no explica correctamente la extracción de hierro. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.4.11. **(ii) Cinética de orden uno.** El modelo de nucleación propuesto por Hulbert y Huff (1970) explica adecuadamente la extracción del hierro. Los coeficientes de correlación obtenidos son elevados en todos los casos, obteniendo además intervalos de confianza dentro del 10% de error para valores de  $\alpha = 0,90$ . Los valores de  $m$  obtenidos son lógicamente inferiores a los hallados para el aluminio, dado que la fracción de hierro extraída es inferior (tabla 5.4.12).



**Figura 5.4.41.-** Ajuste de una cinética de orden uno para el hierro ( $T_r = 90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{calc}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{calc}} = 1\text{h}$ ,  $r_H = 10,49$ ,  $N = 500\text{ r.p.m.}$ ,  $c_s = 132\text{ g/L}$ )

REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

Tabla 5.4.11.- Modelo cinético de orden cero para el hierro

$T_{\text{cok}}$ (°C)	$t_{\text{cok}}$ (h)	N (r.p.m.)	[HCl] (mol/L)	$c_0$ (g/L)	$T_r$ (°C)	$t_r$ (min.)	K (s <sup>-1</sup> )	$r^2$
500	3	250	5	132	90	30	1,53E-05 ± 7,97E-06	0,722
700	3	250	5	132	90	30	8,01E-06 ± 2,55E-06	0,940
900	3	250	5	132	90	25	9,58E-06 ± 4,44E-06	0,868
500	3	500	5	132	90	15	1,03E-05 ± 5,31E-06	0,851
700	3	500	5	132	90	15	8,79E-06 ± 3,02E-06	0,937
900	3	500	5	132	90	15	1,28E-05 ± 1,31E-06	0,996
600	3	500	5	132	90	15	1,10E-05 ± 3,52E-06	0,946
800	3	500	5	132	90	15	9,78E-06 ± 1,04E-06	0,995
500	1	500	5	132	90	15	6,83E-06 ± 5,96E-06	0,574
600	1	500	5	132	90	15	1,23E-05 ± 6,33E-06	0,853
700	1	500	5	132	90	15	1,32E-05 ± 4,20E-06	0,947
800	1	500	5	132	90	15	1,29E-05 ± 1,16E-06	0,996
900	1	500	5	132	90	15	1,87E-05 ± 8,28E-07	0,999
500	5	500	5	132	90	15	1,08E-05 ± 4,04E-06	0,925
600	5	500	5	132	90	15	8,74E-06 ± 3,60E-06	0,907
700	5	500	5	132	90	15	8,26E-06 ± 2,18E-06	0,964
800	5	500	5	132	90	15	1,57E-05 ± 5,19E-06	0,942
900	5	500	5	132	90	15	8,59E-06 ± 1,21E-06	0,991
600	1	500	5	132	70	15	4,62E-06 ± 3,31E-06	0,701
700	1	500	5	132	70	15	3,46E-06 ± 1,31E-06	0,919
800	1	500	5	132	70	15	2,16E-06 ± 6,39E-07	0,916

**Tabla 5.4.12.-** Modelo cinético de orden uno para el hierro (modelo de nucleación)

$T_{calc}$ (°C)	$t_{calc}$ (h)	N (r.p.m.)	[HCl] (mol/L)	$c_s$ (g/L)	$T_r$ (°C)	$t_r$ (min.)	m	B	K (min <sup>-m</sup> )	$r^2$
500	3	250	5	132	90	30	$0,717 \pm 0,236$	$-6,254 \pm 0,815$	1,923E-03	0,979
						60	$0,672 \pm 0,097$	$-6,378 \pm 0,356$	1,699E-03	0,934
700	3	250	5	132	90	30	$0,659 \pm 0,048$	$-6,507 \pm 0,164$	1,494E-03	0,993
						60	$0,631 \pm 0,055$	$-6,585 \pm 0,200$	1,381E-03	0,957
900	3	250	5	132	90	25	$0,678 \pm 0,141$	$-6,424 \pm 0,478$	1,623E-03	0,998
						60	$0,633 \pm 0,086$	$-6,544 \pm 0,311$	1,438E-03	0,985
500	3	500	5	132	90	15	$0,668 \pm 0,146$	$-6,455 \pm 0,437$	1,573E-03	0,997
						30	$0,635 \pm 0,107$	$-6,540 \pm 0,330$	1,445E-03	0,989
						60	$0,596 \pm 0,111$	$-6,610 \pm 0,367$	1,347E-03	0,973
						120	$0,537 \pm 0,101$	$-6,683 \pm 0,390$	1,252E-03	0,939
700	3	500	5	132	90	15	$0,637 \pm 0,024$	$-6,597 \pm 0,071$	1,365E-03	0,999
						30	$0,634 \pm 0,013$	$-6,606 \pm 0,040$	1,352E-03	0,999
						60	$0,624 \pm 0,025$	$-6,625 \pm 0,083$	1,327E-03	0,999
						120	$0,596 \pm 0,041$	$-6,659 \pm 0,152$	1,283E-03	0,992
900	3	500	5	132	90	15	$0,673 \pm 0,305$	$-6,502 \pm 0,910$	1,500E-03	0,988
						30	$0,670 \pm 0,104$	$-6,510 \pm 0,320$	1,488E-03	0,991
						60	$0,646 \pm 0,084$	$-6,553 \pm 0,278$	1,426E-03	0,987
						120	$0,604 \pm 0,076$	$-6,604 \pm 0,284$	1,355E-03	0,974
600	3	500	5	132	90	15	$0,671 \pm 0,030$	$-6,458 \pm 0,089$	1,569E-03	0,999
						30	$0,661 \pm 0,030$	$-6,483 \pm 0,094$	1,529E-03	0,999
						60	$0,637 \pm 0,058$	$-6,527 \pm 0,194$	1,463E-03	0,993
						120	$0,598 \pm 0,064$	$-6,575 \pm 0,240$	1,395E-03	0,981

$T_{\text{calc}}$ (°C)	$t_{\text{calc}}$ (h)	N (r.p.m.)	[HCl] (mol/L)	$c_s$ (g/L)	$T_r$ (°C)	$t_r$ (min.)	m	B	K (min <sup>-m</sup> )	$r^2$
800	3	500	5	132	90	15	$0,643 \pm 0,141$	$-6,598 \pm 0,421$	1,363E-03	0,997
						30	$0,650 \pm 0,051$	$-6,581 \pm 0,159$	1,386E-03	0,998
						60	$0,638 \pm 0,042$	$-6,603 \pm 0,140$	1,356E-03	0,997
						120	$0,611 \pm 0,045$	$-6,635 \pm 0,168$	1,313E-03	0,991
500	1	500	5	132	90	15	$0,612 \pm 0,292$	$-6,659 \pm 0,871$	1,282E-03	0,987
						30	$0,572 \pm 0,153$	$-6,765 \pm 0,474$	1,154E-03	0,973
						60	$0,532 \pm 0,132$	$-6,838 \pm 0,439$	1,072E-03	0,952
						120	$0,482 \pm 0,103$	$-6,898 \pm 0,386$	1,010E-03	0,927
600	1	500	5	132	90	15	$0,696 \pm 0,163$	$-6,337 \pm 0,486$	1,769E-03	0,997
						30	$0,679 \pm 0,073$	$-6,380 \pm 0,224$	1,696E-03	0,996
						60	$0,655 \pm 0,072$	$-6,424 \pm 0,238$	1,622E-03	0,990
						120	$0,612 \pm 0,072$	$-6,476 \pm 0,271$	1,539E-03	0,976
700	1	500	5	132	90	15	$0,701 \pm 0,047$	$-6,335 \pm 0,139$	1,774E-03	0,999
						30	$0,689 \pm 0,037$	$-6,365 \pm 0,116$	1,721E-03	0,999
						60	$0,668 \pm 0,054$	$-6,404 \pm 0,179$	1,655E-03	0,995
						120	$0,628 \pm 0,063$	$-6,452 \pm 0,237$	1,577E-03	0,983
800	1	500	5	132	90	15	$0,686 \pm 0,127$	$-6,423 \pm 0,378$	1,624E-03	0,998
						30	$0,686 \pm 0,043$	$-6,421 \pm 0,133$	1,627E-03	0,999
						60	$0,671 \pm 0,043$	$-6,448 \pm 0,143$	1,583E-03	0,997
						120	$0,639 \pm 0,052$	$-6,488 \pm 0,193$	1,522E-03	0,989
900	1	500	5	132	90	15	$0,736 \pm 0,210$	$-6,230 \pm 0,627$	1,970E-03	0,995
						30	$0,723 \pm 0,080$	$-6,263 \pm 0,249$	1,905E-03	0,995
						60	$0,694 \pm 0,082$	$-6,316 \pm 0,273$	1,808E-03	0,989
						120	$0,644 \pm 0,084$	$-6,377 \pm 0,314$	1,701E-03	0,972

$T_{\text{calc}}$ (°C)	$t_{\text{calc}}$ (h)	N (r.p.m.)	[HCl] (mol/L)	$c_s$ (g/L)	$T_r$ (°C)	$t_r$ (min.)	m	B	K (min <sup>-m</sup> )	$r^2$
500	5	500	5	132	90	15	$0,671 \pm 0,064$	$-6,453 \pm 0,189$	1,577E-03	0,999
						30	$0,645 \pm 0,080$	$-6,521 \pm 0,246$	1,472E-03	0,994
						60	$0,612 \pm 0,090$	$-6,581 \pm 0,299$	1,386E-03	0,983
						120	$0,562 \pm 0,087$	$-6,642 \pm 0,325$	1,305E-03	0,960
600	5	500	5	132	90	15	$0,639 \pm 0,067$	$-6,584 \pm 0,199$	1,382E-03	0,999
						30	$0,630 \pm 0,035$	$-6,608 \pm 0,107$	1,350E-03	0,999
						60	$0,609 \pm 0,052$	$-6,646 \pm 0,173$	1,300E-03	0,994
						120	$0,575 \pm 0,056$	$-6,688 \pm 0,210$	1,246E-03	0,984
700	5	500	5	132	90	15	$0,624 \pm 0,037$	$-6,660 \pm 0,112$	1,281E-03	0,999
						30	$0,628 \pm 0,017$	$-6,649 \pm 0,053$	1,295E-03	0,999
						60	$0,620 \pm 0,021$	$-6,664 \pm 0,070$	1,276E-03	0,999
						120	$0,599 \pm 0,032$	$-6,690 \pm 0,121$	1,243E-03	0,995
800	5	500	5	132	90	15	$0,728 \pm 0,072$	$-6,218 \pm 0,215$	1,993E-03	0,999
						30	$0,696 \pm 0,096$	$-6,302 \pm 0,298$	1,833E-03	0,993
						60	$0,658 \pm 0,105$	$-6,371 \pm 0,350$	1,711E-03	0,980
						120	$0,605 \pm 0,095$	$-6,436 \pm 0,356$	1,603E-03	0,959
900	5	500	5	132	90	15	$0,607 \pm 0,386$	$-6,785 \pm 0,151$	1,130E-03	0,977
						30	$0,624 \pm 0,140$	$-6,740 \pm 0,433$	1,183E-03	0,981
						60	$0,615 \pm 0,089$	$-6,757 \pm 0,296$	1,163E-03	0,983
						120	$0,588 \pm 0,064$	$-6,789 \pm 0,241$	1,126E-03	0,980
600	1	500	5	132	70	15	$0,548 \pm 0,176$	$-9,184 \pm 0,900$	1,027E-04	0,994
						30	$0,525 \pm 0,089$	$-9,149 \pm 0,517$	1,063E-04	0,990
						60	$0,516 \pm 0,058$	$-9,130 \pm 0,372$	1,083E-04	0,990

$T_{calc}$ (°C)	$t_{calc}$ (h)	N (r.p.m.)	[HCl] (mol/L)	$c_s$ (g/L)	$T_r$ (°C)	$t_r$ (min.)	m	B	K (min <sup>-m</sup> )	$r^2$
700	1	500	5	132	70	15	$0,493 \pm 0,049$	$-9,218 \pm 0,251$	9,926E-05	0,999
						30	$0,491 \pm 0,017$	$-9,216 \pm 0,099$	9,946E-05	0,999
						60	$0,494 \pm 0,012$	$-9,221 \pm 0,076$	9,892E-05	0,999
800	1	500	5	132	70	15	$0,418 \pm 0,102$	$-9,226 \pm 0,522$	9,847E-05	0,997
						30	$0,433 \pm 0,056$	$-9,249 \pm 0,325$	9,625E-05	0,994
						60	$0,472 \pm 0,043$	$-9,273 \pm 0,272$	9,390E-05	0,993

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Extracción de titanio.** (i) *Cinética de orden cero.* No se ajusta a los datos experimentales obteniendo coeficientes de correlación muy bajos (tabla 5.4.13) (ii) *Cinética de orden uno.* Los coeficientes de correlación obtenidos son razonables, superiores a 0,90, pero el intervalos de confianza supone un error en torno al 20% para valores de  $\alpha = 0,85$ . Por tanto, hay que concluir que este modelo tampoco se ajusta a la extracción de titanio (tabla 5.4.14).

La explicación de estos resultados cabe hallarla en tres motivos: uno es el hecho de que el titanio es un componente minoritario del caolín, otro que es poco soluble en HCl lo cual hace que el error experimental cometido en su determinación sea elevado (más si se considera que debe determinarse junto a otras especies como Al que se hallan en proporciones muy superiores) y, por último, el hecho de que el titanio pueda hallarse como anatasa o rutilo que, aunque no se han detectado en el análisis mineralógico bien podrían hallarse en proporción suficiente como para dar lugar a conversiones del orden de las obtenidas.

**Tabla 5.4.13.-** Modelo cinético de orden cero para el titanio

$T_{calc}$ (°C)	$t_{calc}$ (h)	N (r.p.m.)	[HCl] (mol/L)	$c_s$ (g/L)	$T_r$ (°C)	$t_r$ (min.)	K (s <sup>-1</sup> )	$r^2$
500	1	500	5	132	90	15	1,41E-05 ± 1,49E-05	0,419
600	1	500	5	132	90	15	1,32E-05 ± 1,41E-05	0,405
700	1	500	5	132	90	15	1,40E-05 ± 1,22E-05	0,585
800	1	500	5	132	90	15	1,50E-05 ± 1,04E-05	0,734
900	1	500	5	132	90	15	1,62E-05 ± 9,18E-06	0,823



Tabla 5.4.14.- Modelo cinético de orden uno para el titanio (modelo de nucleación)

$T_{calc}$ (°C)	$t_{calc}$ (h)	N (r.p.m.)	[HCl] (mol/L)	$c_s$ (g/L)	$T_r$ (°C)	$t_r$ (min.)	m	B	K (min <sup>-m</sup> )	$r^2$
500	1	500	5	132	90	15	$0,729 \pm 0,447$	$-6,159 \pm 1,334$	1,071E-04	0,979
						30	$0,674 \pm 0,218$	$-6,300 \pm 0,675$	1,161E-04	0,961
						60	$0,624 \pm 0,178$	$-6,392 \pm 0,590$	1,300E-04	0,938
600	1	500	5	132	90	15	$0,719 \pm 0,447$	$-6,200 \pm 1,334$	1,071E-04	0,978
						30	$0,650 \pm 0,249$	$-6,377 \pm 0,769$	1,186E-04	0,947
						60	$0,587 \pm 0,212$	$-6,494 \pm 0,075$	1,368E-04	0,904
700	1	500	5	132	90	15	$0,725 \pm 0,362$	$-6,188 \pm 1,079$	1,057E-04	0,986
						30	$0,669 \pm 0,202$	$-6,332 \pm 0,625$	1,148E-04	0,966
						60	$0,614 \pm 0,179$	$-6,435 \pm 0,595$	1,302E-04	0,935
800	1	500	5	132	90	15	$0,732 \pm 0,280$	$-6,171 \pm 0,834$	1,044E-04	0,992
						30	$0,683 \pm 0,171$	$-6,299 \pm 0,529$	1,123E-04	0,977
						60	$0,633 \pm 0,156$	$-6,390 \pm 0,517$	1,257E-04	0,953
900	1	500	5	132	90	15	$0,741 \pm 0,219$	$-6,143 \pm 0,653$	1,034E-04	0,995
						30	$0,691 \pm 0,164$	$-6,274 \pm 0,507$	1,115E-04	0,979
						60	$0,644 \pm 0,147$	$-6,359 \pm 0,488$	1,237E-04	0,960

**Dependencia de la constante cinética con la temperatura de reacción**

Una vez escogido el modelo cinético para la reacción del caolín con HCl se estudió la variación de la constante cinética K con la temperatura de reacción para el aluminio en aquellas reacciones que condujeron a razones molares  $R_{\text{caolín}}$  dentro del rango seleccionado. Se estudió el modelo propuesto por Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.4)$$

donde A es el factor de frecuencia de Arrhenius,  $E_a$  es la energía de activación en kJ/mol, R es la constante de los gases y T es la temperatura de reacción en K.

**Tabla 5.4.15.-** Valores de Ln(k) para diferentes valores de  $T_{\text{calc}}$

$1/T_r$ ( $K^{-1}$ )	$T_{\text{calc}}$ (°C)					
	500	600	700	800	900	1000
0,00276	-5,085	-4,469	-4,376	-4,432	-4,090	-6,698
0,00292	-5,578	-5,437	-5,494	-5,480	-6,200	-6,928
0,00310	-6,203	-6,097	-6,015	-6,097	-6,748	-7,095
0,00336	-6,883	-6,661	-6,688	-6,752	-7,034	-7,533

Con los valores de la constante cinética K obtenidos a partir del modelo de nucleación se representó el Ln(k) frente a  $1/T_r$  (se muestra un ejemplo en la figura 5.4.42). Los resultados obtenidos permiten calcular los valores de  $E_a$  para las diferentes condiciones experimentales (tabla 5.4.16).

**Tabla 5.4.16.-** Valores de  $E_a$  para caolines calcinados a distintas  $T_{\text{calc}}$

$T_{\text{calc}}$ (°C)	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
500	25,1	0,996
600	29,5	0,946
700	30,5	0,937
800	31,0	0,949
900	37,1	0,746
1000	11,3	0,988

REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

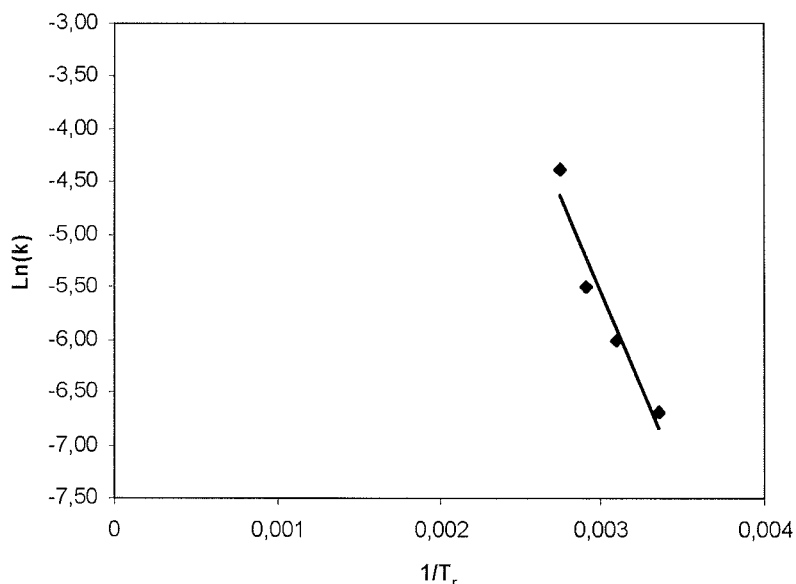


Figura 5.4.42.- Ln(k) frente a 1/T<sub>r</sub> para T<sub>calc</sub> = 700 °C

Los valores de los coeficientes de correlación indican que existe una dependencia de la constante cinética K con la temperatura de reacción según la ley de Arrhenius (el valor anormalmente bajo obtenido para T<sub>calc</sub> = 900 °C se atribuye a error experimental). Se observa un ligero aumento del valor de la energía de activación conforme aumenta la temperatura de calcinación, cayendo bruscamente cuando ésta alcanza el valor de 1000 °C. Sin embargo, puede considerarse a efectos prácticos que los valores de E<sub>a</sub> son prácticamente constantes, o muy parecidos, en todo el intervalo de T<sub>calc</sub>. La caída brusca pudiera ser debida a la reorganización cristalina que sufre el caolín a esas temperaturas.

Tabla 5.4.17.- Valores de E<sub>a</sub> reportados por diferentes autores

REACTIVO	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	Referencia
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	67,4	Ford, 1992
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	43,8 - 83,3	Aglietti et al., 1986 a
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120,8	Hulbert y Huff, 1970
HNO <sub>3</sub>	108,3	Hulbert y Huff, 1970
HCl	80 - 85	Hoffmann y Mosler, 1985
HCl	104,2	Hulbert y Huff, 1970
HCl	75-83,3	Gastuche et al., 1960

Los valores reportados por otros autores se hallan reflejados en la tabla 5.4.17. Los valores de  $E_a$  obtenidos son sensiblemente inferiores a los reportados en la literatura, acercándose únicamente al rango inferior del intervalo reportado por Aglietti et al. (1986 a). Este resultado puede ser debido a error experimental, aunque no hay que dejar de lado la posibilidad de que su origen se halle en la diferente procedencia del caolín, de su tamaño de partícula, etc. En cualquier caso, cabe afirmar que el hecho de obtener valores bajos para  $E_a$  implica un aumento relativamente pequeño de la velocidad de reacción con la temperatura de reacción (Levenspiel, 1981). Por otro lado, los valores bajos de energía de activación, en el orden de magnitud en el que se encuentran los resultados obtenidos, han sido habitualmente atribuidos a reacciones catalíticas o bien a reacciones en las que intervienen poros en los que se da una fuerte resistencia a la difusión (Levenspiel, 1981 y 1986). La conclusión es, pues, que la reacción química no es la etapa limitante del proceso, sino más bien los procesos físicos, como por ejemplo la difusión. Esto concuerda con la geometría de las partículas, así como con la disposición del aluminio dentro de las mismas.

#### 5.4.8.- Mecanismos de reacción

Se llevaron a cabo análisis por difracción de rayos X de muestras de caolín después de haber reaccionado con HCl en diferentes condiciones (como ejemplo, véanse las figuras 5.4.43 y 5.4.44). Los resultados hallados muestran una clara concordancia con las descripciones halladas en la literatura: destrucción de la estructura cristalina, que *retrocede* en un cierto momento, para continuar con la evolución anterior (Gastuche et al., 1960). Este efecto pudiera ser debido a una reordenación de la estructura que se colapsaría durante la reacción debido a la debilitación sufrida por la eliminación selectiva de átomos de Si. Una vez reorganizada la estructura, se habría obtenido un material menos atacable que, en cierto modo, podría seguir una tendencia semejante a la que presentó en el momento inicial de la reacción con HCl. Respecto de los picos correspondientes al cuarzo, no se observa una evolución sustancial. Aunque este resultado ya se ha descrito en la literatura, es interesante remarcar que el cuarzo aporta una sílice al caolín que deberemos considerar no efectiva por lo que respecta al ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  del caolín en su conjunto. En lo que respecta a la alúmina, toda ella es de la categoría efectiva por lo que respecta a la reacción con HCl. No se observan en ningún caso picos correspondientes a ningún otro compuesto por lo que cabe pensar que todos los productos de reacción que se obtienen pasan a la disolución.

REACCION CON ACIDO CLORHIDRICO

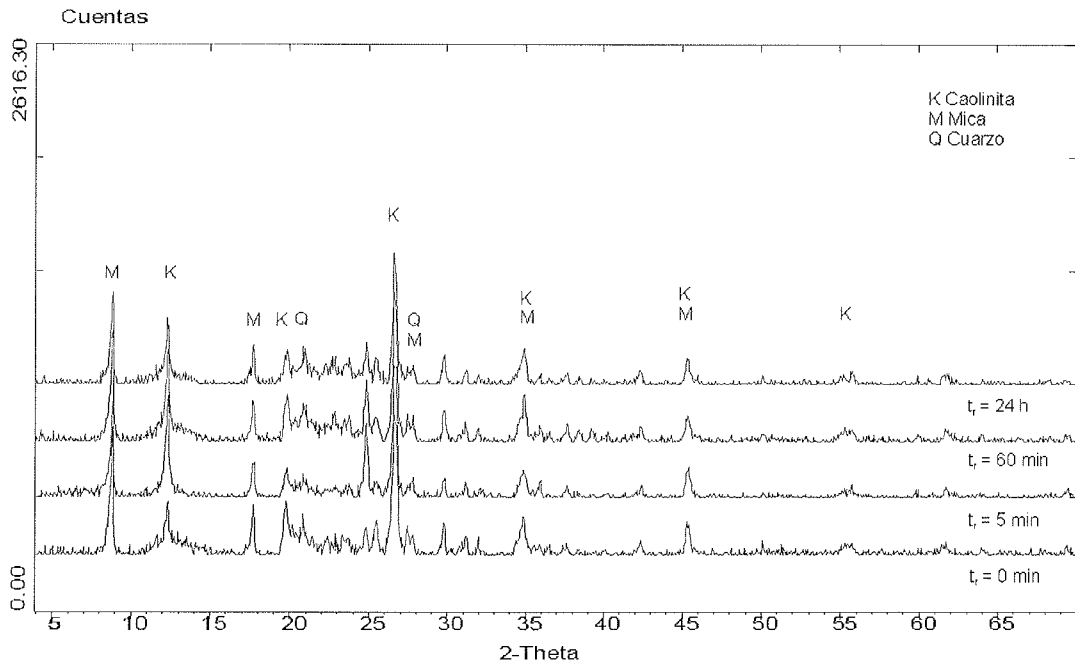


Figura 5.4.43.- Espectro XRD para el caolín después de reaccionar con HCl ( $T_{\text{calc}} = 600$  °C,  $t_{\text{calc}} = 1$  h,  $T_r = 90$  °C,  $N = 500$  r.p.m.,  $r_H = 10,49$ ,  $c_s = 132$  g/L)

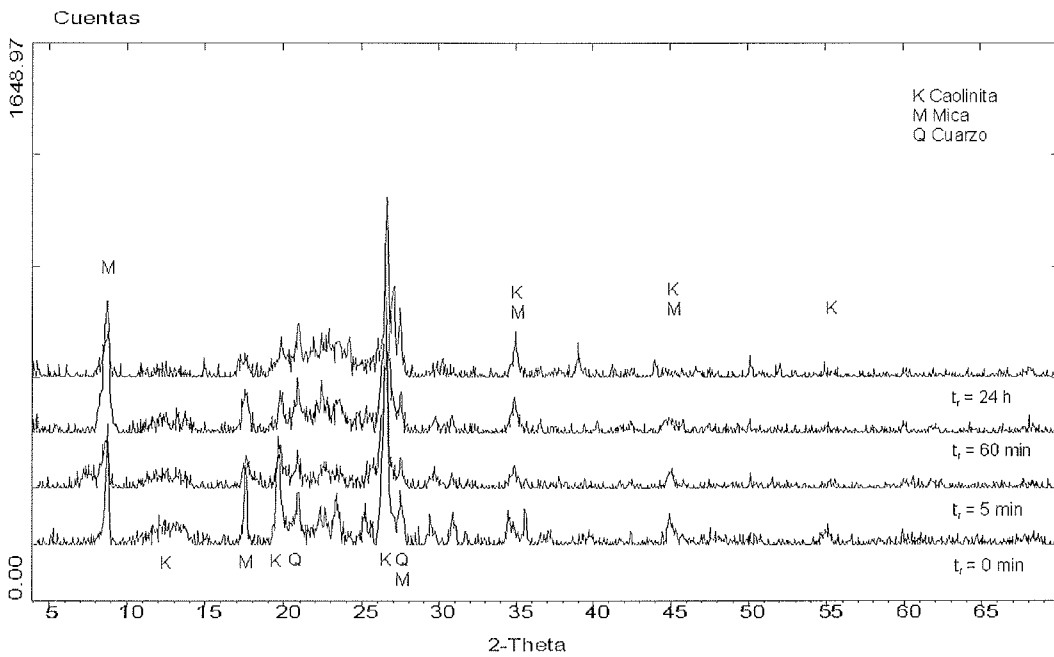


Figura 5.4.44.- Espectro XRD para el caolín después de reaccionar con HCl ( $T_{\text{calc}} = 800$  °C,  $t_{\text{calc}} = 1$  h,  $T_r = 90$  °C,  $N = 500$  r.p.m.,  $r_H = 10,49$ ,  $c_s = 132$  g/L)

La temperatura de reacción afecta a la conversión de aluminio, la cual está directamente relacionada con la intensidad de los picos característicos del espectro correspondiente a caolinita y mica que presentan una disminución sustancial cuando la reacción se lleva a cabo en caliente y muy baja cuando se lleva a cabo a temperatura ambiente.

### **5.5.- REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO**

#### **5.5.1.- Elección de la sal**

La revisión de la literatura (apartado 2.5) muestra que el caolín puede reaccionar con diferentes sales inorgánicas dando también lugar a la disolución parcial del aluminio y de otras especies presentes en el caolín. También en este caso se ha reportado una diferente reactividad dependiendo de la naturaleza de la sal empleada. Se realizaron ensayos de reacción con diferentes sales a fin de comprobar cuáles permitían la solubilización de aluminio y cuáles no. Los experimentos se llevaron a cabo mezclando la sal con el caolín en frío y, posteriormente, manteniendo la mezcla a la temperatura de reacción en una mufla. Dado que resulta difícil definir una base de cálculo común para las diferentes sales se tomaron como base las razones molares anión/alúmina o, en ocasiones, catión/alúmina tal y como se expresan en la tabla 5.5.1. Las extracciones fueron realizadas siguiendo el método descrito en el apartado 4.3.4.

Como resultado de estos experimentos se decidió escoger el  $\text{NaHSO}_4$  ya que el grado de extracción obtenido es elevado, comparable al de  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , pero se espera que el hidrógenosulfato de sodio presente menos problemas de manipulación al no existir la posibilidad de pérdidas en forma de  $\text{NH}_3$  como es el caso de las otras dos sales. Por otra parte, el estudio del  $\text{NaHSO}_4$  es mucho más reducido y, en cambio, nuestra región presenta grandes depósitos de  $\text{NaCl}$  que permitirían una obtención de bajo coste empleando procesos descritos en la literatura y no empleados en la actualidad probablemente por razones de oportunidad.

El hidrógenosulfato de sodio se presenta en forma de monohidrato,  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , en el sistema sulfato sódico - ácido sulfúrico - agua o bien existe como fase sólida  $\text{NaHSO}_4$  a una concentración de ácido sulfúrico del 62%. El monohidrato se convierte en la sal anhidra a unos 58 °C.

REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

Tabla 5.5.1.- Reacción de caolín con diferentes sales inorgánicas

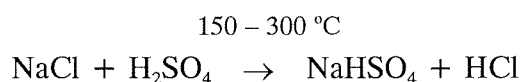
SAL	ION	RAZON MOLAR	VALOR RAZON	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)
NaCl	Cl <sup>-</sup>	$n_{Cl^-}/n_{Al_2O_3}$	2,21	300	1
NaCl	Cl <sup>-</sup>	$n_{Cl^-}/n_{Al_2O_3}$	2,21	500	1
NaCl	Cl <sup>-</sup>	$n_{Cl^-}/n_{Al_2O_3}$	2,21	700	1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$n_{SO_4^{2-}}/n_{Al_2O_3}$	1,10	300	1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$n_{SO_4^{2-}}/n_{Al_2O_3}$	1,10	500	1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$n_{SO_4^{2-}}/n_{Al_2O_3}$	1,10	700	1
NaHSO <sub>4</sub>	H <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$n_{SO_4^{2-}}/n_{Al_2O_3}$ $n_{H^+}/n_{Al_2O_3}$	0,96 0,96	300	1
NaHSO <sub>4</sub>	H <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$n_{SO_4^{2-}}/n_{Al_2O_3}$ $n_{H^+}/n_{Al_2O_3}$	0,96 0,96	500	1
NaHSO <sub>4</sub>	H <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$n_{SO_4^{2-}}/n_{Al_2O_3}$ $n_{H^+}/n_{Al_2O_3}$	0,96 0,96	700	1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$n_{SO_4^{2-}}/n_{Al_2O_3}$ $n_{NH_4^+}/n_{Al_2O_3}$	1,10 2,20	300	1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$n_{SO_4^{2-}}/n_{Al_2O_3}$ $n_{NH_4^+}/n_{Al_2O_3}$	1,10 2,20	500	1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$n_{SO_4^{2-}}/n_{Al_2O_3}$ $n_{NH_4^+}/n_{Al_2O_3}$	1,10 2,20	700	1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$n_{CO_3^{2-}}/n_{Al_2O_3}$	0,024 <sup>a</sup> 0,048 <sup>b</sup>	500	1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$n_{CO_3^{2-}}/n_{Al_2O_3}$	0,024 <sup>a</sup> 0,048 <sup>b</sup>	600	1

RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 5.5.2.- Resultados de la extracción de Al, Ti y Fe según la sal aplicada

SAL	TEMPERATURA	TIEMPO EXTRACCIÓN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>caolín</sub>
	(°C)	(min.)	(% extr.)	(% extr.)	(% extr.)	
NaCl	300	60	0,18	0,02	0,82	2,17
	500	60	5,43	0,27	1,77	2,29
	700	60	4,19	0,00	0,97	2,26
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300	60	0,15	0,02	0,93	2,17
	500	60	5,66	0,23	2,85	2,30
	700	60	3,63	0,20	3,66	2,25
NaHSO <sub>4</sub>	300	60	13,16	3,24	8,73	2,50
	500	60	20,67	3,16	14,0	2,73
	700	60	21,30	3,57	25,1	2,75
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300	60	1,93	2,14	3,63	2,21
	500	60	26,5	4,10	9,86	2,95
	700	60	21,2	1,88	3,38	2,75
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	500 <sup>a</sup>	120	4,08	0,00	1,85	2,26
	500 <sup>b</sup>	120	4,48	0,04	1,76	2,27
	600 <sup>a</sup>	120	3,97	0,00	1,82	2,26
	600 <sup>b</sup>	120	4,46	0,00	2,32	2,27

El hidrógenosulfato de sodio se puede obtener como un intermedio en la producción de ácido clorhídrico por el proceso Mannheim:

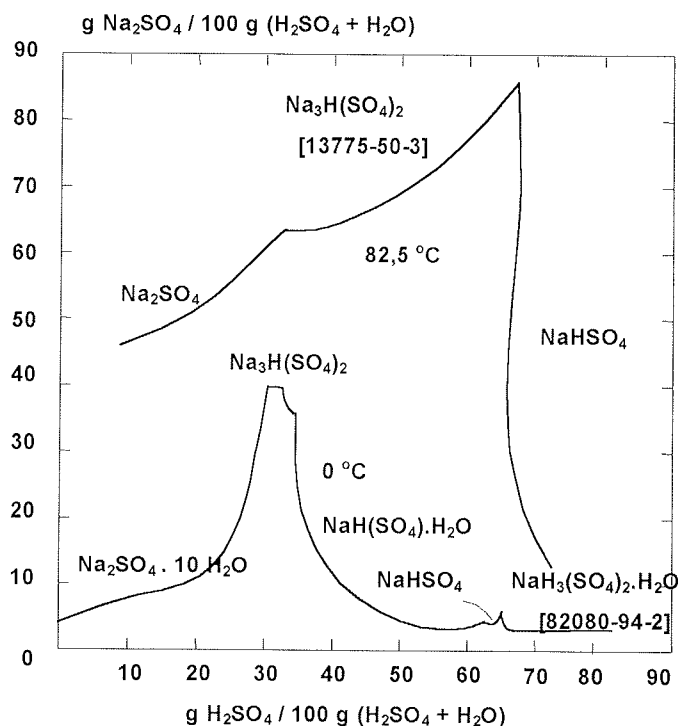


La reacción entre el ácido sulfúrico y el cloruro de sodio puede ser llevada a cabo en retortas de hierro fundido calentadas mediante gas o bien mediante quemadores sumergidos en recipientes de ladrillo.



## REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

También es posible proceder a la adición de la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico al sulfato de sodio, en condiciones anhidras, a una temperatura de 200 - 280 °C, lo cual da lugar a hidrógenosulfato de sodio fundido. La misma reacción puede emplearse para obtener el producto en disolución acuosa a 80 °C. La figura 5.5.1 muestra el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  ver la figura 5.5.1 (Ullmann, 1993).



**Figura 5.5.1.-** Sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  a 0 °C y 82,5 °C (las formas metaestables no se muestran)

De acuerdo con los resultados obtenidos por Heller-Kallai (1978) y Heller-Kallai y Frenkel (1979) las sales que dan lugar a una conversión mayor son aquellas en las que la propia reacción induce la formación de moléculas de agua. El cloruro de sodio también da lugar a una cierta solubilización del aluminio, pero en grado mucho menor.

### 5.5.2.- Planificación de los experimentos

Los parámetros que se estudiaron fueron la temperatura de reacción, el tiempo de reacción, la temperatura de calcinación, el tiempo de calcinación la razón molar protón/alúmina y el efecto de la atmósfera de gases. La planificación de las series realizadas se encuentra en la tabla 5.5.3.

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Tabla 5.5.3.-** Variables analizadas y sus rangos

VARIABLES ANALIZADAS	SIMBOLO	UNIDADES	RANGO / VALORES
Especies extraídas	Al, Ti, Fe	-	-
Conversión	$X_{Al}$ , $X_{Ti}$ , $X_{Fe}$	tanto por uno	0 - 1
Temperatura de calcinación	$T_{calc}$	°C	0 - 1000
Tiempo de calcinación	$t_{calc}$	h	1 - 5
Temperatura de reacción	$T_r$	°C	200 – 1000
Tiempo de reacción	$t_r$	min	0 - 360
Razón $n_{H^+}/n_{Al_2O_3}$	$r_H$	adim.	0,75 - 6
Atmósfera de reacción	-	-	Sí - No

Las condiciones de trabajo preferidas fueron aquellas que condujeron a un caolín con un valor de  $R_{caolín}$  entre 2,5 y 3,5 de acuerdo con el criterio general razonado ya en el apartado 5.3.

### 5.5.3.- Extracción de aluminio, titanio y hierro

**Extracción de aluminio.** La extracción de aluminio a partir del caolín se puede expresar, de la misma forma que en la reacción con HCl, mediante la reacción R5.4.1:



suponiendo, una vez más, que la reacción sucede de la misma manera que en el caso de la alúmina pura. Paralelamente, se define la conversión porcentual de aluminio respecto de esta reacción mediante la ecuación 5.4.1:

$$X_{Al} = \frac{n_{Al^{3+}(disol.)} - n_{Al(caolín)}}{n_{Al(caolín)}} \quad (5.4.1)$$

donde  $n_{Al^{3+}(disol.)}$  es el número de moles de  $Al^{3+}$  que se ha convertido en una sal soluble en agua (cualquier sal), expresado en moles del óxido correspondiente y  $n_{Al(caolín)}$  es el contenido en aluminio del caolín, expresado en moles de óxido.

REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

Tabla 5.5.4.- Conversión de aluminio, expresada como  $Al_2O_3$ , para diferentes condiciones de reacción

$t_r$ (min.)	$X_{Al}$				
	$T_r$ (°C)				
$r_H = 3$	200	300	400	500	600
15	0,003	0,011	0,115	0,184	0,199
30	0,009	0,040	0,186	0,186	0,196
45	0,007	0,088	0,204	0,194	0,201
60	0,010	0,132	0,187	0,207	0,200
120	0,013	0,140	0,188	0,176	0,202
180	0,022	0,139	0,199	0,187	0,195
$r_H = 3$	700	800	900	1000	
15	0,251	0,204	0,117	0,020	
30	0,245	0,147	0,050	0,013	
45	0,230	0,123	0,024	0,016	
60	0,213	0,089	0,024	0,021	
120	0,185	0,050	0,014	0,029	
180	0,159	0,027	0,014	0,038	
$r_H = 6$	200	300	400	500	600
15	0,003	0,007	0,166	0,183	0,187
30	0,007	0,104	0,184	0,181	0,195
45	0,010	0,116	0,188	0,176	0,190
60	0,014	0,141	0,187	0,168	0,203
120	0,060	0,149	0,188	0,156	0,198
180	0,063	0,175	0,196	0,167	0,207
$r_H = 0,75$	200	300	400	500	600
15	0,004	0,015	0,060	0,103	0,141
30	0,006	0,030	0,081	0,112	0,150
45	0,006	0,040	0,081	0,134	0,147
60	0,008	0,057	0,087	0,140	0,142
120	0,012	0,079	0,085	0,134	0,144
180	0,011	0,079	0,086	0,132	0,141

Una muestra de los resultados obtenidos se presenta en las figuras 5.5.3 a 5.5.5. Se aprecia que las cifras de extracción son habitualmente bajas para una temperatura de reacción de 200 °C, cualquiera que sea el valor de  $r_H$ . Para temperaturas superiores, se observa un comportamiento que recuerda a las gráficas de extracción con HCl en cuanto que presentan una zona de crecimiento sostenido y prácticamente lineal y una zona más o menos horizontal en la que ya no se observa evolución de la conversión con el tiempo. Los valores de conversión alcanzados son, no obstante, menores en todas las condiciones de operación. Para temperaturas de reacción iguales o superiores a 700 °C se aprecia una disminución de la conversión con el tiempo que no es debida a reacciones en sentido inverso o equilibrios, sino a que las sales solubles de aluminio se convierten en insolubles disminuyendo la facilidad de la extracción. El aluminio, sin embargo, ya ha sido separado del caolín. Este comportamiento será objeto de consideración más adelante en este mismo capítulo.

RESULTADOS Y DISCUSION

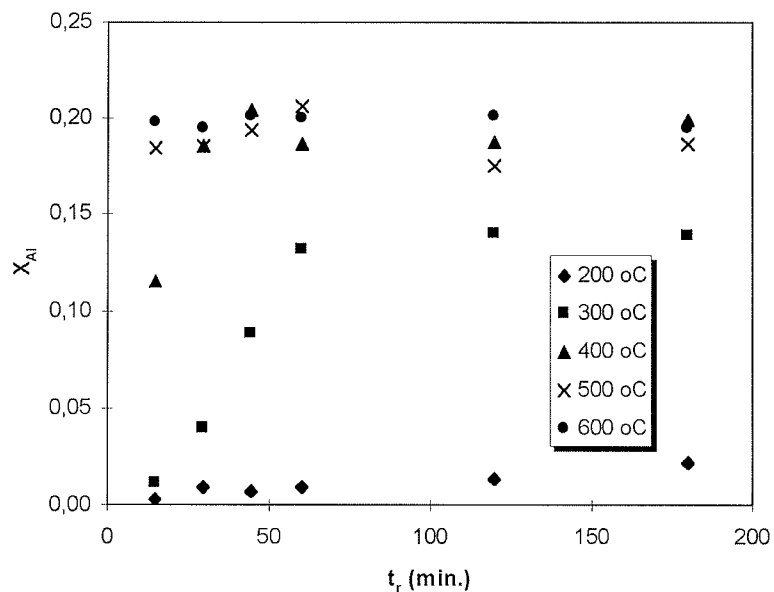


Figura 5.5.2.- Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H=3$ )

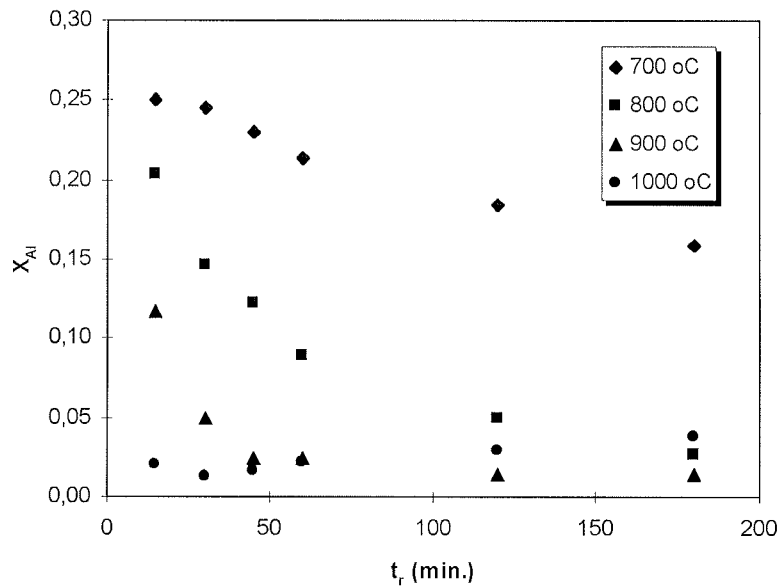


Figura 5.5.3.- Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H=3$ ) (cont.)

REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

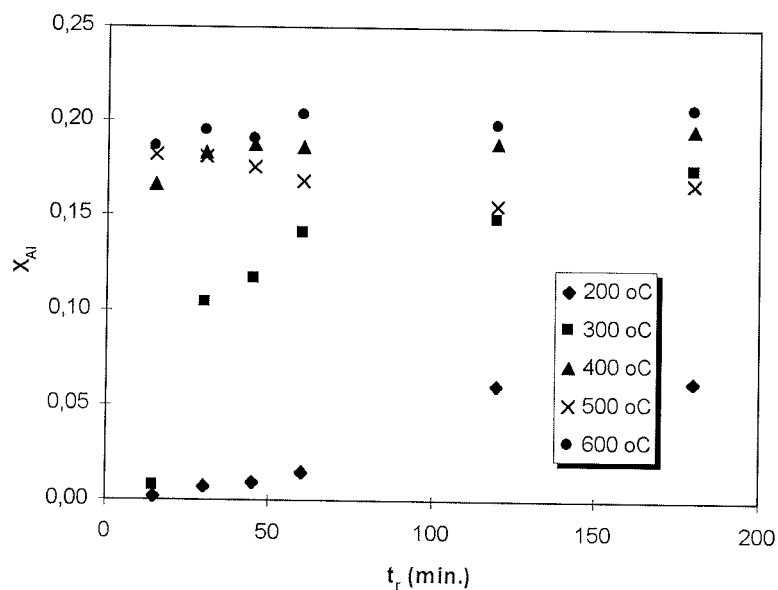


Figura 5.5.4.- Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de de reacción ( $r_H=6$ )

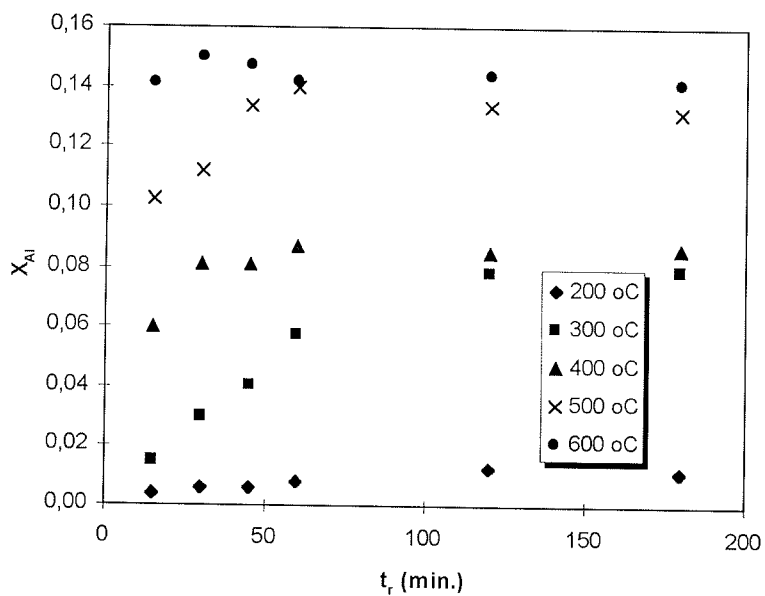


Figura 5.5.5.- Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H=0,75$ )

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Extracción de titanio.** De forma paralela el aluminio, la extracción de titanio puede expresarse mediante la reacción R.5.4.2:



De acuerdo con la misma, la conversión porcentual para el titanio puede expresarse mediante la ecuación 5.4.2:

$$X_{\text{Ti}} = \frac{n_{\text{Ti}^{4+}(\text{disol.})} - n_{\text{Ti}(\text{caolin})}}{n_{\text{Ti}(\text{caolin})}} \quad (5.4.2)$$

donde  $n_{\text{Ti}^{4+}(\text{disol.})}$  es el número de moles de  $\text{Ti}^{4+}$  que se ha convertido en una sal soluble en agua (cualquier sal), expresado en moles del óxido correspondiente, y  $n_{\text{Ti}(\text{caolin})}$  es el contenido en titanio del caolín, expresado en moles de óxido.

Una muestra de los resultados obtenidos se presenta en las figuras 5.5.6 a 5.5.9. Se aprecia un aumento de la conversión con el aumento de la temperatura de reacción hasta 400 °C. A una temperatura de reacción de 500 °C la conversión disminuye o se estabiliza. En todos los casos, la conversión obtenida es del mismo orden de magnitud que para la reacción con HCl.

**Extracción de hierro.** También de forma paralela el aluminio, la extracción de titanio puede expresarse mediante la reacción R.5.4.3:



De acuerdo con la misma, la conversión porcentual para el hierro puede expresarse mediante la ecuación 5.4.3:

$$X_{\text{Fe}} = \frac{n_{\text{Fe}^{3+}(\text{disol.})} - n_{\text{Fe}(\text{caolin})}}{n_{\text{Fe}(\text{caolin})}} \quad (5.4.3)$$

donde  $n_{\text{Fe}^{3+}(\text{disol.})}$  es el número de moles de  $\text{Fe}^{3+}$  que se ha convertido en una sal soluble en agua (cualquier sal), expresado en moles del óxido correspondiente, y  $n_{\text{Fe}(\text{caolin})}$  es el contenido en hierro del caolín, expresado en moles del óxido.

REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

Tabla 5.5.5.- Conversión de titanio, expresada como  $TiO_2$ , para diferentes condiciones de reacción.

$t_r$ (min.)	$X_{Ti}$				
	$T_r$ (°C)				
$r_H = 3$	200	300	400	500	600
15	0,002	0,009	0,035	0,028	0,044
30	0,006	0,021	0,049	0,021	0,035
45	0,004	0,033	0,052	0,024	0,043
60	0,006	0,032	0,046	0,032	0,034
120	0,008	0,033	0,064	0,036	0,038
180	0,018	0,033	0,068	0,029	0,033
$r_H = 3$	700	800	900	1000	
15	0,034	0,038	0,026	0,026	
30	0,028	0,046	0,025	0,007	
45	0,035	0,042	0,029	0,006	
60	0,036	0,031	0,020	0,006	
120	0,034	0,020	0,008	0,008	
180	0,039	0,008	0,007	0,011	
$r_H = 6$	200	300	400	500	600
15	0,007	0,004	0,026	0,046	0,080
30	0,008	0,038	0,031	0,060	0,096
45	0,007	0,040	0,035	0,053	0,088
60	0,007	0,055	0,067	0,044	0,091
120	0,025	0,054	0,066	0,039	0,082
180	0,027	0,066	0,070	0,047	0,088
$r_H = 0,75$	200	300	400	500	600
15	0,001	0,004	0,019	0,016	0,008
30	0,001	0,013	0,019	0,010	0,009
45	0,001	0,023	0,020	0,011	0,006
60	0,002	0,026	0,022	0,010	0,007
120	0,004	0,025	0,017	0,010	0,006
180	0,004	0,026	0,017	0,009	0,006

Una muestra de los resultados obtenidos se presenta en las figuras 5.5.10 a 5.5.13. El comportamiento del hierro guarda más similitud con el del aluminio que con el del titanio. Los valores de conversión son elevados, del mismo orden de magnitud que los obtenidos para el aluminio. La conversión aumenta conforme aumenta la temperatura de reacción, salvo para 500 °C, donde disminuye o se estabiliza. Los valores de conversión son en el caso del hidrógenosulfato de sodio muy superiores a los obtenidos en el caso del HCl. La conversión máxima se halla en torno a los 700 °C.

RESULTADOS Y DISCUSION

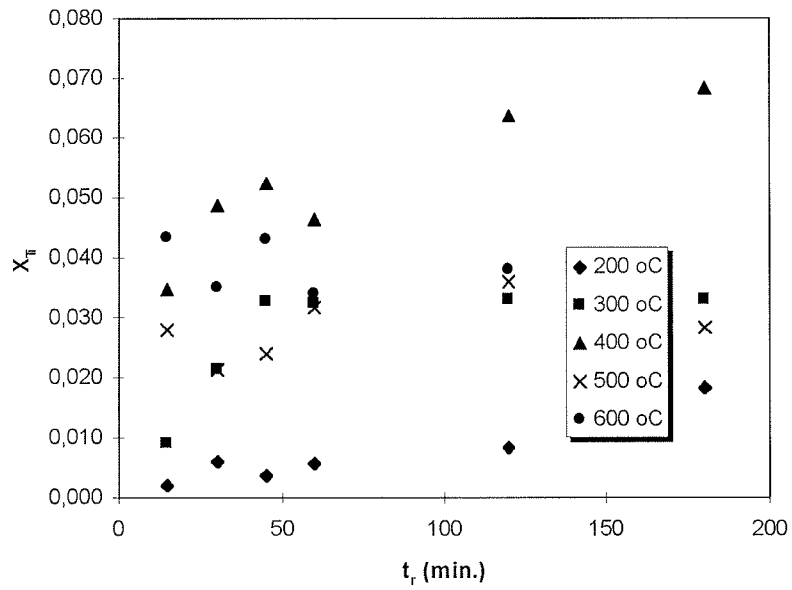


Figura 5.5.6.- Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H=3$ )

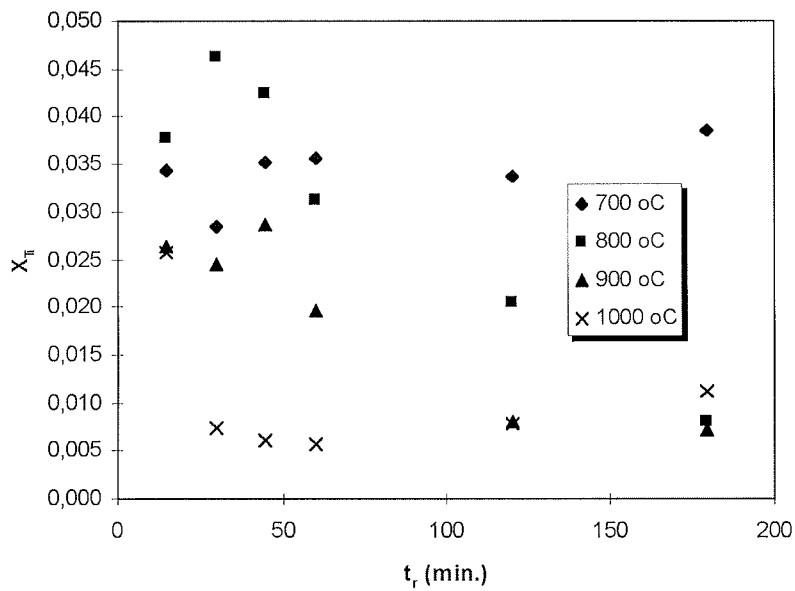


Figura 5.5.7.- Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H=3$ ) (cont.)



REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

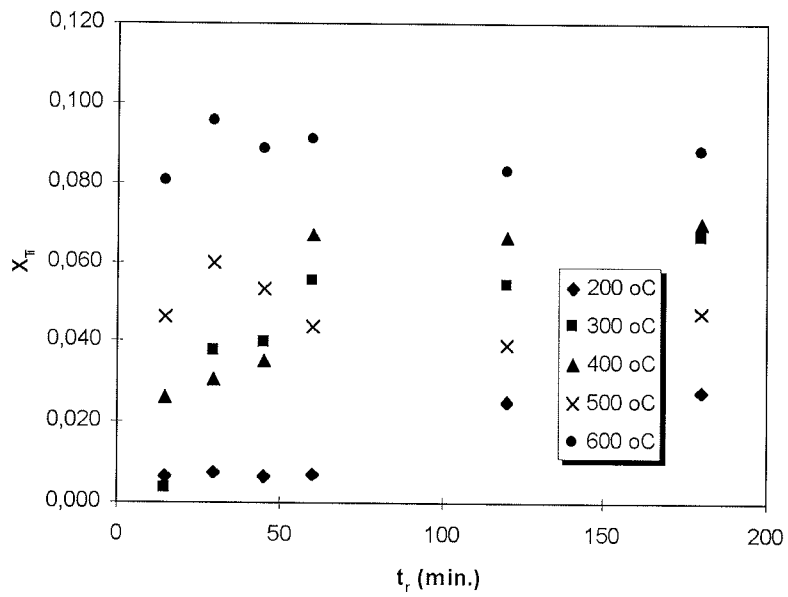


Figura 5.5.8.- Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H=6$ )

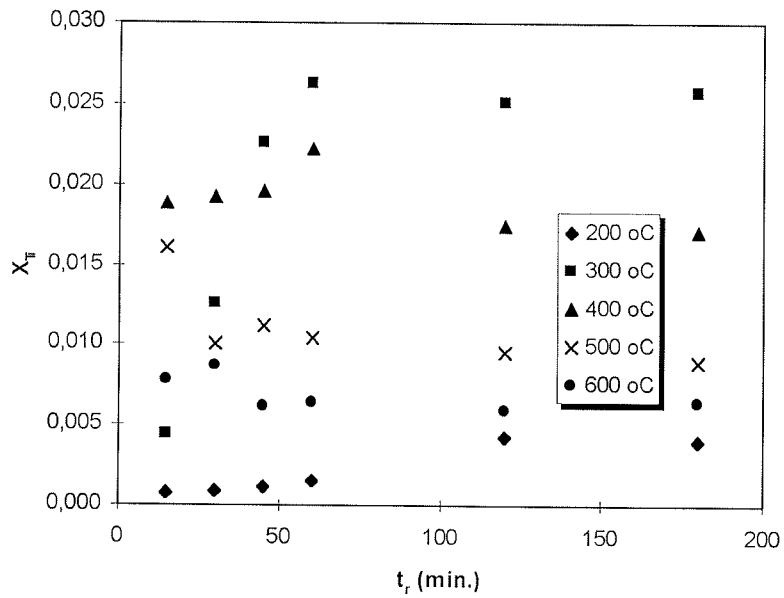


Figura 5.5.9.- Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H=0,75$ )

RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 5.5.6.- Conversión de hierro, expresada como  $Fe_2O_3$ , para diferentes condiciones de reacción.

$t_r$ (min.)	$X_{Fe}$				
	$T_r$ (°C)				
$r_H = 3$	200	300	400	500	600
15	0,027	0,030	0,094	0,128	0,154
30	0,032	0,049	0,144	0,125	0,146
45	0,025	0,082	0,156	0,124	0,160
60	0,028	0,087	0,144	0,141	0,164
120	0,035	0,099	0,154	0,127	0,170
180	0,043	0,107	0,161	0,121	0,161
$r_H = 3$	700	800	900	1000	
15	0,175	0,232	0,221	0,230	
30	0,180	0,292	0,230	0,062	
45	0,227	0,266	0,202	0,029	
60	0,251	0,239	0,186	0,028	
120	0,245	0,189	0,038	0,027	
180	0,270	0,201	0,030	0,037	
$r_H = 6$	200	300	400	500	600
15	0,025	0,019	0,120	0,151	0,172
30	0,025	0,087	0,127	0,156	0,187
45	0,025	0,092	0,158	0,147	0,184
60	0,032	0,117	0,161	0,121	0,204
120	0,060	0,122	0,155	0,118	0,192
180	0,061	0,137	0,169	0,133	0,200
$r_H = 0,75$	200	300	400	500	600
15	0,013	0,032	0,060	0,078	0,075
30	0,017	0,042	0,070	0,072	0,082
45	0,017	0,045	0,070	0,084	0,077
60	0,022	0,055	0,075	0,084	0,076
120	0,031	0,066	0,071	0,084	0,074
180	0,030	0,066	0,069	0,079	0,073

REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

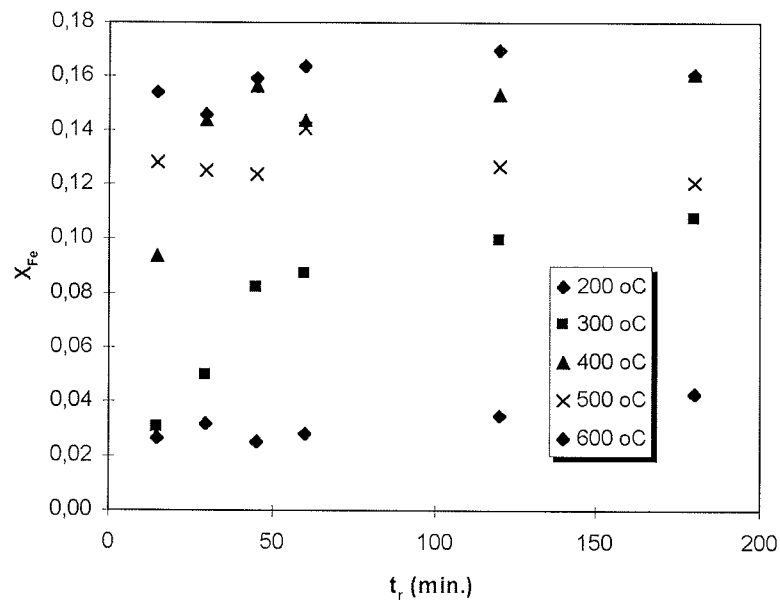


Figura 5.5.10.- Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H=3$ )

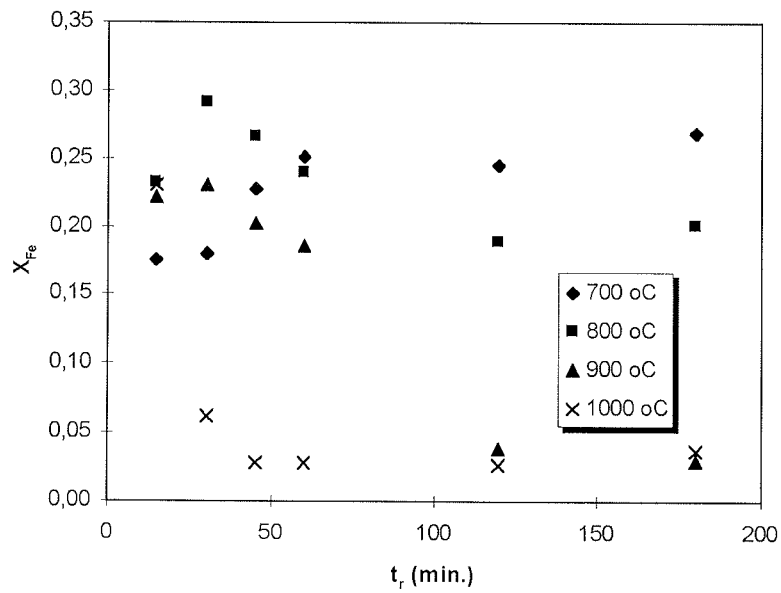


Figura 5.5.11.- Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H=3$ ) (cont.)

RESULTADOS Y DISCUSION

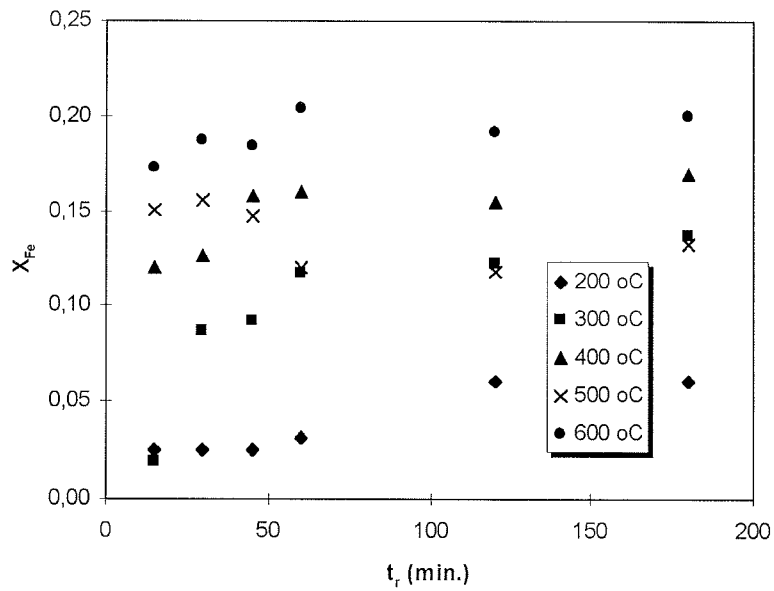


Figura 5.5.12.- Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H=6$ )

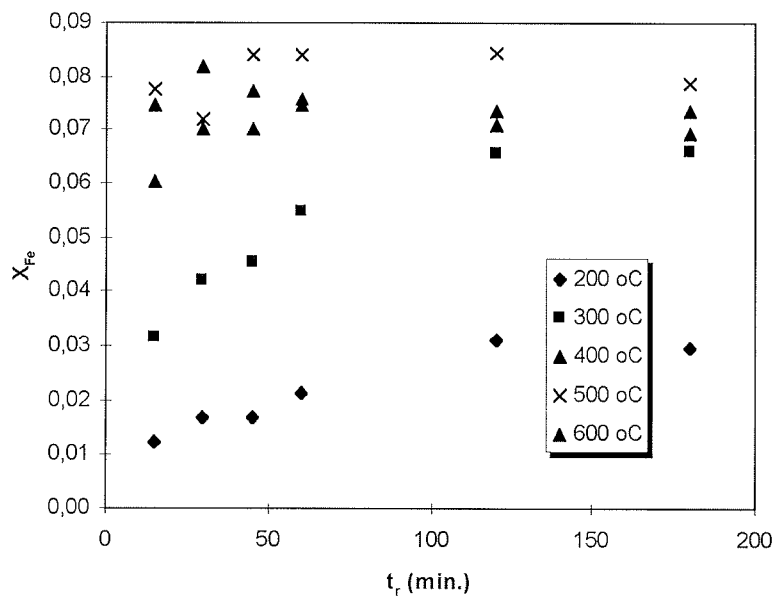


Figura 5.5.13.- Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H=0,75$ )

REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

**Tabla 5.5.7.-** Razón molar  $R_{\text{caolín}}$  para diferentes condiciones de reacción.

$t_r$ (min.)	$R_{\text{caolín}}$				
	$T_r$ (°C)				
$r_H = 3$	200	300	400	500	600
15	2,17	2,19	2,44	2,63	2,68
30	2,18	2,25	2,64	2,64	2,66
45	2,18	2,37	2,70	2,66	2,69
60	2,19	2,48	2,64	2,71	2,69
120	2,19	2,51	2,66	2,61	2,70
180	2,21	2,49	2,69	2,64	2,67
$r_H = 3$	700	800	900	1000	
15	2,85	2,70	2,43	2,20	
30	2,84	2,52	2,27	2,18	
45	2,78	2,45	2,21	2,18	
60	2,73	2,37	2,20	2,19	
120	2,64	2,27	2,18	2,18	
180	2,56	2,22	2,18	2,19	
$r_H = 6$	200	300	400	500	600
15	2,17	2,18	2,58	2,64	2,65
30	2,18	2,41	2,64	2,63	2,68
45	2,19	2,44	2,65	2,62	2,67
60	2,19	2,52	2,65	2,60	2,71
120	2,30	2,54	2,66	2,56	2,70
180	2,31	2,61	2,68	2,59	2,72
$r_H = 0,75$	200	300	400	500	600
15	2,17	2,20	2,30	2,40	2,46
30	2,18	2,23	2,35	2,41	2,48
45	2,18	2,25	2,35	2,46	2,48
60	2,18	2,29	2,36	2,47	2,48
120	2,19	2,34	2,36	2,46	2,48
180	2,19	2,34	2,36	2,46	2,47

**Razón molar  $R_{\text{caolín}}$ .** Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.5.7. Como puede apreciarse, los valores de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  alcanzados son inferiores a los hallados para la reacción con HCl. Sin embargo ciertas condiciones de trabajo dan lugar a valores de la razón molar que hacen que la reacción con hidrógenosulfato de sodio sea conveniente para el ajuste de dicha razón.

**5.5.4.- Análisis del efecto de las variables que intervienen en el proceso**

De la misma manera que se hizo en la reacción con HCl, se analizan aquí el efecto de las principales variables sobre el proceso de extracción de aluminio, titanio y hierro por acción del hidrógenosulfato de sodio. La finalidad es conseguir una razón  $R_{\text{caolín}}$  que esté dentro del rango especificado. Las conversiones de titanio y hierro serán,

## RESULTADOS Y DISCUSION

como consecuencia, las que correspondan a los valores idóneos de conversión de aluminio. El efecto de las variables analizadas se describe en orden de relevancia en el proceso y son las siguientes:

- Temperatura de reacción
- Tiempo de reacción
- Razón molar  $r_H$
- Temperatura de calcinación
- Tiempo de calcinación
- Atmósfera presente en el medio de reacción

**Temperatura de reacción.** Se realizaron experiencias en el intervalo 200 – 1000 °C El efecto que tiene la variación de la temperatura de reacción sobre la conversión de las especies estudiadas es notable, llevando la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  a valores que se hallan dentro del intervalo especificado, aunque éstos se mantienen en la mitad inferior. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 5.5.14 a 5.5.16. La extracción de aluminio aumenta sensiblemente con la temperatura de reacción: la conversión es siempre sensiblemente menor a 200 °C empezando a crecer a partir de 300 °C hasta alcanzar una meseta en el intervalo 400 – 700 °C y vuelve a disminuir al aumentar la temperatura de reacción. Como se discutirá más adelante, este comportamiento es debido a la formación de compuestos insolubles y no a una disminución real de la conversión. Por otro lado, hay que decir que este resultado concuerda con lo descrito por Martínez-Lope et al. (1991) en lo que respecta al rango de temperaturas, aunque las conversiones alcanzadas aquí son sensiblemente inferiores, hecho que podría atribuirse al origen diferente de los caolines utilizados. La extracción de titanio alcanza un máximo hacia 400 °C para valores de la razón  $r_H$  iguales o inferiores a 3. Para valores superiores se observa un crecimiento sostenido de la conversión con la temperatura. Estos resultados son comparables a los obtenidos por Garcia et al. (1983). El comportamiento del hierro es bastante similar al del aluminio: crece sostenidamente con la temperatura de reacción hasta 800 °C y luego desciende bruscamente. La disminución de conversión tanto en titanio como en hierro viene condicionada por la formación de sales de aluminio insolubles. Para concluir, es importante decir que se alcanzan valores elevados de conversión de titanio y hierro conjuntamente con los máximos valores de conversión para el aluminio.

REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

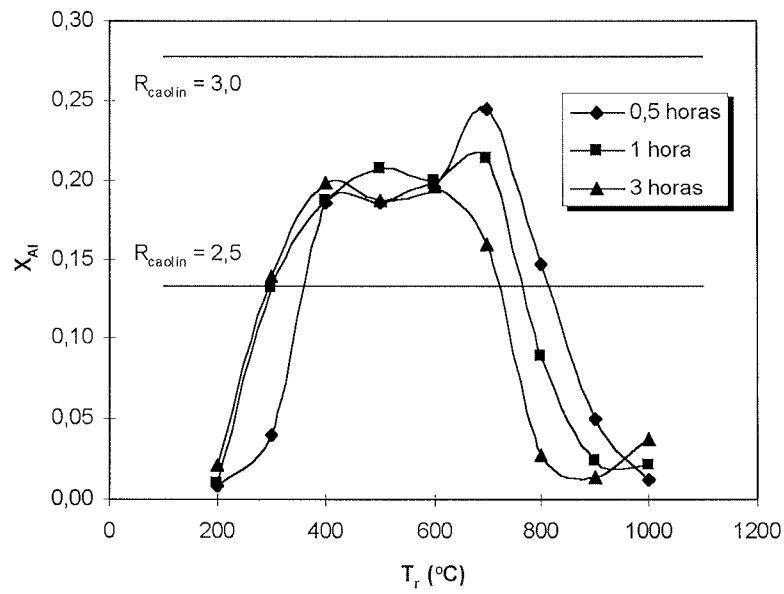


Figura 5.5.14.- Efecto de la temperatura de reacción sobre  $X_{Al}$  ( $r_H=3$ , crisoles abiertos)

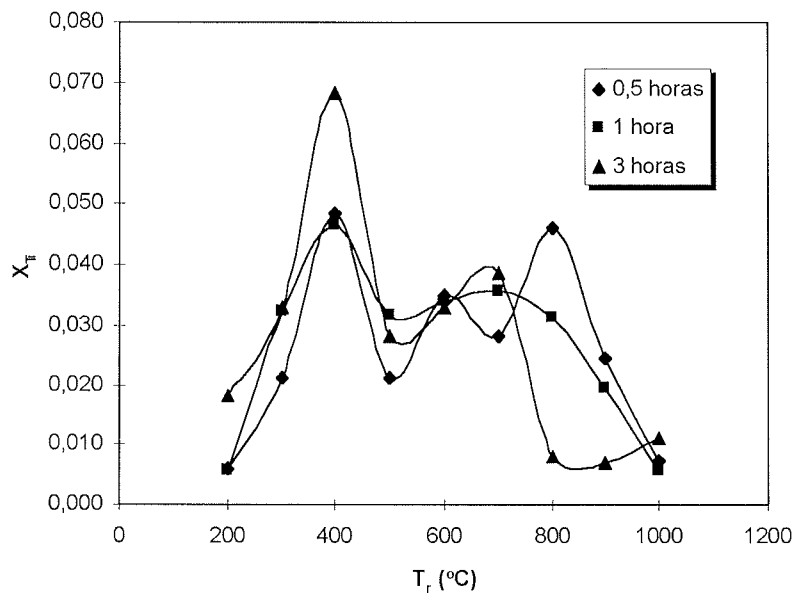


Figura 5.5.15.- Efecto de la temperatura de reacción sobre  $X_{Ti}$  ( $r_H=3$ , crisoles abiertos)

RESULTADOS Y DISCUSION

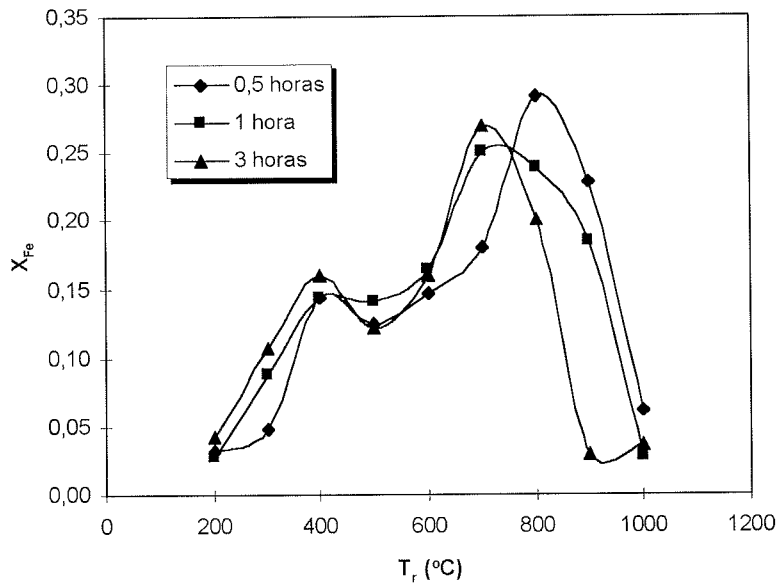


Figura 5.5.16.- Efecto de la temperatura de reacción sobre  $X_{Fe}$  ( $r_H=3$ , crisoles abiertos)

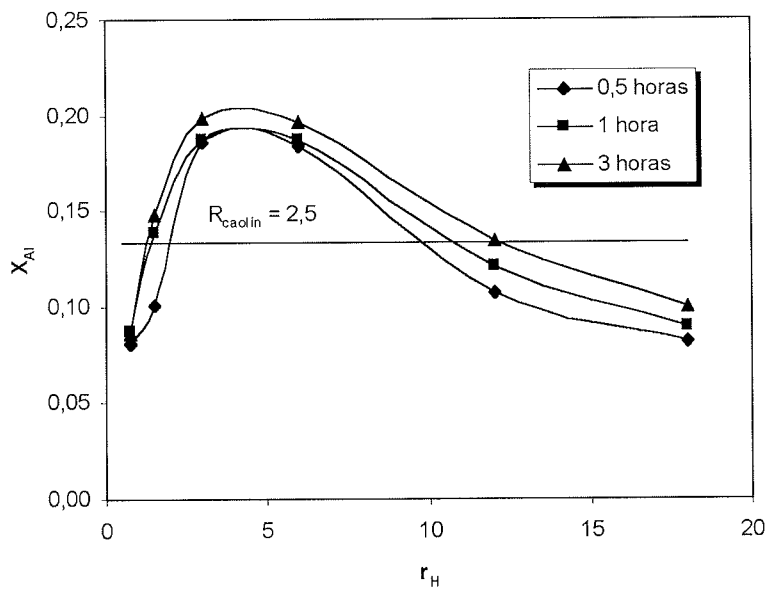


Figura 5.5.17.- Efecto de la razón  $r_H$  sobre  $X_{Al}$  ( $T_{calc} = 400$  °C, crisoles abiertos)



REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

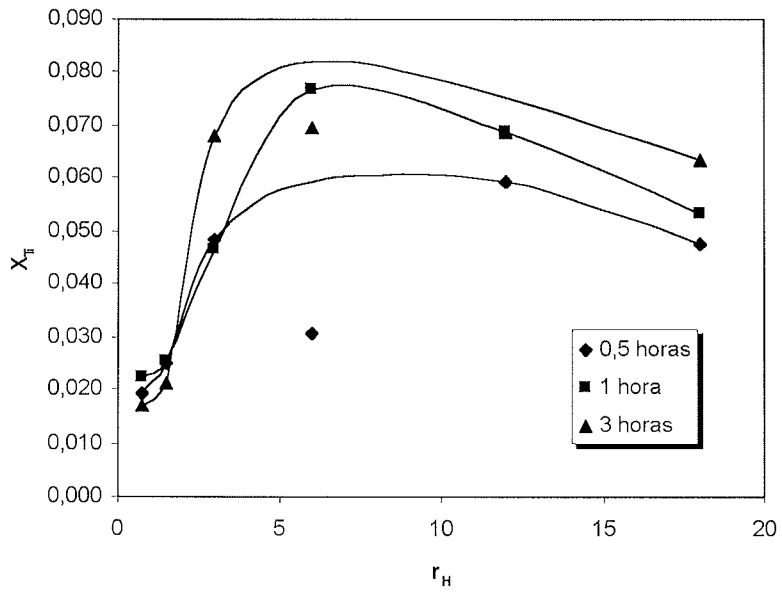


Figura 5.5.18.- Efecto de la razón  $r_H$  sobre  $X_{Ti}$  ( $T_{calc} = 400$  °C, crisoles abiertos)

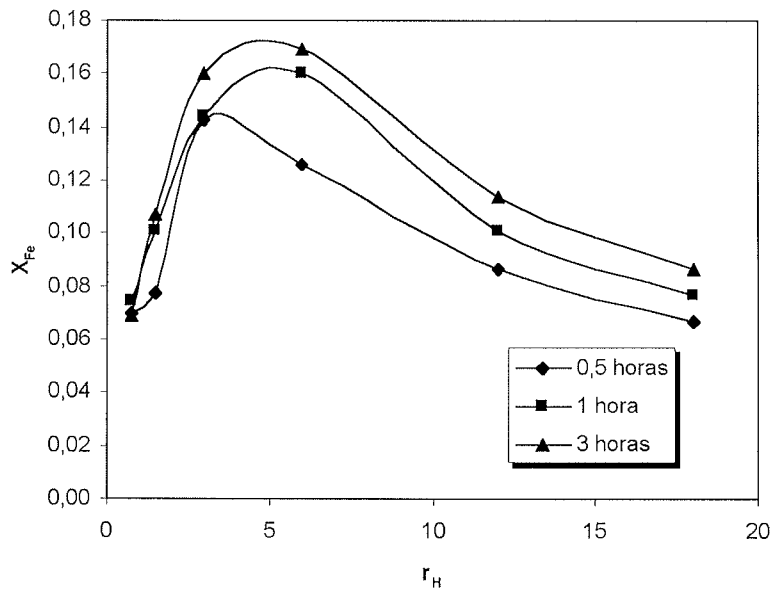


Figura 5.5.19.- Efecto de la razón  $r_H$  sobre  $X_{Fe}$  ( $T_{calc} = 400$  °C, crisoles abiertos)

**Tiempo de reacción.** El tiempo de reacción es, lógicamente, una variable fundamental en la reacción de caolín con hidrógenosulfato de sodio. Como puede apreciarse en las figuras 5.5.2 a 5.5.5, a partir de  $T_r = 300\text{ °C}$  la conversión crece muy rápidamente con el tiempo de reacción, llegando a obtener valores máximos para tiempos de reacción muy cortos, del orden de minutos. Este mismo comportamiento fue reportado ya por Solano y Juan (1995) para arcillas de diferente composición al caolín estudiado aquí. Este hecho facilita el ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  al permitir detener la reacción en los valores de conversión de aluminio deseados en función de los parámetros de reacción escogidos.

**Razón molar  $r_H$ .** Se realizaron experiencias en el intervalo 0,75 – 18. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 5.5.17 a 5.5.19. El valor máximo de conversión para el aluminio se halla en el intervalo de razón molar  $r_H$  3 – 6, intervalo dentro del cual se alcanzan razones  $R_{\text{caolín}}$  superiores a 2,5 pero sin alcanzar nunca el valor de 3,0. Para razones inferiores la conversión es inferior como consecuencia de la escasez de reactivo, mientras que para razones superiores la conversión de aluminio decrece como consecuencia de problemas de difusión tanto en la capa de productos como en la propia capa de reactivos. El comportamiento para el titanio es similar aunque el descenso de la conversión de titanio para razones molares  $r_H$  superiores a 6 es menos acusado que en el caso del aluminio. El hierro muestra un comportamiento muy similar al del aluminio.

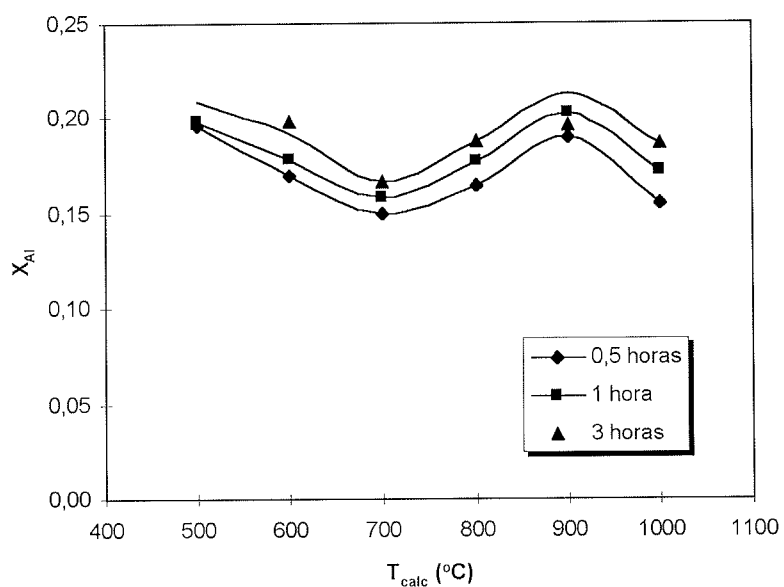
**Temperatura de calcinación.** Como se ha visto en el apartado 5.2, la calcinación previa del caolín conduce a un material amorfo de reactividad muy superior a la del caolín sin calcinar en el caso del ácido clorhídrico. A fin de estudiar el efecto de la calcinación en la reacción con  $\text{NaHSO}_4$  se calcinó el caolín con anterioridad a la reacción a diferentes temperaturas en el rango 500 – 1000 °C. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 5.5.20 a 5.5.22. Como puede apreciarse, el efecto de la temperatura de calcinación (sin ningún reactivo previa a la mezcla con hidrógenosulfato de sodio) es de poca relevancia en lo que se refiere a la conversión de aluminio, titanio y hierro (al contrario de lo que sucedía en la reacción con  $\text{HCl}$ ). Los valores obtenidos oscilan poco con la temperatura de calcinación dándose únicamente un mínimo a  $T_{\text{calc}} = 900\text{ °C}$  que no supone un comportamiento de interés. El hecho de que exista poca relación entre la temperatura de calcinación y la conversión de las tres especies puede deberse al hecho de que el hidrógenosulfato de sodio es capaz por sí sólo de reaccionar con el aluminio con independencia de la coordinación que éste muestre hecho por el cual la calcinación no aporta ningún beneficio. Por tanto puede decirse

que una calcinación previa del caolín no parece necesaria (a menos que se esté trabajando con un caolín cuyo contenido en materia orgánica sea elevado, en cuyo caso la calcinación iría más bien dirigida a eliminar dicha materia orgánica, sin afectar demasiado a la conversión).

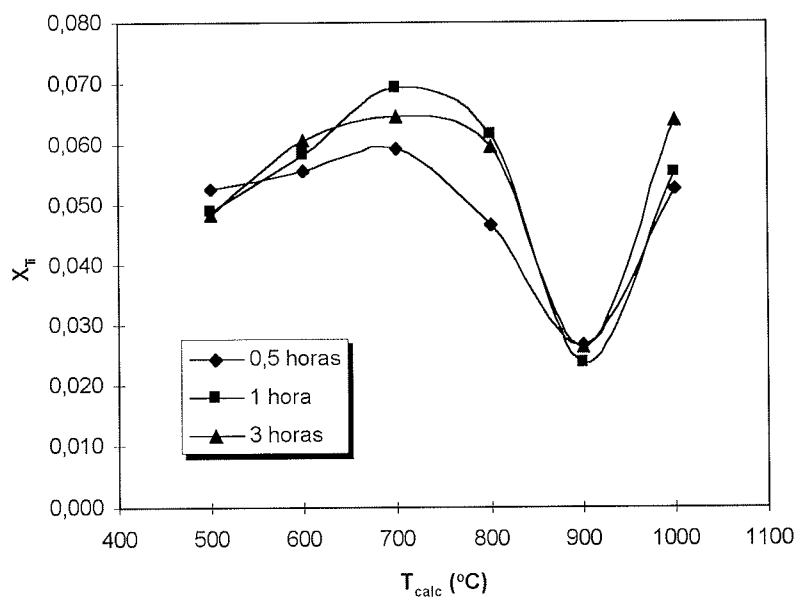
**Tiempo de calcinación.** Se ensayaron tiempos de calcinación de 1, 3 y 5 horas para una única temperatura de calcinación (800 °C). Los resultados se muestran en las figuras 5.5.23 a 5.5.25. De igual manera que en la reacción con HCl, el tiempo de calcinación tiene una influencia escasa en la conversión de aluminio, titanio y hierro. Esto tiene una explicación simple en este caso, al no haber tampoco ninguna dependencia de la temperatura de calcinación.

**Atmósfera presente en el medio de reacción.** Con el fin de estudiar el efecto de la atmósfera de reacción se llevaron a cabo experiencias en las que los crisoles fueron tapados mediante una cubierta del mismo material. De esta forma no se logró evitar la fuga de los gases de reacción, pero se logró una atmósfera mucho más pobre en oxígeno que podría ser más parecida a la que se hallaría en un horno industrial donde la operación en recipiente cerrado a presión supone un gran inconveniente de diseño, operación, mantenimiento y seguridad. El efecto del empleo de tapa en los crisoles fue nulo en la mayoría de las ocasiones, apreciándose diferencias leves solamente en temperaturas de reacción elevadas y valores de  $r_H$  superiores a 6, donde podría pensarse en una pérdida de hidrógenosulfato si no se emplea tapa. No obstante, este rango de operación se halla fuera del óptimo por lo cual cabe concluir que el empobrecimiento en oxígeno de la atmósfera de reacción de un horno industrial no supondría perjuicio en la reacción.

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Figura 5.5.20.-** Efecto de la temperatura de calcinación sobre  $X_{Al}$ . ( $r_H = 3$ ,  $t_{calc} = 1h$ , crisoles abiertos)



**Figura 5.5.21.-** Efecto de la temperatura de calcinación sobre  $X_{Ti}$ . ( $r_H = 3$ ,  $t_{calc} = 1h$ , crisoles abiertos)

REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

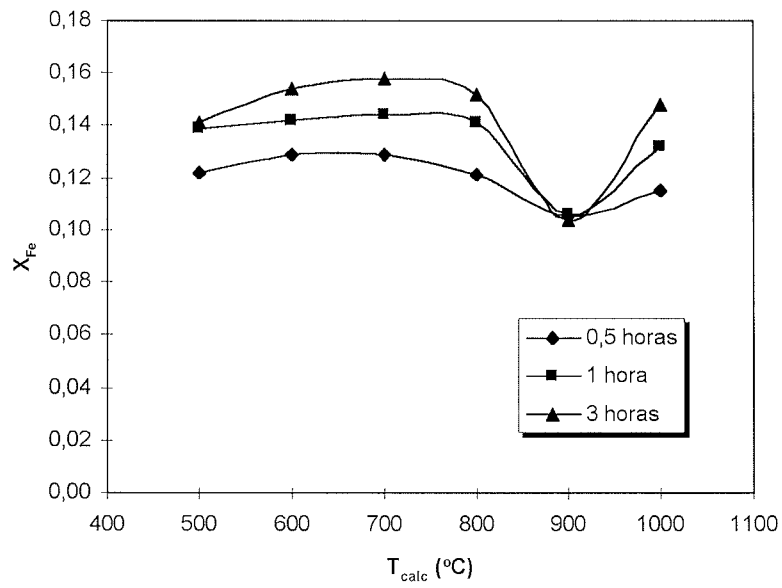


Figura 5.5.22.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre  $X_{Fe}$ . ( $r_H = 3$ ,  $t_{calc} = 1h$ , crisoles abiertos)

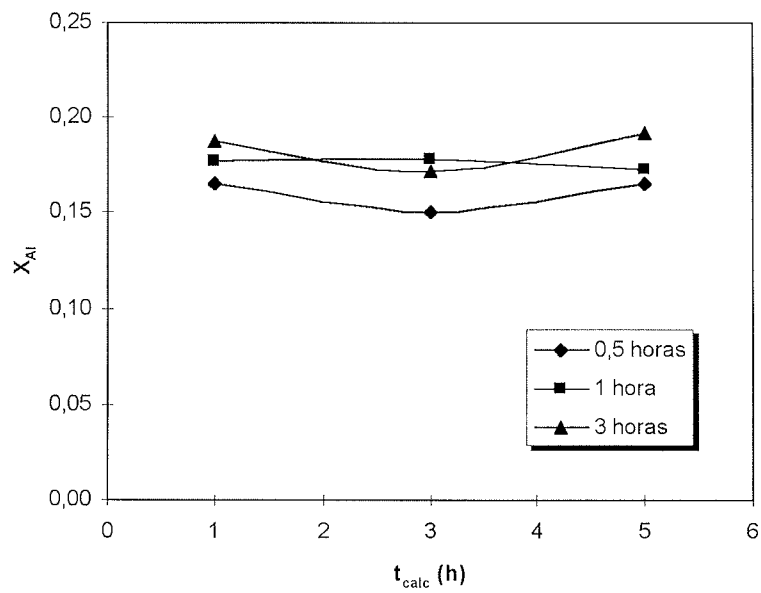
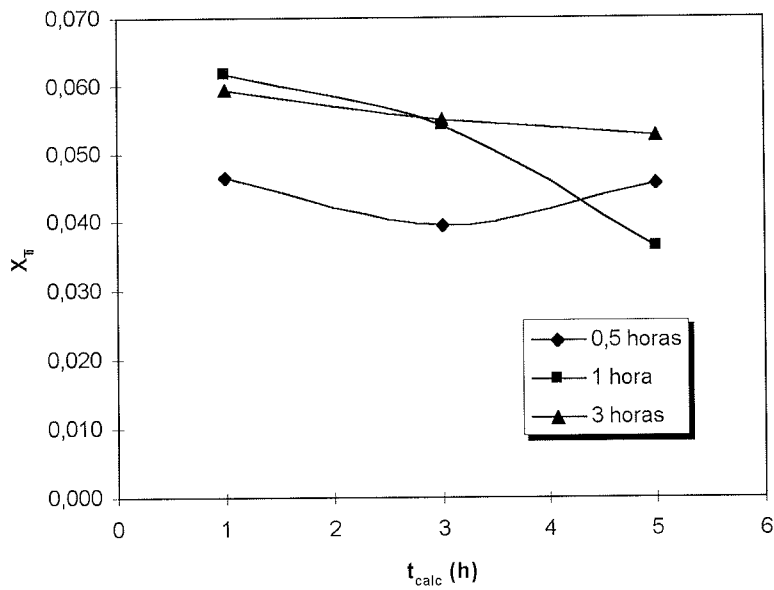
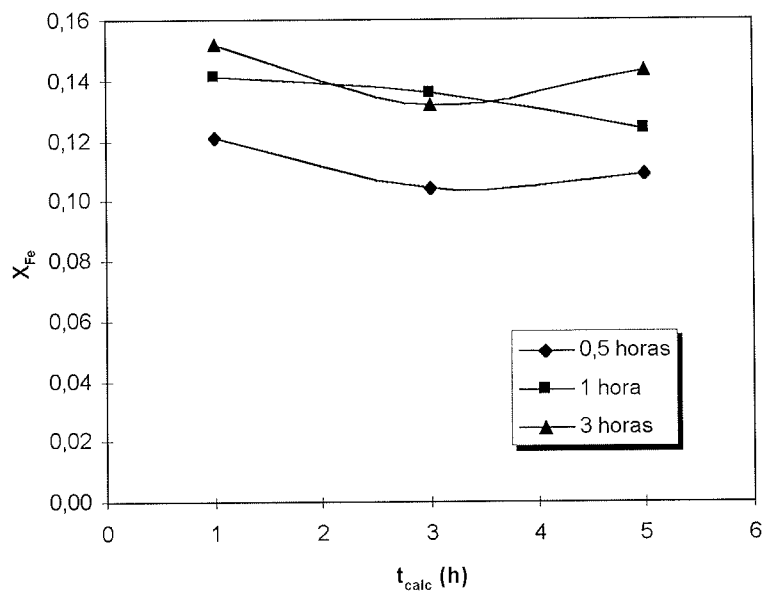


Figura 5.5.23.- Efecto del tiempo de calcinación sobre  $X_{Al}$ . ( $r_H = 3$ ,  $T_{calc} = 800$  °C, crisoles abiertos)

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Figura 5.5.24.-** Efecto del tiempo de calcinación sobre  $X_{Ti}$ . ( $r_H = 3$ ,  $T_{calc} = 800$  °C, crisoles abiertos)



**Figura 5.5.25.-** Efecto del tiempo de calcinación sobre  $X_{Fe}$ . ( $r_H = 3$ ,  $T_{calc} = 800$  °C, crisoles abiertos)

REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

**Condiciones de operación escogidas en función de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  final obtenida.** Las condiciones de trabajo preferidas fueron aquellas que condujeron a un caolín con una razón molar  $R_{\text{caolín}}$  entre 2,5 y 3,5 de acuerdo con el criterio general razonado ya en el apartado 5.3.

**Tabla 5.5.8.-** Condiciones de operación seleccionadas en función de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$

$T_r$ (°C)	$T_{\text{calc}}$ (°C)	$t_{\text{calc}}$ (h)	$r_H$	$R_{\text{caolín}}$ para $t_r$ (min.)		
				2	15	60
500	0	0	1,5	2,18	2,53	2,58
600	0	0	1,5	2,27	2,61	2,62
400	0	0	3	2,17	2,44	2,64
500	0	0	3	2,18	2,63	2,71
600	0	0	3	2,22	2,68	2,69
700	0	0	3	2,85	2,84	2,73
800	0	0	3	2,70	2,52	2,37
400	0	0	6	2,16	2,58	2,65
500	0	0	6	2,18	2,64	2,60
600	0	0	6	2,21	2,65	2,71

**Tabla 5.5.9.-** Condiciones de operación óptimas en el ajuste de  $R_{\text{caolín}}$  con  $\text{NaHSO}_4$

VARIABLE	UNIDADES	VALOR OPTIMO O INTERVALO
$T_r$	°C	400 – 700
$t_r$	min.	-
$r_H$	-	3 – 6
$T_{\text{calc}}$	°C	0
$t_{\text{calc}}$	h	0
Tapa	-	No

### 5.5.5.- Propiedades físicas de los productos de reacción

En este apartado se presentan resultados relativos a la evolución de la superficie específica del caolín una vez ha reaccionado con  $\text{NaHSO}_4$ . No se han hallado trabajos que describan la evolución de la superficie específica de un caolín que ha reaccionado con hidrógenosulfato de sodio. De la misma forma que en la reacción con  $\text{HCl}$  la superficie específica aumentó como consecuencia de la extracción de aluminio, en la reacción con hidrógenosulfato de sodio se da también un aumento de la misma. Los análisis llevados a cabo sobre muestras de caolín lavado al que se le ha eliminado todas las sales solubles producto de la reacción muestran un aumento sensible de la superficie específica conforme aumenta el tiempo de reacción, alcanzando valores superiores a  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  para temperaturas de reacción de  $300$  y  $400$  °C. Para  $500$  °C se observa un fuerte aumento hasta 30 minutos seguido de un brusco descenso. Para  $600$  °C, ya sólo se da un leve aumento y luego una estabilización del valor de la superficie específica en valores muy próximos a los del caolín sin reaccionar (figura 5.5.26).

Los valores de superficie específica logrados son inferiores a los que se consiguen en la reacción con  $\text{HCl}$ , donde se pueden alcanzar sobradamente los  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  en tiempos de reacción del mismo orden que el hidrógenosulfato de sodio.

El valor máximo de superficie específica se obtiene a  $400$  °C, tal y como se aprecia en la figura 5.5.27. Respecto de la evolución en relación a la razón molar  $r_{\text{H}}$ , se aprecia un aumento de la superficie específica conforme aumenta  $r_{\text{H}}$ , independientemente de la temperatura de reacción (figuras 5.5.28 y 5.5.29). Se ha hallado que la dependencia entre superficie específica  $S_{\text{BET}}$  y razón molar  $r_{\text{H}}$  se ajusta bien a un polinomio de segundo grado, obteniendo la expresión:

$$S_{\text{BET}} = -2,47r_{\text{H}}^2 + 37,51r_{\text{H}} + 8,33 \quad (5.5.1)$$

El coeficiente de correlación hallado es  $r^2 = 0,999$ .

Las figuras 5.5.30 y 5.5.31 muestran la dependencia entre la superficie específica y la conversión de aluminio y hierro, respectivamente. Como sucedió en la reacción con  $\text{HCl}$ , no se da una relación clara pudiendo observarse únicamente tendencias. Las líneas muestran que es precisa una conversión mayor para aumentar la superficie específica, y la poca correlación puede ser debida al tipo de nuevas superficies que se generan durante la reacción. Estas podrían bien



REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

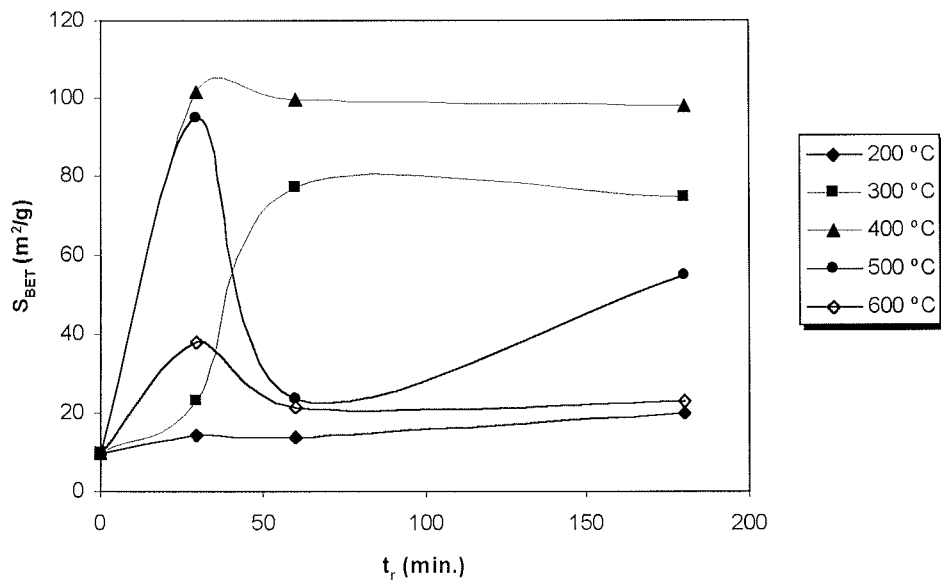


Figura 5.5.26.- Efecto del tiempo de reacción sobre la superficie específica  $S_{BET}$  ( $r_H = 3$ , crisoles abiertos)

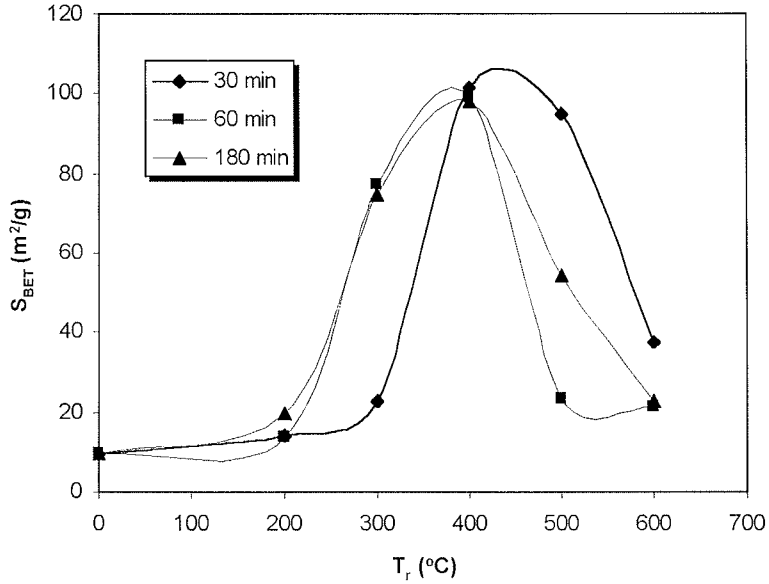
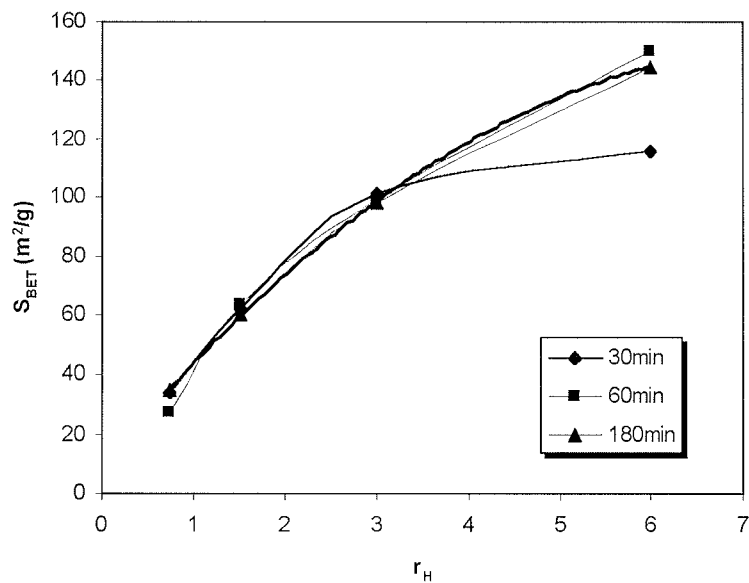
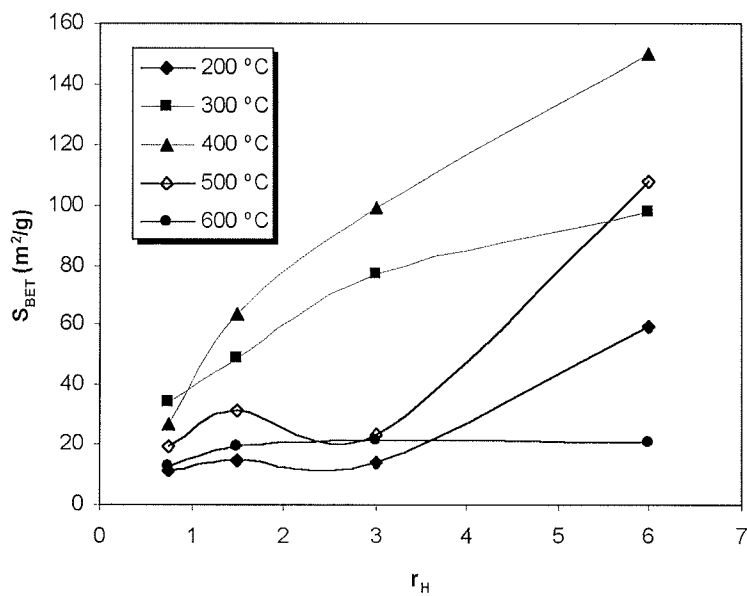


Figura 5.5.27.-  $S_{BET}$  frente a  $T_r$  para diferentes tiempos de reacción ( $r_H = 3$ , crisoles abiertos)

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Figura 5.5.28.-** Efecto de la razón molar  $r_H$  sobre la superficie específica  $S_{BET}$  ( $T_r = 400\text{ }^\circ\text{C}$ , crisoles abiertos)



**Figura 5.5.29.-**  $S_{BET}$  frente a  $r_H$  para diferentes temperaturas de reacción ( $t_r = 60\text{ min}$ , crisoles abiertos)

corresponder a poros y no a superficies abiertas del tipo rendija, donde se debería apreciar una mayor interrelación entre superficie específica y conversión. De la misma manera que en la reacción con HCl, se puede aquí considerar la evolución de la superficie específica respecto de la extracción conjunta de aluminio y hierro,  $X_{M3+}$

#### 5.5.6.- Imágenes de microscopía electrónica

Las imágenes de microscopía SEM muestran partículas de caolinita y mica junto a productos de reacción. Mientras que las partículas de mica no suelen mostrar presencia de S en el análisis EDS, las partículas de caolinita sí que lo presentan. Esto significa que son las partículas de caolinita las que reaccionan mayoritariamente con el hidrógenosulfato de sodio. La distribución de Al y S es irregular a lo largo de la superficie de la partícula de caolinita, observándose una proporción mayor en los extremos que en el centro de la partícula. Ello implica que (i) la reacción tiene lugar en los extremos de la partícula y se dirige radialmente hacia el interior y (ii) los productos de reacción tienen tendencia a migrar hacia los extremos de la partícula, motivo por el cual se les encuentra mayoritariamente en esta región. En algunas ocasiones se aprecian zonas de la partícula de caolinita que presentan únicamente Si y Al, es decir, que se hallan desprovistas de productos de reacción.

Las agrupaciones de partículas muestran mayoritariamente la presencia de Al y S lo cual es indicador de que las láminas que se aprecian en las imágenes no corresponden a partículas de caolinita, sino a productos de reacción.

Las partículas que han reaccionado con hidrógenosulfato de sodio se presentan agrupadas y unidas por los productos de reacción. Puede apreciarse la existencia de una estructura de poros formada por las aberturas dejadas entre partículas. Esta estructura no es, no obstante, la responsable de la porosidad de las partículas de caolinita, las cuales tienen su propia estructura de poros que no es visible al microscopio electrónico.

En ocasiones puede apreciarse también la existencia de zonas lisas que han sido probablemente atravesadas por gases durante el curso de la reacción (figura 5.5.35). Pueden apreciarse también las formaciones de sulfato de aluminio.

RESULTADOS Y DISCUSION

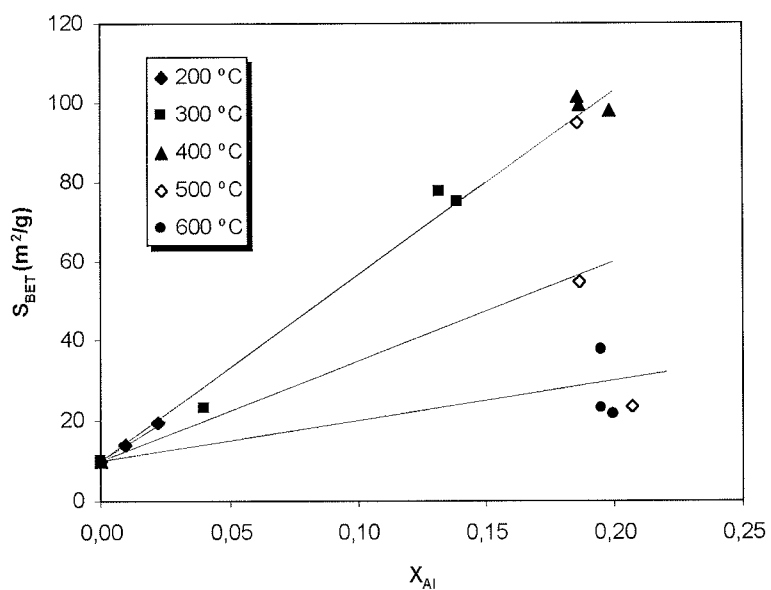


Figura 5.5.30.-  $S_{BET}$  frente a  $X_{Al}$  para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 3$ , crisoles abiertos)

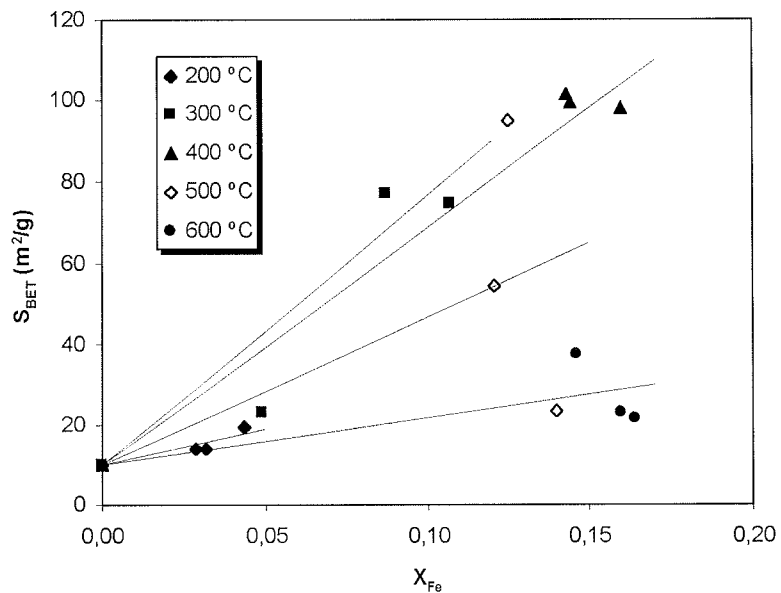
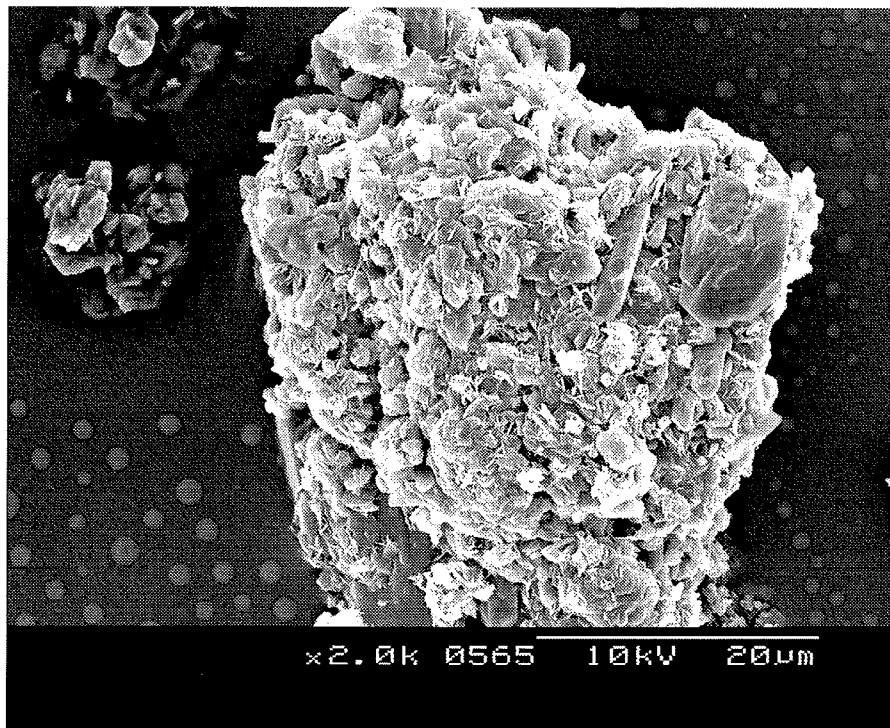
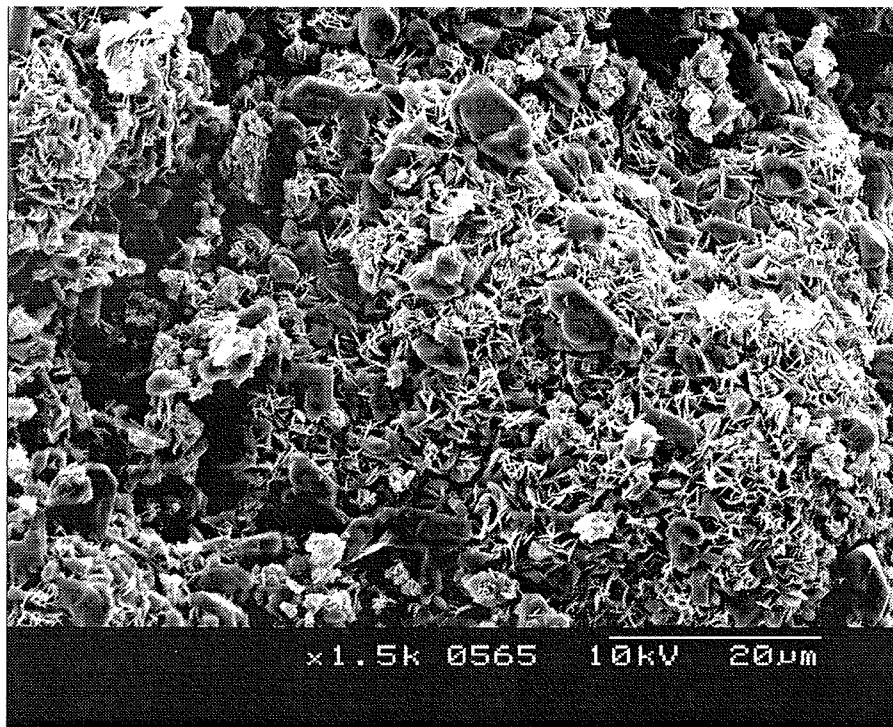


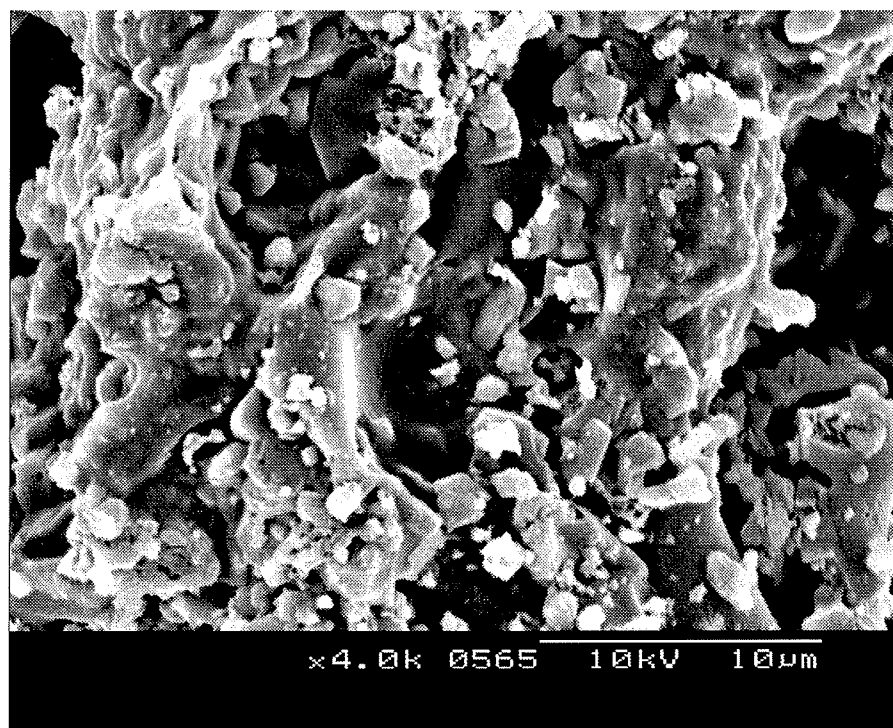
Figura 5.5.31.-  $S_{BET}$  frente a  $X_{Fe}$  para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 3$ , crisoles abiertos)



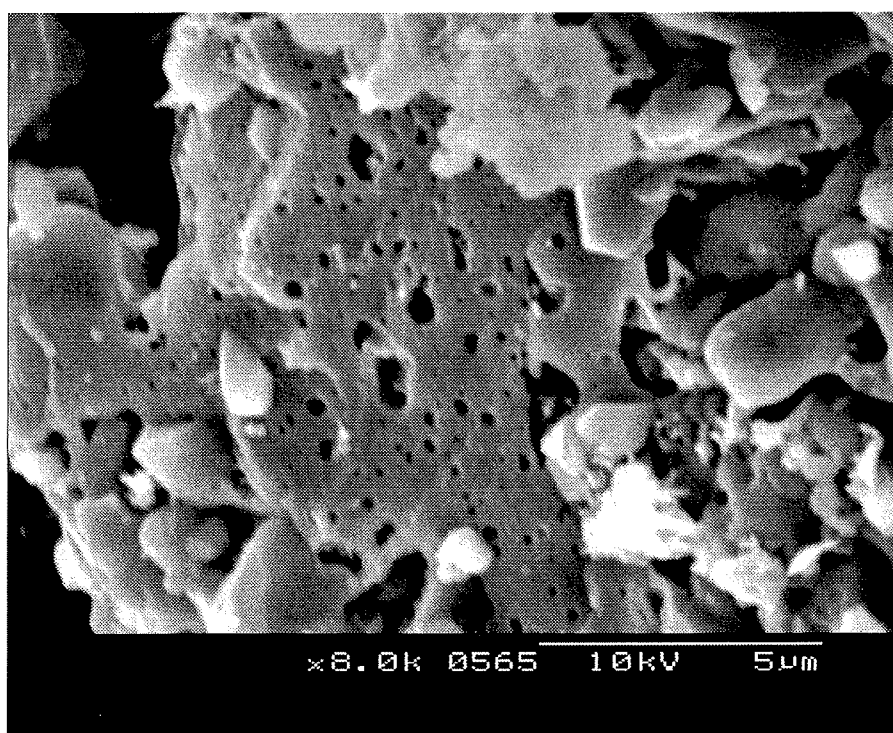
**Figura 5.5.32.-** Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con  $\text{NaHSO}_4$  ( $T_r=400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_r=30\text{ min.}$ ,  $r_H = 3$ , crisoles abiertos). Vista de conjunto de un aglomerado de partículas.



**Figura 5.5.33.-** Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con  $\text{NaHSO}_4$  ( $T_r=400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_r=30\text{ min.}$ ,  $r_H = 3$ , crisoles abiertos). Vista de la superficie de un aglomerado de partículas junto con productos de reacción.



**Figura 5.5.34.-** Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con  $\text{NaHSO}_4$  ( $T_r=1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_r=30\text{ min.}$ ,  $r_H = 3$ , crisoles abiertos). Detalle.



**Figura 5.5.35.-** Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con  $\text{NaHSO}_4$  ( $T_r=1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_r=30\text{ min.}$ ,  $r_H = 3$ , crisoles abiertos). Detalle en el que se pueden apreciar algunos orificios por los que han sido evacuados productos gaseosos de reacción.

**5.5.7.- Cinética de la reacción con NaHSO<sub>4</sub>**

No se ha descrito en la literatura ningún modelo cinético para esta reacción por lo que se aplicarán los modelos generales para reacciones sólido-fluido (ver apéndice 9.6 para una revisión de los mismos). La reacción tiene lugar entre un sólido, cuya geometría ideal es de placas planas hexagonales, y un sólido ó un fluido según las condiciones de operación.

**Extracción de aluminio.** En todos los casos puede observarse como la reacción presenta una conversión apreciable hasta después del segundo punto experimental, lo cual parece indicar que existe un período en el que juega un papel importante la transferencia de calor necesario para que funda el hidrógenosulfato de sodio. Este argumento se sostiene al observar que el tiempo necesario para empezar a obtener una conversión apreciable disminuye al aumentar la temperatura de reacción y es casi inexistente cuando se opera por encima de 700 °C. De hecho, puede observarse en las curvas conversión – tiempo como existen dos zonas diferenciadas (ver figuras 5.5.2 a 5.5.5): una zona lineal en la que la conversión aumenta rápidamente con el tiempo y otra zona asintótica en la que la conversión se va acercando a un valor fijo que varía según las condiciones de operación. Las imágenes de microscopía muestran partículas recubiertas por productos de reacción lo cual parece indicar que, en la segunda zona, podría tener lugar una limitación en la velocidad por parte de la capa de cenizas. En la primera zona, en cambio, el control de la reacción vendría dado por la difusión en la capa fluido. La velocidad es elevada al estar favorecida por las altas velocidades de flujo que genera el paso de un gas/fluido por los intersticios dejados por las partículas de caolín. Dicho flujo se genera como consecuencia de la transmisión de calor por convección.

Estas observaciones se corresponden aceptablemente con las premisas de un modelo de núcleo decreciente (MND), aunque el número de puntos que es posible obtener en la zona lineal utilizando el dispositivo experimental de que se disponía es bastante limitado y, en ocasiones, escaso como para poder ajustar el modelo. Por ello se ha procedido a ajustar en el tramo lineal un modelo de orden cero como el descrito por la expresión:

$$X_{Al} = kt \quad (5.5.2)$$

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Tabla 5.5.10.-** Modelo cinético de orden cero para el aluminio

$T_r$ (°C)	$T_{calc}$ (°C)	$t_{calc}$ (h)	$r_H$	$t_r$ (min.)	$k$ (s <sup>-1</sup> )	$r^2$
400	0	0	3	10	2,17E-04 ± 3,82E-05	0,971
500	0	0	3	5	9,28E-04 ± 3,50E-05	0,999
600*	0	0	3	3,30	1,75E-03	1,000
700*	0	0	3	2	2,94E-03	1,000
800	0	0	3	5	6,76E-04 ± 2,61E-04	0,907
400	0	0	6	15	2,16E-04 ± 7,40E-05	0,973
500	0	0	6	5	7,38E-04 ± 6,54E-04	0,981
600*	0	0	6	3,30	1,64E-03	1,000
500*	0	0	1,5	3,30	9,77E-04	1,000
600	0	0	1,5	5	5,28E-04 ± 1,20E-05	0,999

\* Los valores correspondientes a series marcadas con asterisco han sido estimados a partir de dos puntos únicamente

donde  $X_{Al}$  es la conversión de aluminio,  $k$  es la constante cinética de orden cero (s<sup>-1</sup>) y  $t$  es el tiempo de reacción (s). La tabla 5.5.10 muestra los resultados obtenidos a partir del ajuste matemático de la expresión cinética de orden cero. Los coeficientes de correlación obtenidos, allí donde se dispuso de suficientes puntos, son razonablemente aceptables y el intervalo de confianza es, asimismo, aceptable para un valor de  $\alpha = 0,90$ .

**Extracción de hierro.** La forma de las curvas conversión – tiempo es muy semejante a la obtenida para el aluminio, por lo que cabe extraer las mismas conclusiones. Por ello se ajustó también un modelo cinético de orden cero como el descrito por la expresión:

$$X_{Fe} = kt \quad (5.5.3)$$

donde  $X_{Fe}$  es la conversión de hierro,  $k$  es la constante cinética de orden cero (s<sup>-1</sup>) y  $t$  es el tiempo de reacción (s). La tabla 5.5.11 muestra los resultados obtenidos a partir del ajuste matemático de la expresión cinética de orden cero. Los coeficientes de correlación obtenidos, allí donde se dispuso de suficientes puntos, son razonablemente aceptables y el intervalo de confianza es, asimismo, aceptable para un valor de  $\alpha = 0,90$ . Puede apreciarse que los resultados obtenidos son mejores que los obtenidos para el aluminio como consecuencia de que la extracción de hierro sucede a una



## REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

**Tabla 5.5.11.-** Modelo cinético de orden cero para el hierro

$T_r$ (°C)	$T_{calc}$ (°C)	$t_{calc}$ (h)	$r_H$	$t_r$ (min.)	$k$ (s <sup>-1</sup> )	$r^2$
400	0	0	3	10	1,73E-04 ± 3,36E-05	0,950
500	0	0	3	5	3,81E-04 ± 4,99E-05	0,976
600	0	0	3	5	4,99E-04 ± 6,28E-05	0,976
700	0	0	3	2	9,99E-04 ± 3,33E-04	0,947
800*	0	0	3	2	8,74E-04	1,000
400	0	0	6	15	1,41E-04 ± 1,21E-05	0,984
500	0	0	6	10	2,80E-04 ± 3,32E-05	0,971
600	0	0	6	5	5,40E-04 ± 1,15E-04	0,941
500	0	0	1,5	3,30	3,57E-04 ± 3,71E-05	0,994
600*	0	0	1,5	2	5,21E-04	1,000

\* Los valores correspondientes a series marcadas con asterisco han sido estimados a partir de dos puntos únicamente

velocidad inferior y el tramo lineal es, como consecuencia, mayor abarcando un mayor número de puntos.

El hecho de que las pendientes obtenidas para las diferentes razones  $r$  sean semejantes está en consonancia con la proposición de un modelo de orden cero, en el que la velocidad de reacción no depende de la cantidad de reactivos presente.

**Extracción de titanio.** Los resultados obtenidos son muy desiguales por lo que resulta difícil predecir el modelo cinético al que se ajusta la reacción.

### Dependencia de la constante cinética con la temperatura de reacción

Una vez escogido el modelo cinético para la reacción del caolín con NaHSO<sub>4</sub> se estudió la variación de la constante cinética  $K$  con la temperatura de reacción para el aluminio en aquellas reacciones que condujeron a razones molares  $R_{caolín}$  en el rango seleccionado. Se estudió el modelo propuesto por Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.4)$$

## RESULTADOS Y DISCUSION

donde  $A$  es el factor de frecuencia de Arrhenius,  $E_a$  es la energía de activación en kJ/mol,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura de reacción en K.

**Tabla 5.5.12.-** Valores de  $E_a$  para la reacción de  $\text{NaHSO}_4$  con caolín en las condiciones de operación seleccionadas

$T_r$ (°C)	$r_H$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
400 - 700	3	46,9	0,977
400 - 600	6	49,7	0,998

Del mismo modo que sucede en la reacción con HCl, los valores de  $E_a$  son relativamente bajos, lo cual implicaría un aumento relativamente pequeño de la velocidad de reacción con la temperatura de reacción (Levenspiel, 1981). Por otro lado, los valores bajos de energía de activación, en el orden de magnitud en el que se encuentran los resultados obtenidos, han sido habitualmente atribuidos a reacciones catalíticas o bien a reacciones en las que intervienen poros en los que se da una fuerte resistencia a la difusión (Levenspiel, 1981 y 1986). La conclusión es, de nuevo, que la reacción química no es la etapa limitante del proceso, sino más bien los procesos físicos, como por ejemplo la difusión. Esto concuerda con la geometría de las partículas, así como con la disposición del aluminio dentro de las mismas.

La constante cinética  $K$  aumenta de valor al aumentar el valor de  $T_r$  volviendo a disminuir para valores superiores o iguales a 800 °C.

### 5.5.8.- Mecanismos de reacción

En este apartado se discuten las diferentes reacciones observadas y se propone un mecanismo para la reacción entre el  $\text{NaHSO}_4$  y el caolín. Las técnicas utilizadas han sido la difracción de rayos X y el análisis termogravimétrico. Para estudiar los intermedios de reacción con estructura cristalina se llevaron a cabo experiencias en la cámara de altas temperaturas, obteniendo espectros XRD durante la reacción. Los productos finales de la reacción se estudiaron tanto en la cámara de altas temperaturas como en los productos obtenidos en la mufla.

REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

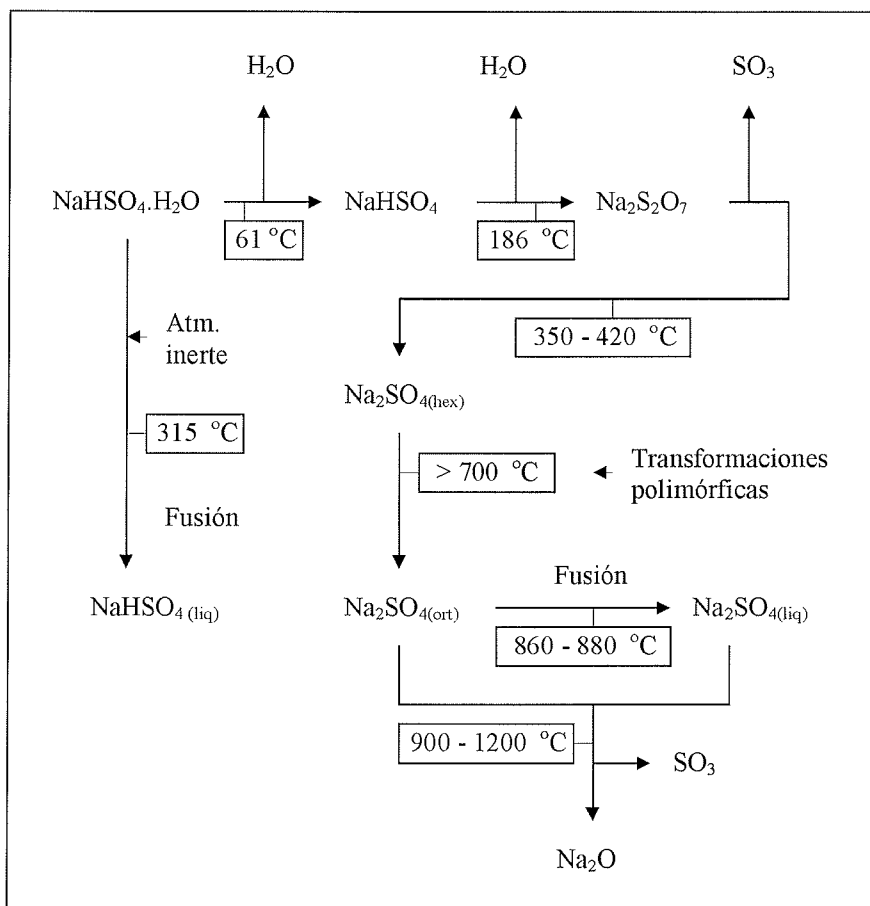
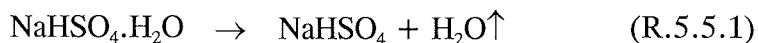


Figura 5.5.36.- Descomposición térmica del hidrógenosulfato de sodio

Descomposición térmica del NaHSO<sub>4</sub>

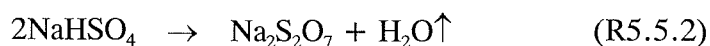
Se estudió la descomposición térmica de una muestra de NaHSO<sub>4</sub> observándose los siguientes cambios, que se hallan esquematizados también en la figura 5.5.36:

1.- A temperatura algo inferior a 100 °C se aprecia visualmente humedecimiento de la muestra, la cual presenta una transformación en el espectro XRD debida a la deshidratación del NaHSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (Ullmann, 1993):



El espectro DSC muestra un pico exotérmico a 61 °C (figura 5.5.39) que se corresponde con la pérdida de agua hallada.

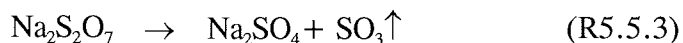
2.- A 200 °C y tiempo de reacción de 15 minutos aparece Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en el espectro XRD, desapareciendo los picos correspondientes al NaHSO<sub>4</sub>:



## RESULTADOS Y DISCUSION

Esto se corresponde con el pico DSC a 186 °C.

3.- Entre 300 y 400 °C el espectro XRD muestra la descomposición del  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (Ullmann, 1993):



4.- Por encima de 400 °C el espectro XRD ya sólo muestra la presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hex, el cual sufre diversas transformaciones polimórficas en torno a los 700 °C y funde en el intervalo 860 - 880 °C o descompone para dar lugar a óxidos de sodio y azufre en el intervalo 900 - 1200 °C (Kirk-Othmer, 1991). El espectro DSC muestra un pico exotérmico de intensidad muy débil en la región 350 – 420 °C que se corresponde con esta transición.

### Reacción de caolín con $\text{NaHSO}_4$

Se presenta a continuación los datos más relevantes correspondientes a la evolución de materias primas, intermedios y productos de reacción.

**Caolinita, mica y cuarzo.** La reacción de  $\text{NaHSO}_4$  con el caolín afecta de manera diferente a caolinita, mica y cuarzo. El componente que reacciona con más facilidad es la caolinita, observándose este hecho por una disminución sensible de la intensidad de todos sus picos característicos con el tiempo y la temperatura de reacción, que puede seguirse de un modo simple a través del pico en  $2\theta = 12,3$ . Esto hace pensar que es este componente el que participa mayoritariamente en la cantidad total de aluminio extraído. Sin embargo, este hecho debe constatarse por otras observaciones (intermedios y productos de reacción) cuando se trabaja a temperaturas superiores a 500 °C, ya que por encima de dicha temperatura los picos correspondientes a la caolinita sufren una pérdida de intensidad debida a la deshidroxilación y formación de metacaolinita sin estructura cristalina. Parece que la presencia de otras sales hace que la caolinita pierda más tardíamente su estructura cristalina, manifestándose picos hasta 800 °C y 15 minutos de reacción, cuando en la calcinación de la caolinita sola este hecho no se observaba. La mica muestra una reactividad inferior, hecho que se induce a partir de sus picos característicos, los cuales muestran una disminución de intensidad apreciable en condiciones de reacción muy severas: temperaturas superiores a 800 °C (sólo se estudió para  $r_H = 3$ ). Esta disminución se observa a temperaturas 100 °C superiores cuando se calcina el caolín sólo, lo cual permite decir que la mica participa, aunque en un bajo porcentaje, en la cantidad total de aluminio extraído. El cuarzo

## REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

permanece prácticamente invariable en todas las condiciones de reacción estudiadas. No se observan diferencias apreciables para caolinita y mica cuando se trabaja con crisoles abiertos o cerrados: únicamente se observan diferencias poco sensibles a tiempos de reacción largos. La intensidad del pico a  $2\theta=12,3$  de la caolinita es algo inferior cuando se utilizó tapa que cuando no se utilizó. La tapa tiene como misión intentar mantener en cierta medida el agua e hidrógenosulfato presentes en los reactivos. Respecto del efecto de la calcinación previa del caolín, se aprecia un único efecto: el de disminuir los picos del espectro XRD de la mica más rápidamente en las muestras calcinadas previamente que en aquellas no calcinadas. Esto podría implicar que la calcinación previa del caolín hace que el aluminio presente en la mica sea más fácilmente extraíble, pero este hecho no se puede confirmar en este trabajo dado el bajo contenido en mica que se presenta en el caolín.

**NaHSO<sub>4</sub>.** Para 200 °C se observa presencia de sal monohidratada en todas las razones  $r_H$ . A esta temperatura la sal no llega a reaccionar completamente. A 300 °C la sal monohidratada ha desaparecido antes de 1 hora para valores de  $r_H = 1,5$  y  $3,0$ ; antes de 30 minutos para las razones  $r_H = 3$  y  $6$  pero persiste para todos los tiempos en razones superiores. Lo mismo puede decirse de la sal deshidratada. Esto implica que una vez deshidratada, la sal reacciona inmediatamente con el caolín. El reactivo tiene la forma de sal monohidratada, por lo cual se da en principio una deshidratación del mismo. El hecho de trabajar con crisoles cerrados no impide la desaparición del reactivo, el cual no se observa ya a 15 minutos de reacción, ni siquiera en su forma deshidratada.

**Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.** El disulfato de sodio proviene de la descomposición térmica del hidrógenosulfato de sodio. Se observa esta reacción entre 300 y 400 °C y para razones  $r_H$  entre 1,5 y 6 (para valores inferiores no aparece posiblemente porque el defecto de reactivo hace que este intermedio desaparezca enseguida). Para razones superiores a  $r_H=6$  existe remanente de intermedio para todas las temperaturas y tiempos de reacción. Trabajar con crisoles cerrados hace que los picos de disulfato se observen durante menos tiempo (el intermedio se consume antes con crisoles cerrados).

**Na<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.** Este intermedio se obtiene a partir del disulfato de sodio. En la mayor parte de las condiciones de trabajo no se observa más que por encima de 400 °C. Para razones bajas ( $r_H=0,75$  y  $1,5$ ) el compuesto aparece hasta los primeros 15 minutos a 400 °C. A razones mayores, el intervalo de temperatura y tiempo de reacción en el que

## RESULTADOS Y DISCUSION

aparece es mayor. Trabajar con crisoles cerrados ayuda a que se consuma más rápido este intermedio. Cuando el caolín no está calcinado previamente se observa su aparición a los 15 minutos para  $T_r=400\text{ }^\circ\text{C}$  y  $r_H=3$ . Cuando el caolín ha sido calcinado previamente el pico correspondiente a este intermedio ya no es tan importante. A los 15 minutos de reacción su intensidad aumenta con la temperatura de calcinación mientras que el pico del producto mayoritario disminuye. Esto significa que ha reaccionado una menor cantidad de reactivo y, por lo tanto, se ha formado una mayor cantidad de intermedio. Cuanto mayor es el tiempo de calcinación menos intensos son los picos correspondientes al intermedio.

**$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$** . Este compuesto se observa en un amplio rango de temperaturas de reacción, desde 200 hasta 600  $^\circ\text{C}$ , dependiendo de las condiciones de operación. En la mayoría de ellas aparece desde el principio de la reacción y su intensidad disminuye suavemente conforme avanza el tiempo y la temperatura de reacción. El valor de  $x$  puede ser 6 ó 12 (ambos productos se observan en los espectros de difracción).

**$\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$** . El sulfato doble de aluminio y sodio es el producto que se observa en un mayor rango de condiciones de trabajo. Se halla en todas las temperaturas de reacción estudiadas excepto en  $T_r = 200$  y 1000  $^\circ\text{C}$ . La intensidad de los picos de difracción de este compuesto aumenta conforme aumenta la temperatura de reacción, hecho que podría relacionarse con una mayor conversión de aluminio. Como puede verse en la figura 5.5.14 en la que se representa la conversión de aluminio frente a la temperatura de reacción, la conversión cae a temperaturas superiores a 700 – 800  $^\circ\text{C}$ . A temperaturas superiores a éstas se sigue observando un cierto grado de conversión, aunque menor, lo cual concuerda con la disminución de la intensidad de los picos correspondientes a este producto de reacción. Cuando el valor de  $r_H$  aumenta, fijadas las otras variables, se observa también una mayor intensidad de los picos de difracción correspondientes al  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ , lo cual corrobora lo dicho anteriormente. Trabajar con crisoles cerrados acelera la aparición del producto obteniéndose a una temperatura de reacción menor que cuando la reacción tiene lugar en crisoles abiertos. La calcinación previa del caolín también acentúa la aparición de este compuesto. A medida que aumenta la temperatura de calcinación disminuye la intensidad relativa de sus picos de difracción.

**$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$** . Es un producto de reacción minoritario, difícil de seguir debido a que sus picos de difracción aparecen solapados con otros picos de elevada intensidad

## REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

correspondientes al hidrógenosulfato de sodio monohidratado o del sulfato de sodio ortorrómbico.

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.** Proviene tanto de la descomposición del reactivo como de la descomposición de algunos de los productos. Son varias las formas polimórficas de este compuesto que se observan en los espectros de difracción de rayos X. El producto de descomposición térmica del hidrógenosulfato de sodio es el sulfato de sodio de estructura hexagonal, que se transforma en otros polimorfos según el tiempo y temperatura de reacción.

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Es algo difícil describir cuándo aparece este compuesto ya que se observan varias fases cristalinas del mismo y es difícil asegurar su presencia. Podría suceder también que se hallara en estado amorfo, hecho que se correspondería con la observación de una línea base un tanto curvada en el espectro XRD.

**Mullita.** Entre los productos de reacción del hidrógenosulfato de sodio con el caolín puede observarse la presencia de mullita en condiciones más suaves que las que corresponderían a su aparición como consecuencia de la calcinación del caolín sólo. Mientras que en este último caso se espera su aparición en torno a los 1050 °C, en los productos de reacción obtenidos en las experiencias realizadas la mullita se observa a temperaturas de reacción del orden de 800 °C. Esto podría explicarse como una consecuencia lógica de la aparición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual se segrega de la estructura remanente de la caolinita dejando una fase rica en SiO<sub>2</sub>. La recombinación de la fase rica en sílice con la fase rica en alúmina daría lugar a la aparición de mullita. La intensidad de los picos correspondientes a la mullita aumenta con el tiempo de reacción.

**(Na<sub>4</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (nefelina sódica).** Sólo se presentan pequeñas cantidades en condiciones extremas.

Como se desprende de lo expuesto hasta este momento acerca de los compuestos que intervienen en la reacción del hidrógenosulfato de sodio con el caolín, la reacción no transcurre según una única estequiometría como fue preconizado por Martínez-Lope et al. (1991) (apartado 2.5.1) quienes hallaron que la reacción cursaba dando lugar a tres únicos productos: una sal de sodio y aluminio, Na<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, sílice y agua (R2.8). Si bien los resultados hallados en este trabajo son plenamente coincidentes en lo que respecta a los resultados del análisis termogravimétrico, no sucede lo mismo con el análisis de los compuestos de reacción mediante XRD. En este trabajo se ha mostrado que la reacción cursa por un camino diferente

## RESULTADOS Y DISCUSION

dependiendo de las condiciones de operación y existen además reacciones de interconversión de unos productos en otros, tal y como se discute en el siguiente subapartado.

### Propuesta de un mecanismo de reacción

En base a la literatura revisada y a los resultados obtenidos, el mecanismo que se propone es el siguiente:

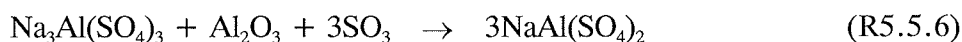
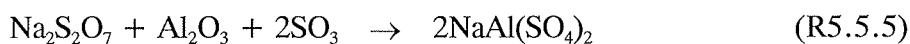
(i) A temperatura inferior a 186 °C, las transformaciones que se aprecian son las correspondientes a la pérdida de agua y posterior descomposición térmica del NaHSO<sub>4</sub> (reacciones R5.5.1 y R5.5.2).

(ii) En el intervalo 350 - 420 °C el Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> descompone liberando SO<sub>3</sub> (reacción R5.5.3). Hasta este punto, los picos correspondientes a caolinita y mica no han experimentado cambios significativos. Sin embargo, ya se observa el inicio de la presencia de Na<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> para tiempos de reacción superiores a 30 minutos, el cual se formaría según la reacción:



Esta reacción continuará durante el intervalo 400 – 600 °C. El sulfato de sodio que se forma, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, no reacciona con el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como ya se ha mostrado en experiencias de reacción entre el sulfato de sodio y el caolín (ver apartado 5.5.1). Los picos correspondientes a la caolinita empiezan a perder intensidad con el tiempo de reacción, pero no sucede lo mismo con la mica y el cuarzo, los cuales permanecen invariantes. De aquí no se puede deducir que la caolinita está reaccionando, pues la temperatura a la que nos hallamos coincide con el inicio de la deshidroxilación de la caolinita sola.

(iii) En el intervalo 500 - 600 °C se forma NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Las reacciones que han tenido lugar son probablemente las siguientes:



reacciones que explican la formación de NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, bien por formación directa a partir del disulfato de sodio y el óxido de aluminio, bien por reconversión del Na<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Hasta este punto no existe ninguna razón para descartar alguna de las dos reacciones, dejando la discusión para más adelante en este mismo apartado.



REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

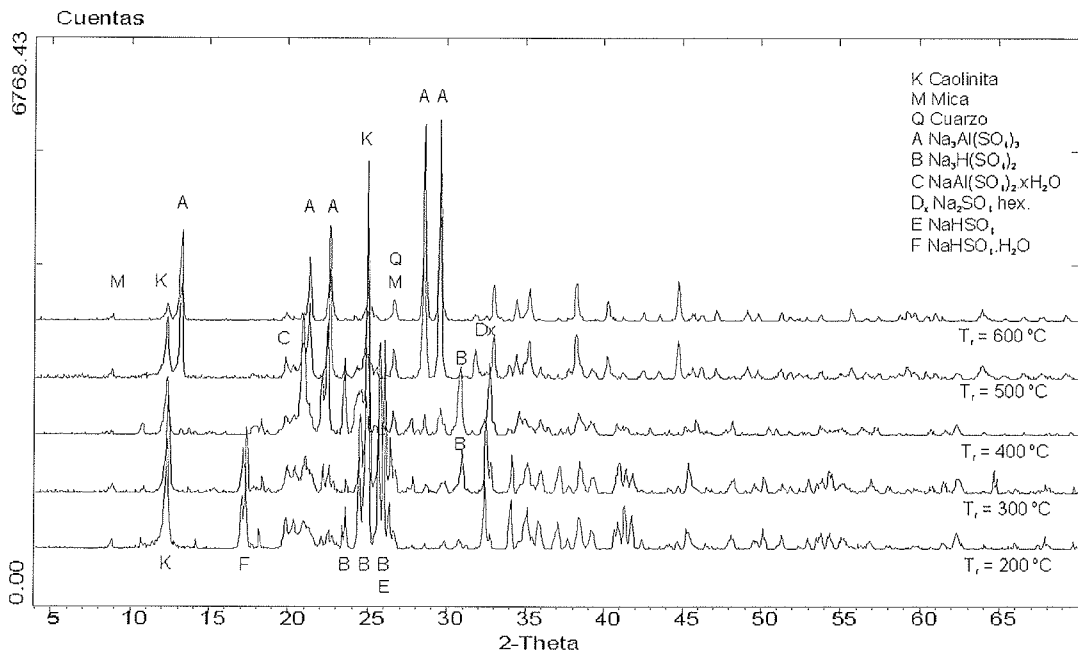


Figura 5.5.37.- Espectros XRD correspondientes a la reacción de caolín con  $\text{NaHSO}_4$  ( $t_r = 15$  min,  $r_H = 3$ , crisoles abiertos)

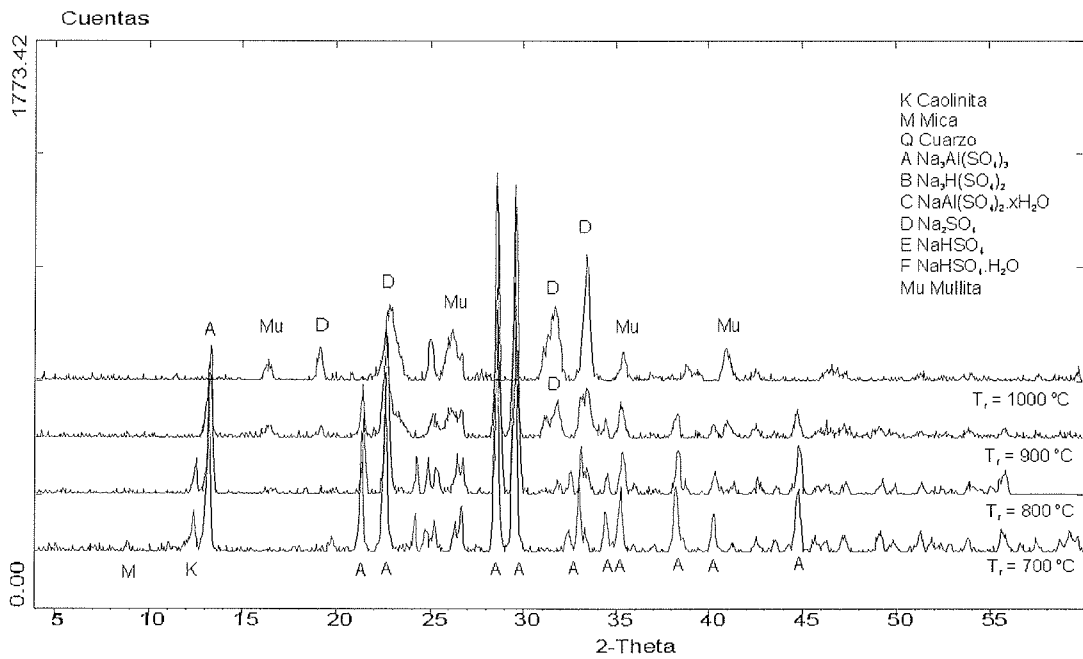
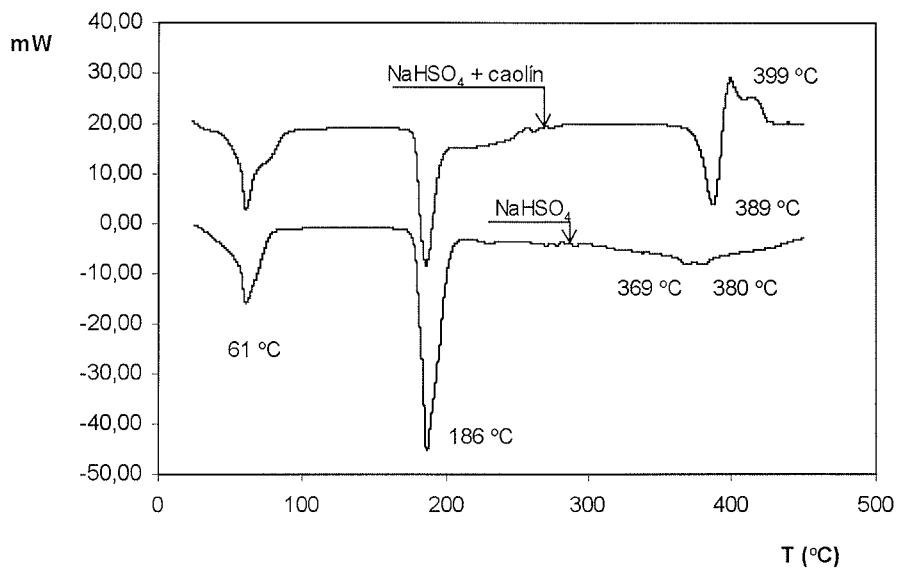
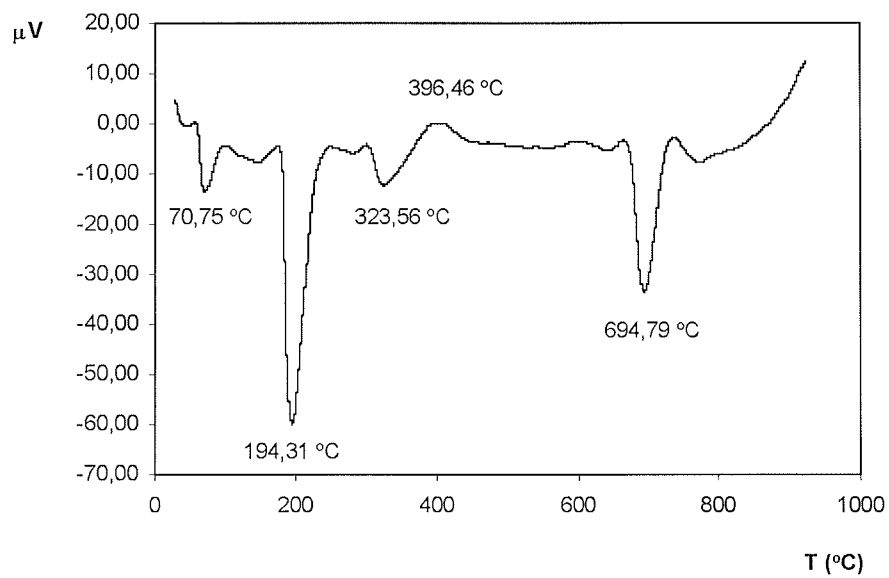


Figura 5.5.38.- Espectros XRD correspondientes a la reacción de caolín con  $\text{NaHSO}_4$  ( $t_r = 15$  min,  $r_H = 3$ , crisoles abiertos) (cont.)

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Figura 5.5.39.-** Diagramas DSC para una mezcla NaHSO<sub>4</sub>-caolín de razón  $r_H=3$  y para NaHSO<sub>4</sub> sólo



**Figura 5.5.40.-** Diagrama DTA para una mezcla caolín - NaHSO<sub>4</sub> de razón  $r_H=3$

REACCION CON HIDROGENOSULFATO DE SODIO

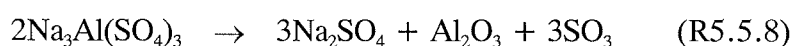
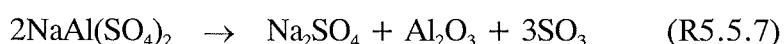
**Tabla 5.5.13.-** Picos hallados por DSC para la descomposición térmica del NaHSO<sub>4</sub> y sus reacciones químicas asociadas

PICO DSC (°C)	ENERGIA (J/g)	PERDIDA PESO TEORICA (%)	REACCION QUIMICA
61	-104,45	13,04	NaHSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O → NaHSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O↑
186	-221,85	7,50	2 NaHSO <sub>4</sub> → Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O↑
350 – 420	-	36,05	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> → Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + SO <sub>3</sub> ↑

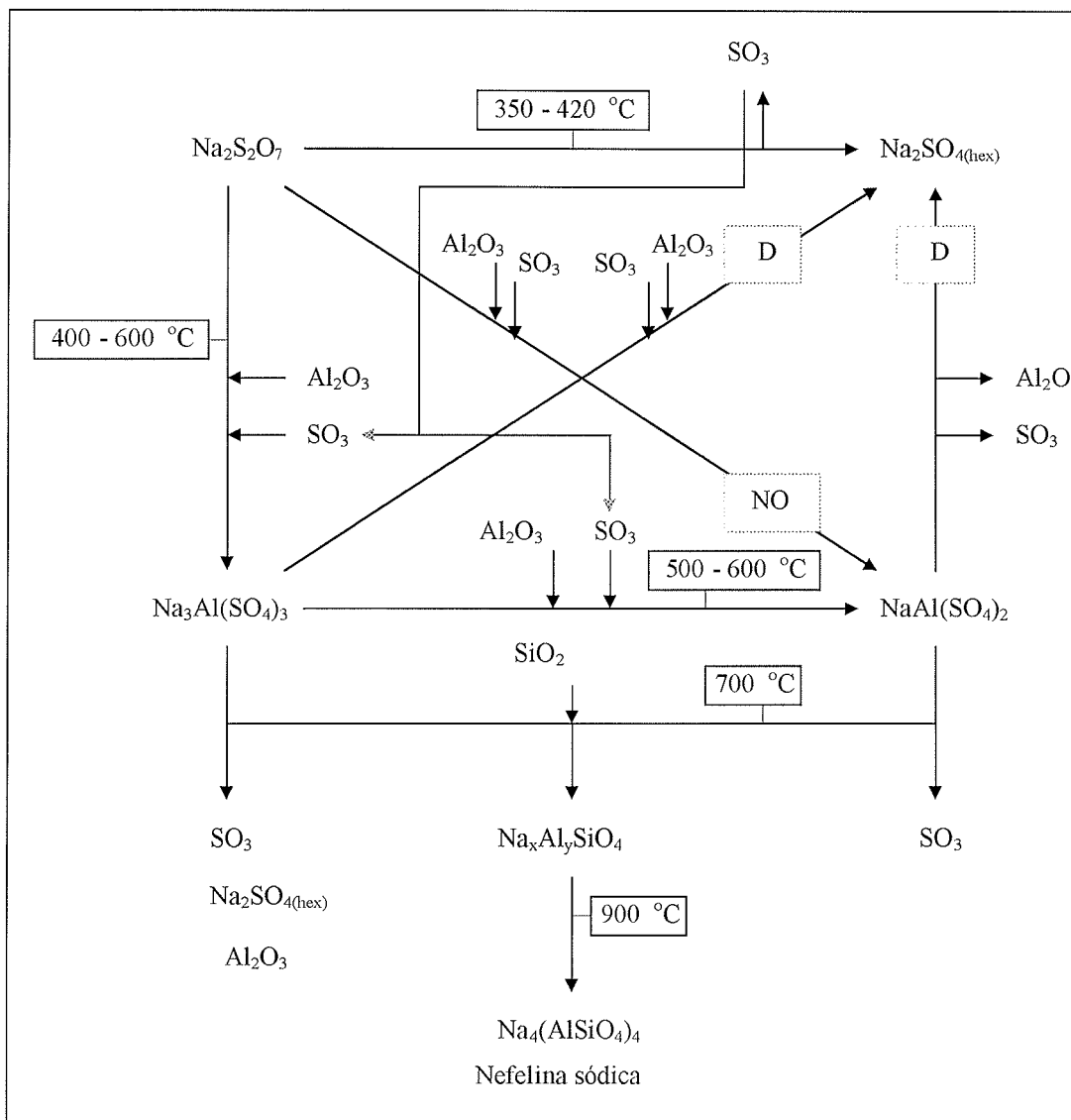
**Tabla 5.5.14.-** Picos hallados por DTA para la reacción de NaHSO<sub>4</sub> con caolín y sus reacciones químicas asociadas

PICO DTA (°C)	REACCION QUIMICA
70,75	NaHSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O → NaHSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O↑
194,31	2 NaHSO <sub>4</sub> → Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O↑
323,56	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → Na <sub>3</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
694,79	Caolínita → Metacaolínita

(iv) A temperaturas del orden de 700 °C se observa la descomposición térmica de los productos para dar lugar a sulfato de sodio y alúmina:



El óxido de aluminio formado en estas condiciones es amorfo y no se aprecia en los espectros de difracción de rayos X. Se observa también la formación de un compuesto no estequiométrico de fórmula Na<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub> a partir de cantidades variables de Na<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>, probablemente procedente de la caolínita, con liberación de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y SO<sub>3</sub>. No parece probable que el silicato de aluminio y sodio se forme directamente a partir de disulfato o hidrógenosulfato de sodio ya que son poco estables a esta temperatura y desaparecen con gran rapidez. Tampoco se supone que se pueda formar a partir del sulfato de sodio presente, ya que este producto no se observó en la reacción entre caolín y sulfato de sodio. Los picos correspondientes a la caolínita han desaparecido casi por completo, pero los picos correspondientes a mica y cuarzo se mantienen prácticamente invariables.



**Figura 5.5.41.-** Reacciones del caolín con el hidrógenosulfato de sodio. (D indica un posible camino de reacción que no ha podido ser confirmado; NO indica un camino de reacción posible pero que se ha comprobado que no tiene lugar)

(v) A 800 °C las fases amorfas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  empiezan a dar lugar a fases cristalinas conforme transcurre el tiempo de reacción. Los picos correspondientes a la mica empiezan a disminuir su intensidad bien por que empieza a reaccionar o bien porque se produce su amorfización. El cuarzo permanece invariable, lo cual hace pensar que el silicato hallado a esta temperatura de reacción se forma a partir de la caolinita y, quizás, a partir de sílice presente en la mica.

(vi) A 900 °C el silicato doble de aluminio y sodio descompone para dar lugar a una nefelina sódica,  $\text{Na}_4(\text{AlSiO}_4)_4$ . Los picos correspondientes a la mica han desaparecido, pero los correspondientes al cuarzo permanecen invariables.

## REACCION CON ACIDO SULFURICO

Es interesante resaltar que las temperaturas a las cuales suceden las reacciones de descomposición térmica del hidrógenosulfato de sodio son prácticamente las mismas que las temperaturas que se observan para la mezcla de caolín con hidrógenosulfato de sodio. Este es un factor que indica que no es el hidrógenosulfato de sodio el verdadero reactivo que participa en la reacción con el caolín, sino que el reactivo es más bien el disulfato de sodio. El disulfato descompone, a su vez, para dar lugar a  $\text{SO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , reacción que sucede en paralelo a la formación de  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ . Es bastante probable que el  $\text{SO}_3$  juegue un papel muy importante en esta reacción, pero no se puede concluir que sea el verdadero reactivo. Sí que puede afirmarse con bastante seguridad que existe un ciclo de  $\text{SO}_3$  habiendo reacciones que son productoras y otras que son consumidoras del mismo. La principal reacción productora es la descomposición del disulfato de sodio, y el resto de reacciones envían el  $\text{SO}_3$  a la atmósfera si se tiene en cuenta el momento de la reacción en que tienen lugar (figura 5.5.41).

La formación directa de  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  a partir de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  no parece tener lugar puesto que los picos del espectro de difracción del primero aparecen con posterioridad a la desaparición de los picos de disulfato. El paso de  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  a  $\text{Na}_x\text{Al}_y\text{SiO}_4$  es el responsable de la disminución de la conversión para temperaturas de reacción elevadas, al formarse un producto que contiene aluminio pero cuya solubilidad es escasa o nula. Un esquema de las reacciones propuestas puede hallarse en la figura 5.5.41.

## 5.6.- REACCION CON ACIDO SULFURICO

### 5.6.1.- Elección del ácido

A la vista de los resultados obtenidos en el apartado 5.5, que muestran que el hidrógenosulfato de sodio puede ser un reactivo útil en el acondicionamiento del caolín siendo uno de los compuestos activos el  $\text{SO}_3$ , se concluyó la conveniencia de llevar a cabo experiencias paralelas empleando ácido sulfúrico. El ácido, de concentración 36N, se mezcló íntimamente con el caolín y la mezcla fue introducida de inmediato en una mufla a la temperatura de reacción.

La justificación acerca del empleo de ácido sulfúrico procede de las similitudes que presenta con el hidrógenosulfato de sodio. No obstante, los datos mostrados en el apartado 5.4.1 indican que los ácidos de menor coste son  $\text{HCl}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ver tabla

RESULTADOS Y DISCUSION

**Tabla 5.6.1.-** Densidad y punto de ebullición de algunos ácidos inorgánicos de uso industrial

ACIDO	CONC. % en peso	Densidad (a 25 °C) Kg/m <sup>3</sup>	Punto Eb. °C
HCl	32	1159	110
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	1831	317
HNO <sub>3</sub>	60	1360	122
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	80	1600	-

5.4.1.) y las experiencias realizadas con distintos ácidos muestran, además, la idoneidad de la elección efectuada. Los ácidos ensayados fueron los que se incluyen en la tabla 5.6.1 y los resultados se muestran en la tabla 5.6.2 (a y b). En ella puede

apreciarse la mayor conversión obtenida empleando el ácido sulfúrico. Existe, no obstante, el riesgo de formación de productos de calcinación con la materia orgánica existente en el caolín ya que las temperaturas de reacción estudiadas pueden no ser, en ocasiones, suficientemente elevadas como para eliminar estos residuos orgánicos.

**Tabla 5.6.2a.-** Resultados de la extracción de Al, Ti y Fe según al ácido aplicado (T<sub>calc</sub> = 0 °C, t<sub>calc</sub> = 0 h, r<sub>H</sub> = 3, crisoles abiertos)

ACIDO	T <sub>r</sub> (°C)	t <sub>r</sub> (min.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% extr.)	TiO <sub>2</sub> (% extr.)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% extr.)		
HCl	100	30	1,08	0,58	5,04		
		15	0,60	0,13	2,05		
		30	0,50	0,12	2,35		
		120	0,55	0,13	2,40		
	400	15	0,63	0,11	1,80		
		30	0,70	0,03	1,34		
		120	0,97	0,05	1,01		
		700	15	2,02	0,11	1,36	
	700	30	1,92	0,10	1,12		
		120	1,92	0,11	0,85		
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	150	30	6,08	3,88	8,28
			200	15	26,04	8,17	20,06
30	24,84			7,96	20,68		
120	28,60			8,60	21,98		
400	15	28,70	6,62	20,84			
	30	28,08	6,91	20,88			
	120	29,06	5,67	21,06			
700	15	33,84	3,44	21,54			
	30	34,89	4,10	22,58			
	120	31,68	3,58	19,56			

## REACCION CON ACIDO SULFURICO

**Tabla 5.6.2b.-** Resultados de la extracción de Al, Ti y Fe según al ácido aplicado  
( $T_{\text{calc}} = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{calc}} = 0\text{ h}$ ,  $r_{\text{H}} = 3$ , crisoles abiertos) (cont.)

ACIDO	$T_r$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t_r$ (min.)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (% extr.)	$\text{TiO}_2$ (% extr.)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (% extr.)
HNO <sub>3</sub>	100	30	0,50	0,00	3,51
		15	0,36	0,00	1,73
		30	0,33	0,02	1,63
	400	120	0,34	0,05	1,50
		15	0,51	0,00	1,16
		30	0,53	0,17	1,07
	700	120	1,48	0,02	0,73
		15	2,38	0,10	1,09
		30	2,31	0,05	0,99
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	120	2,23	0,13	0,84
		30	2,31	0,05	0,99
	400	30	0,62	0,00	0,73
		15	0,86	0,00	0,74
700	15	0,66	0,00	0,44	

### 5.6.2.- Planificación de los experimentos

Los parámetros que se estudiaron fueron la temperatura de reacción, el tiempo de reacción, la temperatura de calcinación, el tiempo de calcinación, la razón molar protón/alúmina, la adición de agua y el efecto de la atmósfera de gases. La planificación de las series realizadas se encuentra en la tabla 5.6.3.

Las condiciones de trabajo preferidas fueron aquellas que condujeron a un caolín con un valor de  $R_{\text{caolín}}$  entre 2,5 y 3,5 de acuerdo con el criterio general razonado ya en el apartado 5.3.

### 5.6.3.- Extracción de aluminio, titanio y hierro

**Extracción de aluminio.** La extracción de aluminio a partir del caolín se puede expresar, de la misma forma que en la reacción con HCl o NaHSO<sub>4</sub>, mediante la reacción R5.4.1:



RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 5.6.3.- Variables analizadas y sus rangos

VARIABLES ANALIZADAS	SIMBOLO	UNIDADES	RANGO / VALORES
Especies extraídas	Al, Ti, Fe	-	-
Conversión	$X_{Al}$ , $X_{Ti}$ , $X_{Fe}$	tanto por uno	0 - 1
Temperatura de calcinación	$T_{calc}$	°C	0 - 1000
Tiempo de calcinación	$t_{calc}$	h	1 - 5
Temperatura de reacción	$T_r$	°C	150 - 1000
Tiempo de reacción	$t_r$	min	0 - 360
Razón $n_{H^+}/n_{Al_2O_3}$	$r_H$	adim.	0,375 - 6
Atmósfera de reacción	-	-	Sí - No
Concentración de $H_2SO_4$	$[H_2SO_4]$	N	2,3 - 36

suponiendo, una vez más, que la reacción sucede de la misma manera que en el caso de la alúmina pura. Paralelamente, se define la conversión porcentual de aluminio respecto de esta reacción mediante la ecuación 5.4.1:

$$X_{Al} = \frac{n_{Al^{3+}(disol.)} - n_{Al(caolin)}}{n_{Al(caolin)}} \quad (5.4.1)$$

donde  $n_{Al^{3+}(disol.)}$  es el número de moles de  $Al^{3+}$  que se ha convertido en una sal soluble en agua (cualquier sal), expresado en moles del óxido correspondiente y  $n_{Al(caolin)}$  es el contenido en aluminio del caolín, expresado en moles de óxido.

Una muestra de los resultados obtenidos se presenta en las figuras 5.6.1 a 5.6.4. La forma de las curvas es semejante a la obtenida para la reacción con hidrógenosulfato, aunque la subida es casi siempre más pronunciada para el ácido sulfúrico salvo en el caso de temperaturas de reacción inferiores a 200 °C. La zona plana se alcanza mucho antes y es también más pronunciada. Todo ello parece indicar que se trata de una reacción más simple de controlar ya que la zona plana se alcanza, probablemente, como consecuencia de la desaparición total del ácido sulfúrico. Ello puede deducirse de que, a temperaturas superiores, el final de la reacción tiene lugar antes. Esto se debería a una desaparición del ácido sulfúrico disponible para la reacción debido a volatilización.



REACCION CON ACIDO SULFURICO

**Tabla 5.6.4.-** Conversión de aluminio, expresada como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para diferentes condiciones de reacción.

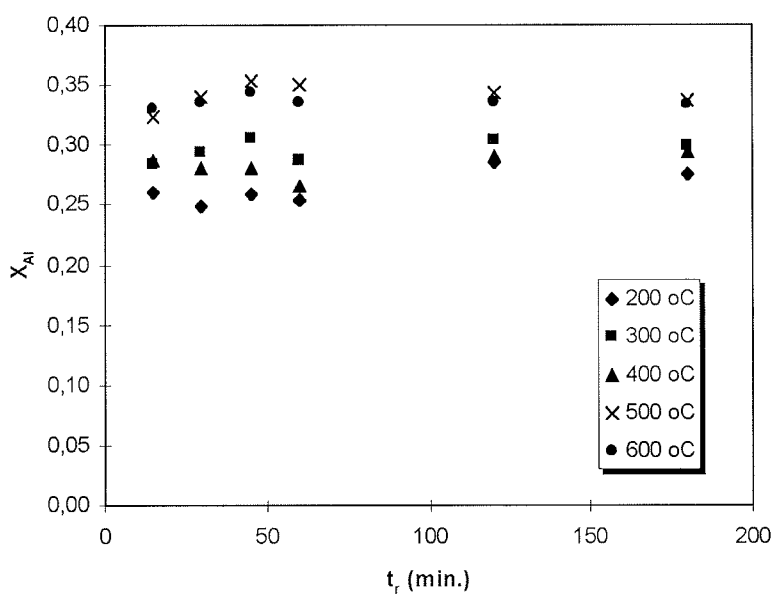
t <sub>r</sub> (min.)	X <sub>Al</sub>				
	T <sub>r</sub> (°C)				
<b>r<sub>H</sub> = 6</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>600</b>
15	0,260	0,284	0,287	0,323	0,330
30	0,248	0,295	0,281	0,340	0,335
45	0,260	0,306	0,280	0,354	0,343
60	0,254	0,286	0,266	0,351	0,335
120	0,286	0,303	0,291	0,344	0,336
180	0,275	0,299	0,294	0,338	0,334
<b>r<sub>H</sub> = 6</b>	<b>700</b>	<b>800</b>	<b>900</b>	<b>1000</b>	
15	0,338	0,328	0,137	0,015	
30	0,349	0,321	0,051	0,018	
45	0,335	0,212	0,047	0,014	
60	0,325	0,140	0,056	0,014	
120	0,317	0,047	0,052	0,013	
180	0,264	0,052	0,052	0,014	
<b>r<sub>H</sub> = 3</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>600</b>
15	0,137	0,158	0,173	0,191	0,227
30	0,131	0,161	0,177	0,206	0,231
45	0,137	0,160	0,181	0,219	0,223
60	0,142	0,163	0,180	0,215	0,231
120	0,143	0,163	0,181	0,214	0,225
180	0,144	0,165	0,183	0,213	0,222
<b>r<sub>H</sub> = 1,50</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>600</b>
15	0,071	0,077	0,091	0,113	0,121
30	0,076	0,085	0,090	0,138	0,133
45	0,078	0,084	0,094	0,126	0,138
60	0,080	0,084	0,088	0,126	0,130
120	0,072	0,085	0,095	0,132	0,127
180	0,076	0,091	0,087	0,139	0,145

Los valores de conversión obtenidos son algo superiores a los logrados con hidrógenosulfato de sodio. El punto de mayor extracción se alcanza también en el rango 600 - 700 °C, con una caída de la conversión menos pronunciada que en el caso del hidrógenosulfato. Para temperaturas superiores se da también una disminución de la conversión, originada por las mismas causas que en la reacción con hidrógenosulfato de sodio. Este punto se discutirá más adelante en este mismo capítulo.

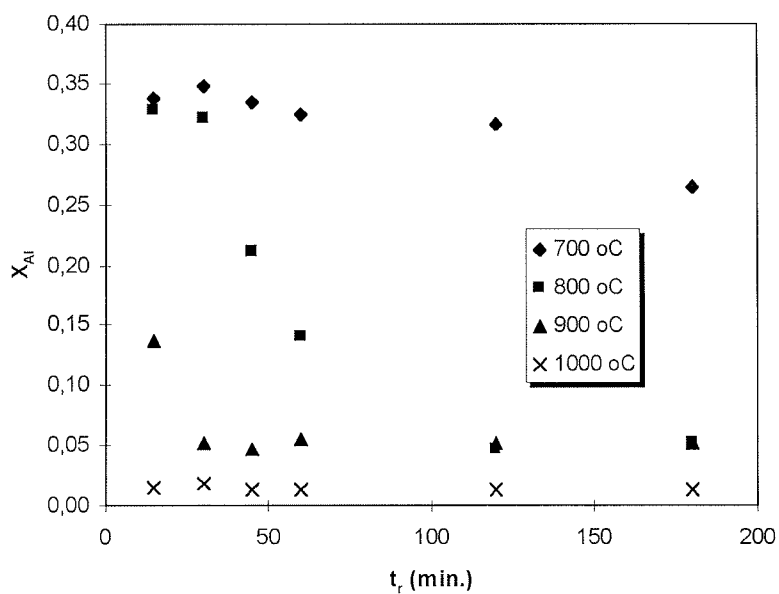
**Extracción de titanio.** De forma paralela el aluminio, la extracción de titanio puede expresarse mediante la reacción R.5.4.2:



## RESULTADOS Y DISCUSION



**Figura 5.6.1.-** Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 6$ )



**Figura 5.6.2.-** Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 6$ ) (cont.)

REACCION CON ACIDO SULFURICO

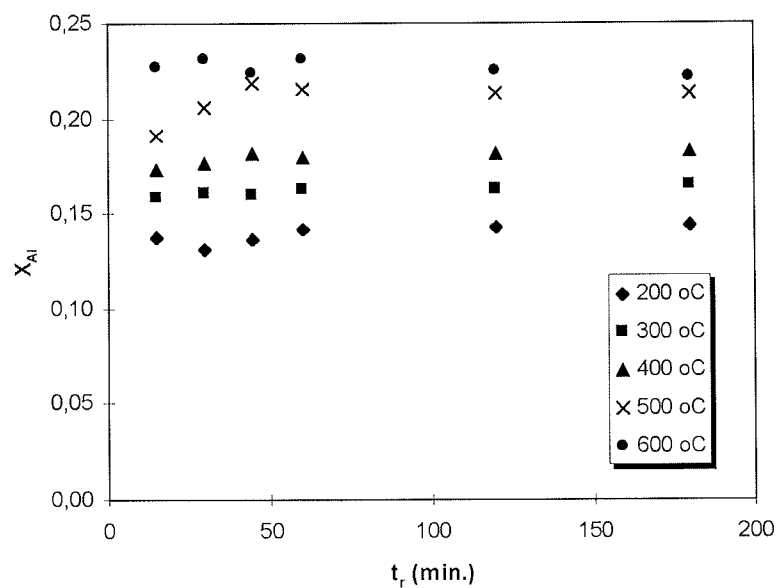


Figura 5.6.3.- Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 3$ )

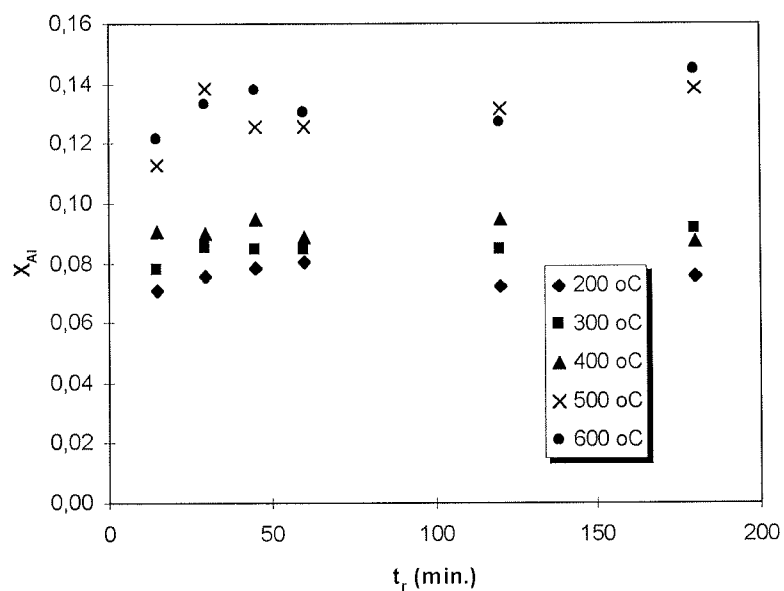


Figura 5.6.4.- Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 1,5$ )

## RESULTADOS Y DISCUSION

De acuerdo con la misma, la conversión porcentual para el titanio puede expresarse mediante la ecuación 5.4.2:

$$X_{Ti} = \frac{n_{Ti^{4+}(disol.)} - n_{Ti(caolin)}}{n_{Ti(caolin)}} \quad (5.4.2)$$

donde  $n_{Ti^{4+}(disol.)}$  es el número de moles de  $Ti^{4+}$  que se ha convertido en una sal soluble en agua (cualquier sal), expresado en moles del óxido correspondiente, y  $n_{Ti(caolin)}$  es el contenido en titanio del caolín, expresado en moles de óxido.

Una muestra de los resultados obtenidos se presenta en las figuras 5.6.5 a 5.6.8. Se aprecia un aumento de la conversión conforme se aumenta la temperatura de reacción cayendo a partir de 500 °C. Los valores de conversión obtenidos son superiores a los hallados para la reacción con HCl o con  $NaHSO_4$ .

**Extracción de hierro.** También de forma paralela el aluminio, la extracción de titanio puede expresarse mediante la reacción R.5.4.3:



De acuerdo con la misma, la conversión porcentual para el hierro puede expresarse mediante la ecuación 5.4.3:

$$X_{Fe} = \frac{n_{Fe^{3+}(disol.)} - n_{Fe(caolin)}}{n_{Fe(caolin)}} \quad (5.4.3)$$

donde  $n_{Fe^{3+}(disol.)}$  es el número de moles de  $Fe^{3+}$  que se ha convertido en una sal soluble en agua (cualquier sal), expresado en moles del óxido correspondiente, y  $n_{Fe(caolin)}$  es el contenido en hierro del caolín, expresado en moles del óxido.

Una muestra de los resultados obtenidos se presenta en las figuras 5.6.9 a 5.6.12. Los valores de conversión obtenidos son también altos para la reacción con ácido sulfúrico, obteniendo cifras del mismo orden de magnitud que las halladas para el aluminio. Tanto la reacción con ácido sulfúrico como la reacción con hidrógenosulfato de sodio muestran un comportamiento similar en lo que se refiere a la extracción de

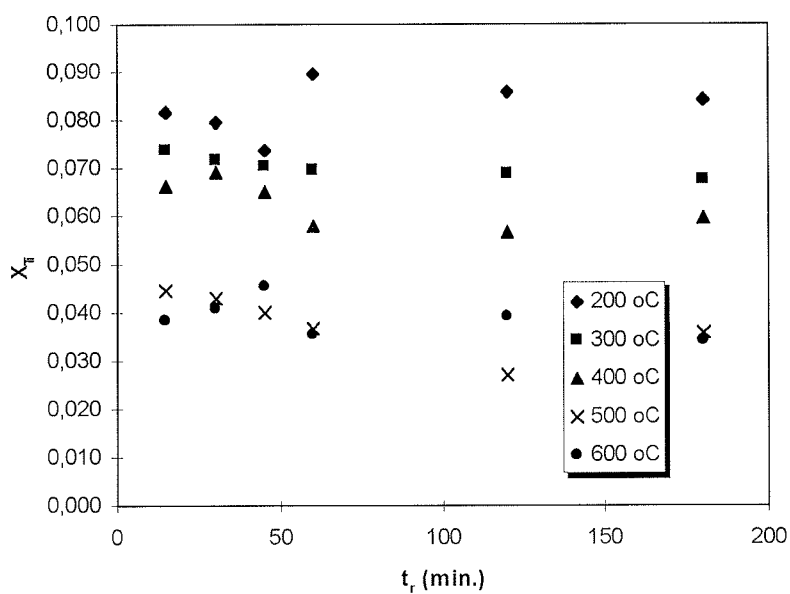
REACCION CON ACIDO SULFURICO

Tabla 5.6.5.- Conversión de titanio, expresada como TiO<sub>2</sub>, para diferentes condiciones de reacción

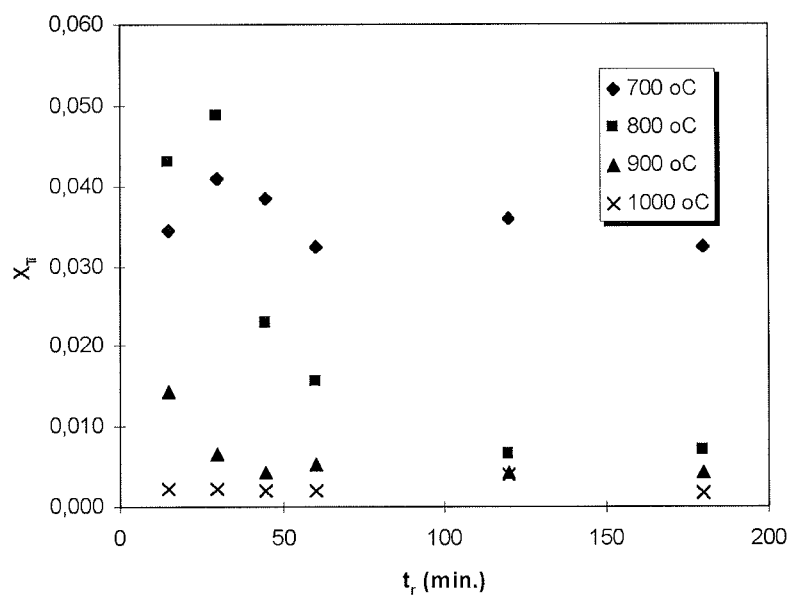
t <sub>r</sub> (min.)	X <sub>Ti</sub>				
	T <sub>r</sub> (°C)				
<b>r<sub>H</sub> = 6</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>600</b>
15	0,082	0,074	0,066	0,044	0,038
30	0,080	0,072	0,069	0,043	0,041
45	0,074	0,071	0,065	0,040	0,045
60	0,090	0,070	0,058	0,037	0,036
120	0,086	0,069	0,057	0,027	0,039
180	0,084	0,068	0,060	0,036	0,034
<b>r<sub>H</sub> = 6</b>	<b>700</b>	<b>800</b>	<b>900</b>	<b>1000</b>	
15	0,034	0,043	0,014	0,002	
30	0,041	0,049	0,007	0,002	
45	0,038	0,023	0,004	0,002	
60	0,032	0,016	0,005	0,002	
120	0,036	0,007	0,004	0,004	
180	0,032	0,007	0,004	0,002	
<b>r<sub>H</sub> = 3</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>600</b>
15	0,049	0,036	0,039	0,026	0,026
30	0,045	0,040	0,036	0,023	0,026
45	0,046	0,038	0,035	0,020	0,016
60	0,048	0,040	0,031	0,018	0,019
120	0,043	0,036	0,036	0,018	0,018
180	0,045	0,036	0,028	0,019	0,021
<b>r<sub>H</sub> = 1,50</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>600</b>
15	0,019	0,019	0,018	0,011	0,009
30	0,021	0,019	0,017	0,012	0,009
45	0,022	0,021	0,016	0,009	0,011
60	0,023	0,021	0,016	0,008	0,010
120	0,019	0,021	0,015	0,007	0,010
180	0,017	0,021	0,012	0,009	0,011

hierro. En la reacción con ácido sulfúrico se da también una disminución de la conversión a partir de 700 °C, al igual que sucede con el aluminio.

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Figura 5.6.5.-** Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 6$ )



**Figura 5.6.6.-** Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 6$ ) (cont.)

REACCION CON ACIDO SULFURICO

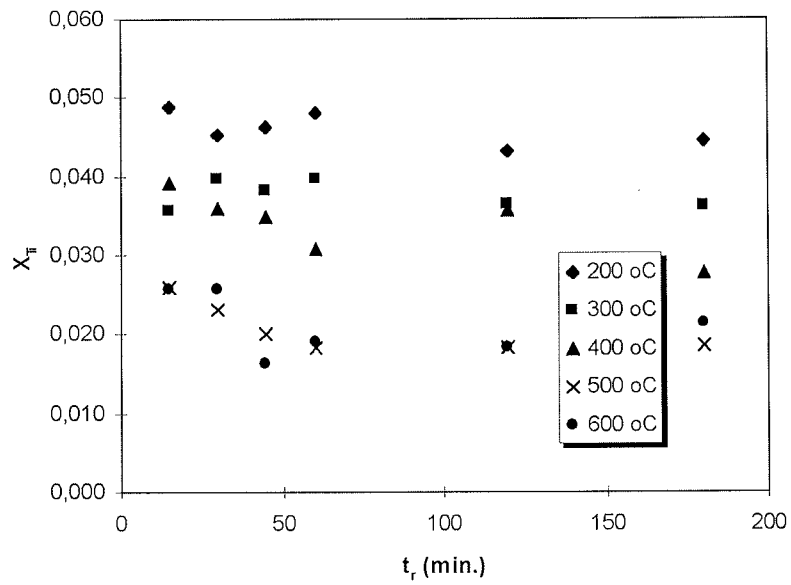


Figura 5.6.7.- Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 3$ )

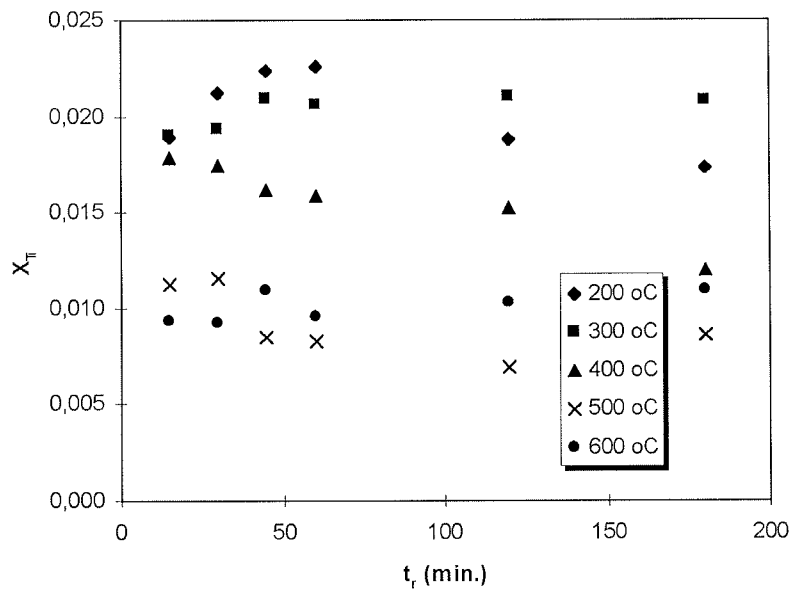


Figura 5.6.8.- Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 1,5$ )

RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 5.6.6.- Conversión de hierro, expresada como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para diferentes condiciones de reacción

t <sub>r</sub> (min.)	X <sub>Fe</sub>				
	T <sub>r</sub> (°C)				
<b>r<sub>H</sub> = 6</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>600</b>
15	0,201	0,217	0,208	0,218	0,212
30	0,207	0,254	0,209	0,224	0,215
45	0,202	0,224	0,217	0,237	0,228
60	0,203	0,214	0,200	0,231	0,217
120	0,220	0,233	0,211	0,222	0,219
180	0,223	0,229	0,212	0,223	0,209
<b>r<sub>H</sub> = 6</b>	<b>700</b>	<b>800</b>	<b>900</b>	<b>1000</b>	
15	0,215	0,212	0,057	0,007	
30	0,226	0,210	0,018	0,009	
45	0,216	0,105	0,019	0,007	
60	0,206	0,058	0,022	0,007	
120	0,196	0,019	0,020	0,006	
180	0,171	0,019	0,018	0,007	
<b>r<sub>H</sub> = 3</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>600</b>
15	0,129	0,140	0,142	0,125	0,154
30	0,126	0,138	0,143	0,137	0,155
45	0,130	0,143	0,142	0,145	0,139
60	0,133	0,145	0,150	0,140	0,144
120	0,132	0,142	0,142	0,144	0,142
180	0,132	0,144	0,140	0,142	0,146
<b>r<sub>H</sub> = 1,50</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>600</b>
15	0,076	0,083	0,087	0,086	0,088
30	0,082	0,085	0,087	0,098	0,094
45	0,083	0,086	0,087	0,087	0,095
60	0,082	0,088	0,078	0,089	0,087
120	0,078	0,085	0,086	0,089	0,083
180	0,082	0,090	0,076	0,096	0,093



REACCION CON ACIDO SULFURICO

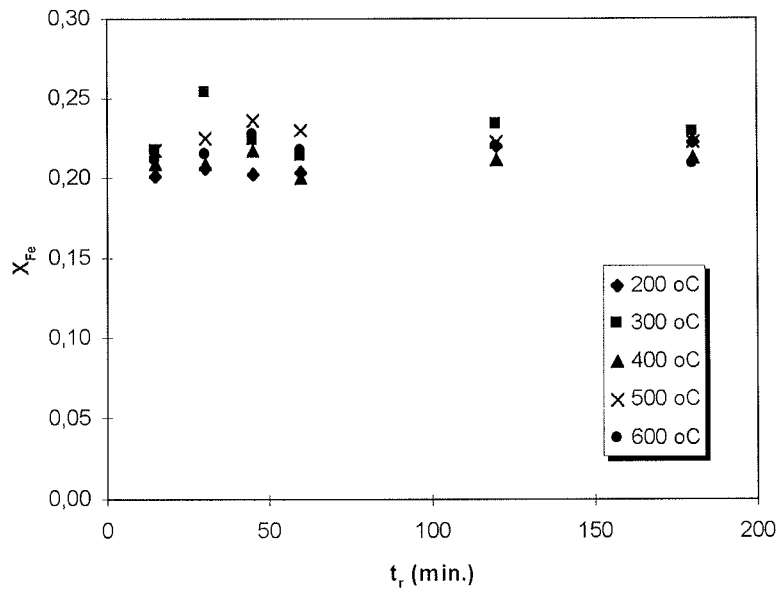


Figura 5.6.9.- Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 6$ )

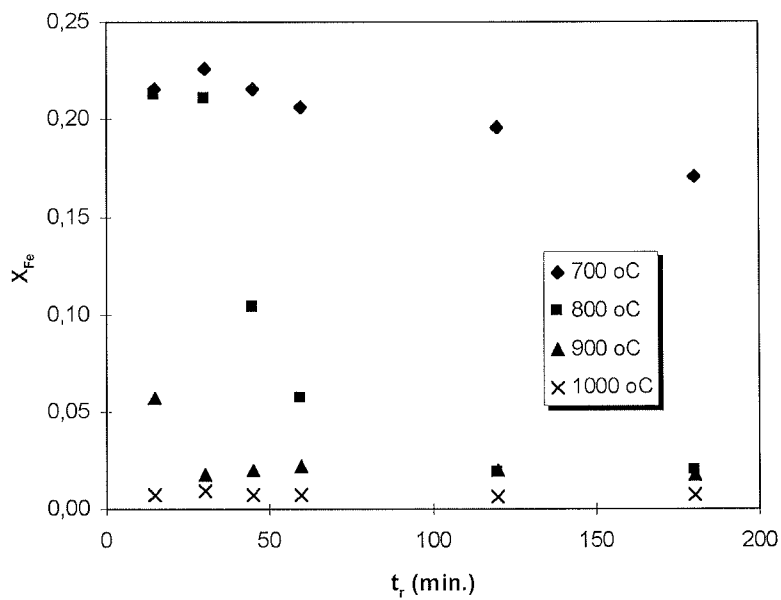


Figura 5.6.10.- Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 6$ ) (cont.)

RESULTADOS Y DISCUSION

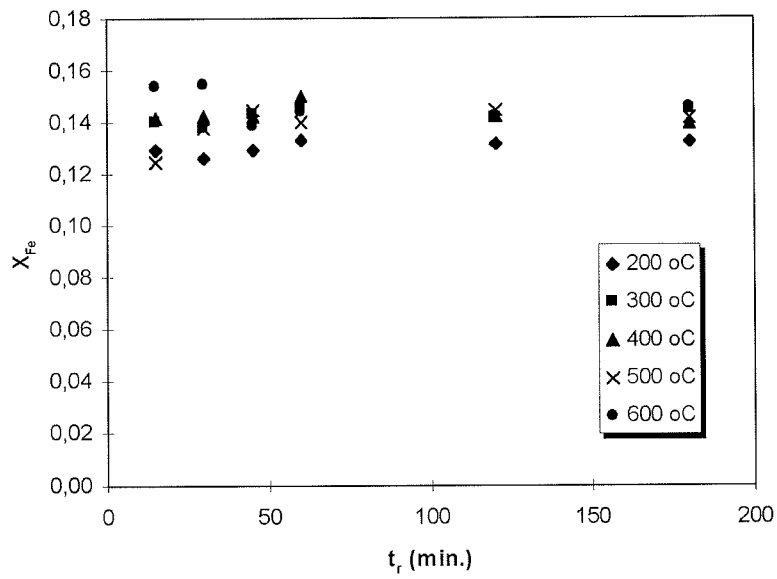


Figura 5.6.11.- Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 3$ )

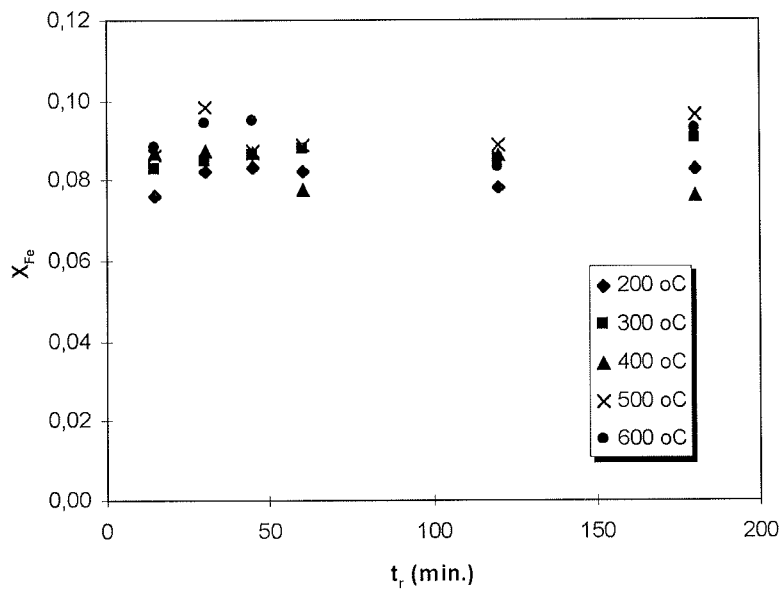


Figura 5.6.12.- Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 1,5$ )

REACCION CON ACIDO SULFURICO

**Tabla 5.6.7.-** Razón molar  $R_{\text{caolín}}$  para diferentes condiciones de reacción

$t_r$ (min.)	$R_{\text{caolín}}$				
	$T_r$ (°C)				
$r_H = 6$	200	300	400	500	600
15	2,91	2,98	3,01	3,12	3,14
30	2,86	3,03	2,99	3,20	3,14
45	2,90	3,08	2,98	3,25	3,20
60	2,88	2,99	2,93	3,25	3,18
120	3,01	3,06	3,02	3,23	3,16
180	2,96	3,05	3,03	3,19	3,15
$r_H = 6$	700	800	900	1000	
15	3,19	3,16	2,48	2,18	
30	3,23	3,13	2,25	2,18	
45	3,18	2,71	2,24	2,18	
60	3,14	2,49	2,26	2,18	
120	3,10	2,25	2,25	2,18	
180	2,89	2,26	2,25	2,18	
$r_H = 3$	200	300	400	500	600
15	2,49	2,55	2,59	2,62	2,72
30	2,48	2,56	2,60	2,66	2,73
45	2,49	2,55	2,60	2,70	2,70
60	2,51	2,56	2,60	2,68	2,73
120	2,51	2,56	2,61	2,69	2,71
180	2,51	2,56	2,60	2,68	2,70
$r_H = 1,50$	200	300	400	500	600
15	2,31	2,33	2,35	2,40	2,42
30	2,32	2,35	2,35	2,46	2,44
45	2,33	2,35	2,37	2,42	2,47
60	2,34	2,35	2,35	2,42	2,45
120	2,32	2,35	2,37	2,44	2,43
180	2,32	2,36	2,35	2,45	2,48

**Razón  $R_{\text{caolín}}$ .** Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 5.39 a 5.46. Los resultados obtenidos son algo superiores a los hallados para la reacción con hidrógenosulfato de sodio, aunque inferiores a los obtenidos para la reacción con HCl. Ello, no obstante, es un reactivo conveniente para el ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$ , como se discutirá mas adelante.

**5.6.4.- Análisis del efecto de las variables que intervienen en el proceso**

De la misma manera que se hizo en la reacción con HCl e hidrógenosulfato de sodio, se analizan aquí el efecto de las principales variables sobre el proceso de extracción de aluminio, titanio y hierro por acción del ácido sulfúrico. La finalidad es conseguir una razón  $R_{\text{caolín}}$  que esté dentro del rango especificado. Las conversiones de titanio y hierro serán, como consecuencia, las que correspondan a los valores idóneos

## RESULTADOS Y DISCUSION

de conversión de aluminio. El efecto de las variables analizadas se describe en orden de relevancia en el proceso y son las siguientes:

- Temperatura de reacción
- Tiempo de reacción
- Razón molar  $r_H$
- Temperatura de calcinación
- Tiempo de calcinación
- Atmósfera presente en el medio de reacción
- Dilución del ácido con agua

**Temperatura de reacción.** Se realizaron experiencias en el intervalo 150 – 1000 °C. El efecto que tiene la variación de la temperatura de reacción sobre la conversión de las especies estudiadas es notable, llevando la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  a valores que se hallan dentro del intervalo especificado, superiores a los obtenidos en la reacción con hidrógenosulfato de sodio aunque sin alcanzar tampoco el valor superior de 3,5. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 5.6.13 a 5.6.15. La conversión de aluminio crece hasta una temperatura de 700 °C para todos los valores de  $r_H$ . Para valores de temperatura superiores, la conversión disminuye notablemente, comportamiento paralelo al que se observa en el hidrógenosulfato de sodio. La conversión de titanio alcanza un máximo a 300 °C para razones  $r_H$  inferiores a 0,75. Para razones superiores, el máximo se desplaza a 200 °C. A partir de ese punto el descenso en la conversión es acusado aunque no será criterio de selección al mantenerse en valores absolutos bajos e interesar más la conversión de aluminio. La conversión de hierro presenta un perfil semejante al del aluminio, como ya sucedió en otras ocasiones. De la misma manera que sucedió en la reacción con hidrógenosulfato de sodio, en la reacción con ácido sulfúrico se alcanzan valores elevados de conversión de titanio y hierro conjuntamente con los máximos valores de conversión para el aluminio.

**Tiempo de reacción.** El tiempo de reacción es, de nuevo, una variable fundamental en la reacción de caolín con hidrógenosulfato de sodio. Como puede apreciarse en las figuras 5.6.1 a 5.6.4, la conversión crece muy rápidamente con el tiempo de reacción incluso para temperaturas de reacción bajas, llegando a obtener valores máximos para tiempos de reacción muy cortos, del orden de minutos. Este hecho facilita el ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  al permitir detener la reacción en los valores de conversión de aluminio deseados en función de los parámetros de reacción escogidos.

REACCION CON ACIDO SULFURICO

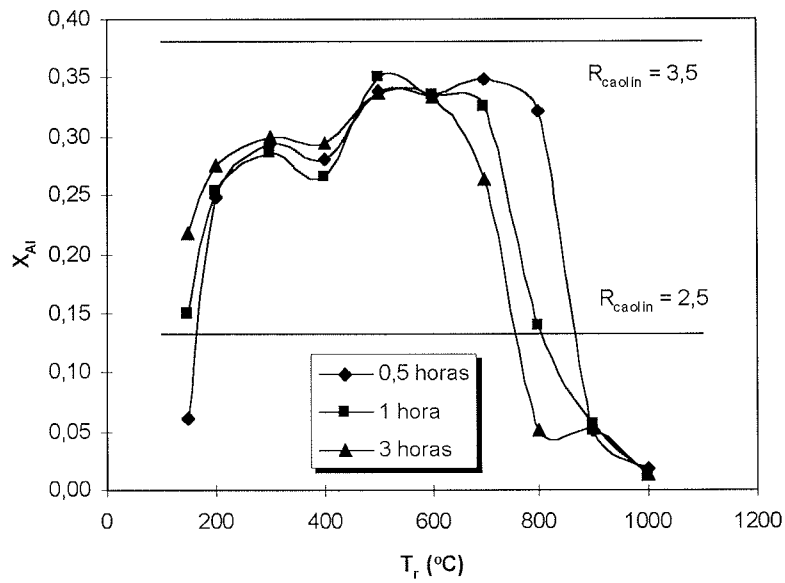


Figura 5.6.13.- Efecto de la temperatura de reacción sobre  $X_{Al}$  ( $r_H=6$ , crisoles abiertos)

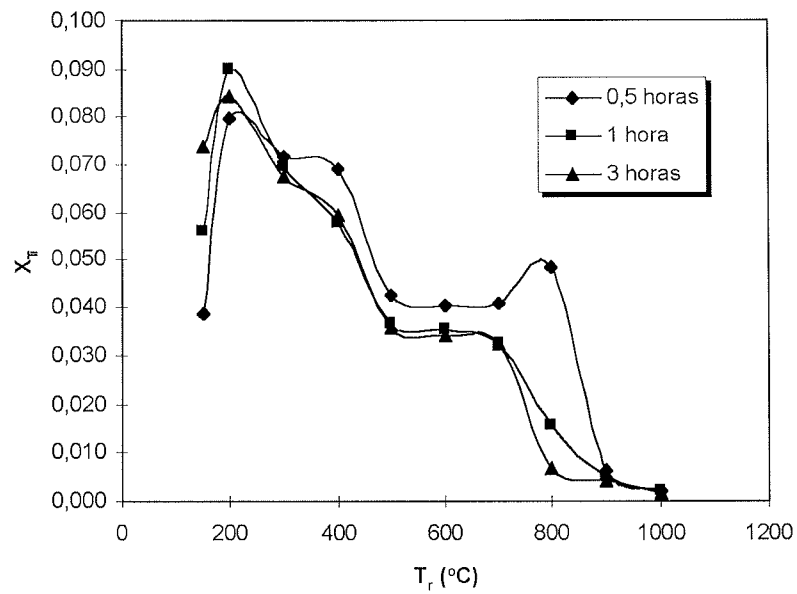


Figura 5.6.14.- Efecto de la temperatura de reacción sobre  $X_{Ti}$  ( $r_H=6$ , crisoles abiertos)

RESULTADOS Y DISCUSION

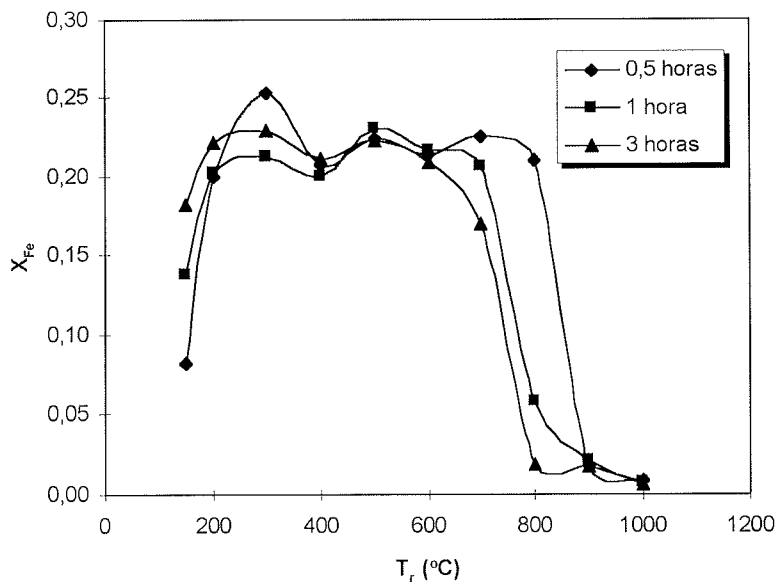


Figura 5.6.15.- Efecto de la temperatura de reacción sobre  $X_{Fe}$  ( $r_H=6$ , crisoles abiertos)

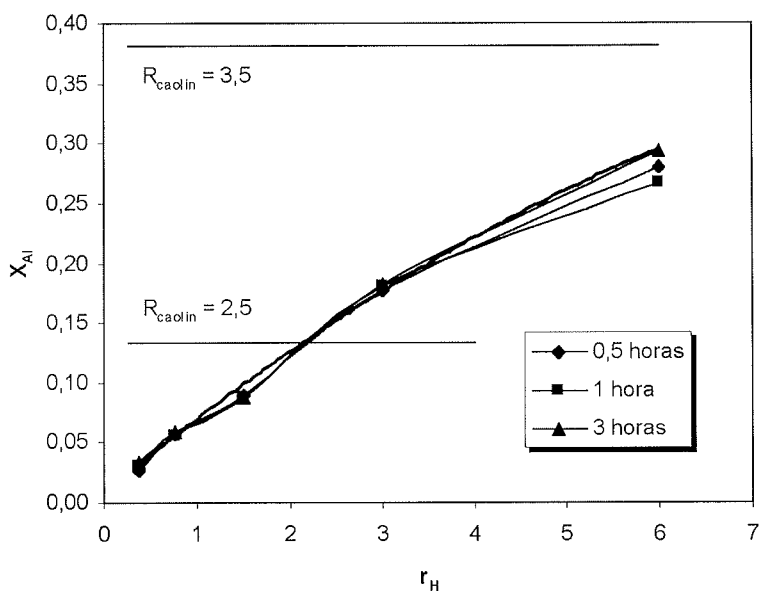


Figura 5.6.16.- Efecto de la razón  $r_H$  sobre  $X_{Al}$  ( $T_r = 400$  °C, crisoles abiertos)

REACCION CON ACIDO SULFURICO

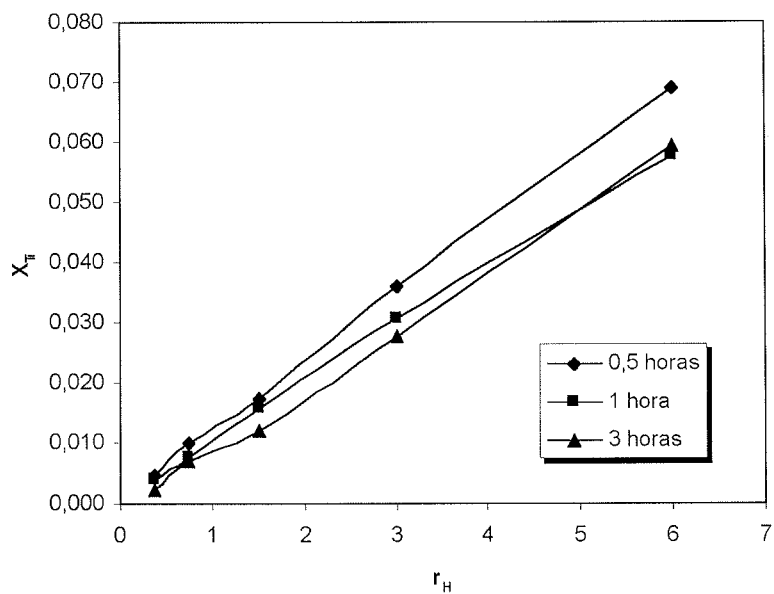


Figura 5.6.17.- Efecto de la razón  $r_H$  sobre  $X_{Ti}$  ( $T_r = 400\text{ }^\circ\text{C}$ , crisoles abiertos)

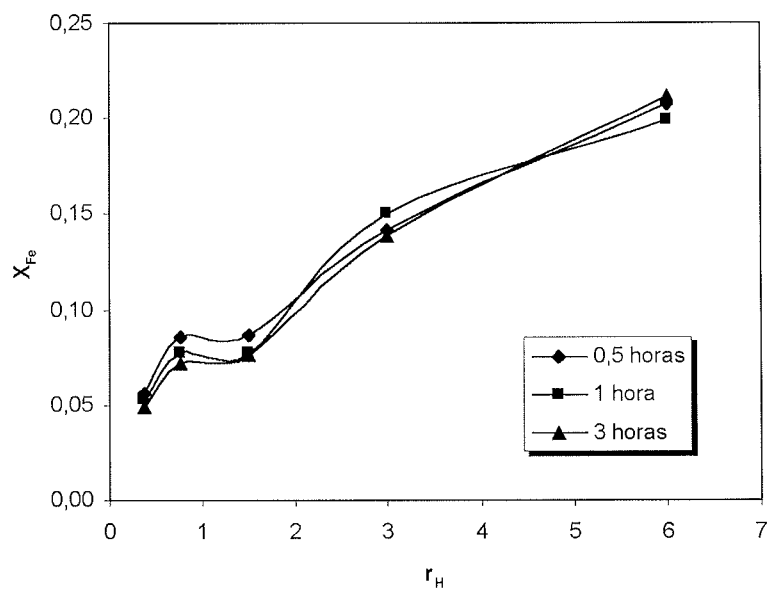


Figura 5.6.18.- Efecto de la razón  $r_H$  sobre  $X_{Fe}$  ( $T_r = 400\text{ }^\circ\text{C}$ , crisoles abiertos)

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Razón molar  $r_H$ .** Se realizaron experiencias en el intervalo 0,375 – 6. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 5.6.16 a 5.6.18. La conversión de aluminio, titanio y hierro aumenta de un modo continuo al aumentar la razón molar  $r_H$  para todas las temperaturas de reacción, no observándose máximo alguno para el rango de temperaturas estudiado. En el caso del ácido sulfúrico no se aprecia disminución de la conversión de aluminio al aumentar el valor de  $r_H$  debido a que no se forman capas de reactivo que obstaculizan la difusión hacia el caolín, y las capas de productos formados son menores. En el caso del aluminio, los datos experimentales se ajustan bastante bien a una parábola de ecuación:

$$X_{Al} = -0,003r_H^2 + 0,064r_H + 0,009 \quad (5.6.1)$$

con un coeficiente de correlación  $r^2 = 0,996$ . Según esta ecuación se puede obtener, por extrapolación, que se alcanzará un valor de  $R_{caolín} = 3,5$  para valores de  $r_H$  alrededor de 10 (hay que notar que el valor de  $r_H$  no puede aumentarse indefinidamente pues no resulta posible operar con mezclas extremadamente mojadas con ácido). El valor inferior de  $R_{caolín} = 2,5$  se alcanza para valores de  $r_H$  algo superiores a 2.

**Temperatura de calcinación.** De la misma manera que sucedió con el hidrógenosulfato de sodio, con el ácido sulfúrico se estudió el efecto de la calcinación previa sobre la conversión con el fin de comprobar si existe algún paralelismo con la reacción entre caolín y ácido clorhídrico. El caolín se calcinó a diferentes temperaturas en el rango 500 - 1000 °C. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 5.6.19 a 5.6.21. La temperatura de calcinación previa del caolín no tiene un efecto sensible sobre la conversión de aluminio, sólo disminuye ligeramente. La conversión de titanio también disminuye algo, dándose un máximo inesperado para 1000 °C. La conversión de hierro no oscila demasiado, observándose únicamente un leve descenso conforme se aumenta la temperatura de calcinación. De nuevo, no parece útil el empleo de caolín previamente calcinado en la extracción con ácido sulfúrico (a menos que se esté trabajando con un caolín cuyo contenido en materia orgánica sea elevado, en cuyo caso la calcinación iría más bien dirigida a eliminar dicha materia orgánica, sin afectar demasiado a la conversión).

**Tiempo de calcinación.** Se ensayaron tiempos de calcinación de 1, 3 y 5 horas para una única temperatura de calcinación (800 °C). Los resultados se muestran en las figuras 5.6.22 a 5.6.24. El tiempo de calcinación previa aumenta levemente la



REACCION CON ACIDO SULFURICO

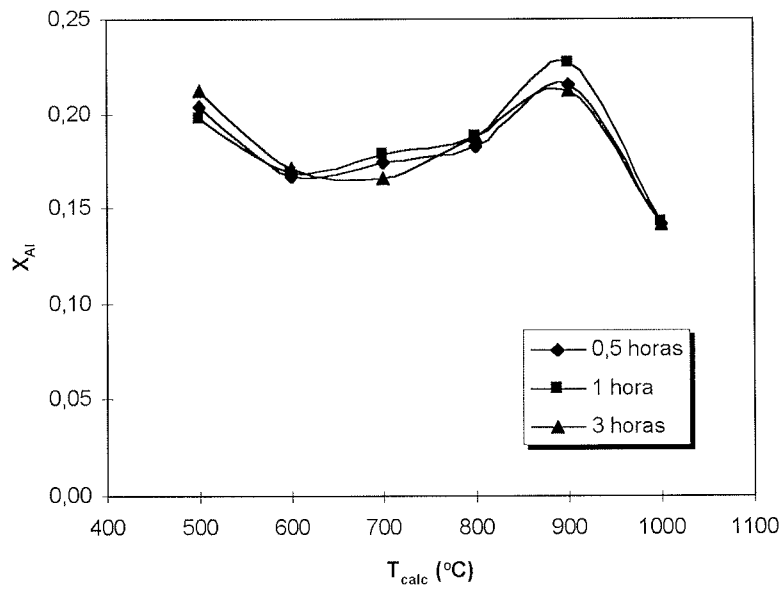


Figura 5.6.19.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre X<sub>Al</sub> (r<sub>H</sub>=3, t<sub>calc</sub>= 1h, crisoles abiertos)

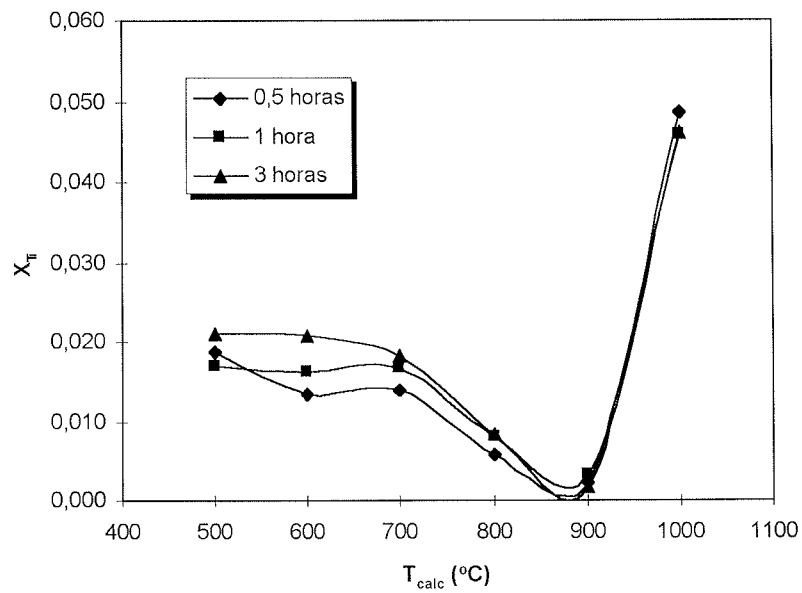
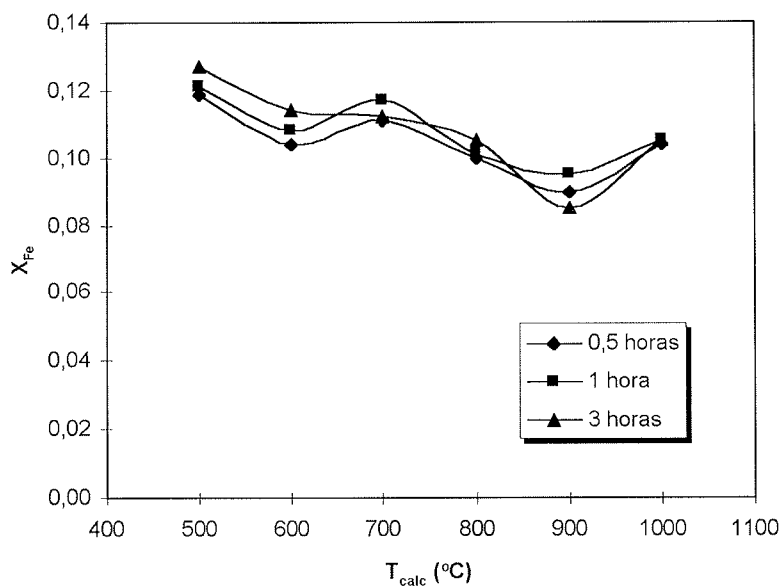
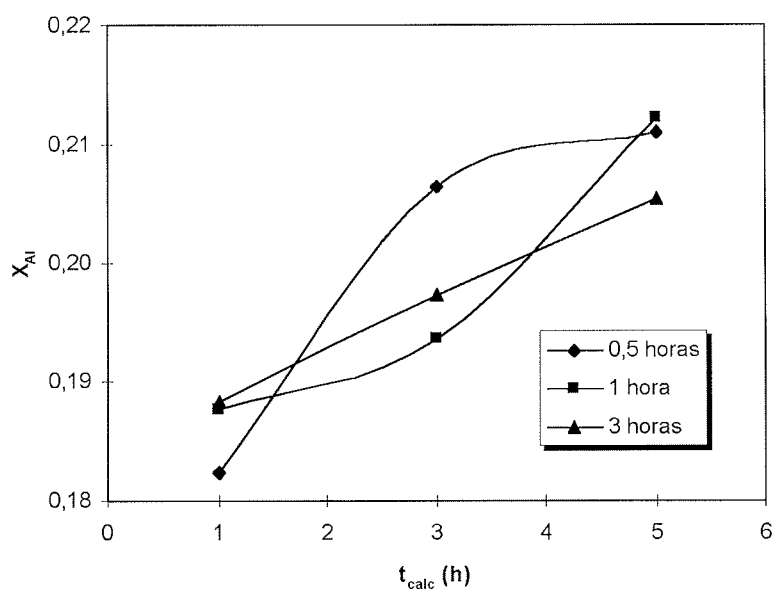


Figura 5.6.20.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre X<sub>Ti</sub> (r<sub>H</sub>=3, t<sub>calc</sub>= 1h, crisoles abiertos)

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Figura 5.6.21.-** Efecto de la temperatura de calcinación sobre  $X_{Fe}$  ( $r_H=3$ ,  $t_{calc}= 1h$ , crisoles abiertos)



**Figura 5.6.22.-** Efecto del tiempo de calcinación sobre  $X_{Al}$  ( $r_H=3$ ,  $T_{calc}= 800$  °C, crisoles abiertos)

REACCION CON ACIDO SULFURICO

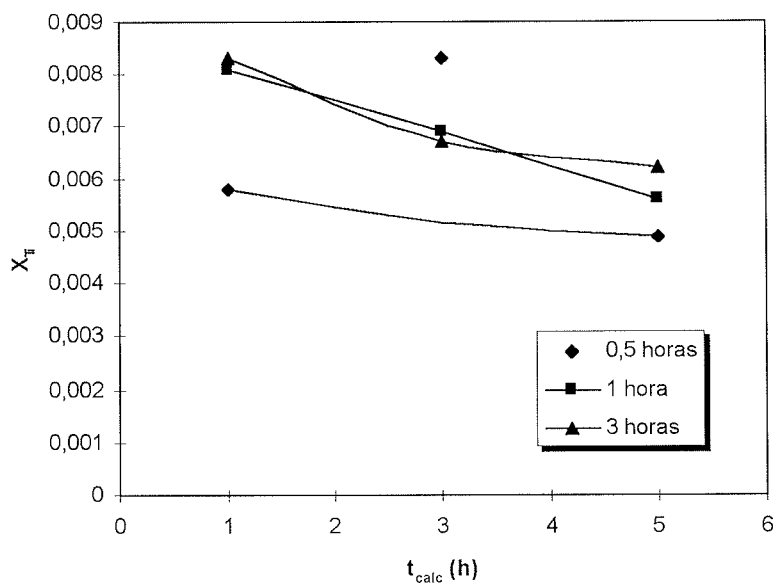


Figura 5.6.23.- Efecto del tiempo de calcinación sobre  $X_{Ti}$  ( $r_H=3$ ,  $T_{calc}=800$  °C, crisoles abiertos)

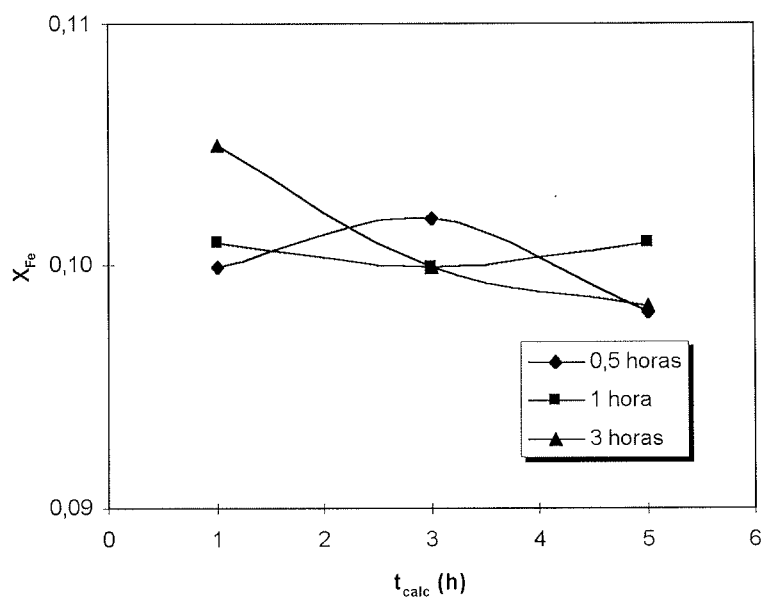


Figura 5.6.24.- Efecto del tiempo de calcinación sobre  $X_{Fe}$  ( $r_H=3$ ,  $T_{calc}=800$  °C, crisoles abiertos)

conversión de aluminio y no tiene un efecto notable sobre la conversión de titanio y hierro. Por tanto, puede decirse de nuevo que no parece conveniente proceder a la calcinación previa del caolín tampoco en el caso de reacción con el ácido sulfúrico.

**Atmósfera presente en el medio de reacción.** Con el fin de estudiar el efecto de la atmósfera de reacción se llevaron a cabo experiencias en las que los crisoles fueron tapados mediante una cubierta del mismo material. De esta forma no se logró evitar la fuga de los gases de reacción, pero se logró una atmósfera mucho más pobre en oxígeno que podría ser más parecida a la que se hallaría en un horno industrial donde la operación en recipiente cerrado a presión supone un gran inconveniente de diseño, operación, mantenimiento y seguridad. Al igual que sucedió en la reacción con hidrógenosulfato de sodio, el efecto del empleo de tapa en los crisoles fue nulo en la mayoría de las ocasiones, apreciándose diferencias leves solamente en temperaturas de reacción elevadas, donde podría pensarse en una pérdida de ácido si no se emplea tapa. No obstante, este rango de operación se halla fuera del óptimo por lo cual cabe concluir que el empobrecimiento en oxígeno de la atmósfera de reacción de un horno industrial no supondría perjuicio en la reacción.

**Dilución del ácido con agua.** Se llevaron a cabo experiencias de dilución del ácido sulfúrico, añadiendo agua hasta alcanzar concentraciones inferiores, hasta 2,25 N. El efecto de la adición de agua fue casi nulo sobre las cifras de conversión obtenidas, hallando valores prácticamente idénticos a los hallados en las experiencias realizadas en las mismas condiciones pero sin agua. Solamente a razones  $r_H$  bajas se obtuvo una conversión algo mayor, lo que implicaría que el grado de contacto entre los reactivos limita la reacción cuando el ácido se halla en muy baja proporción, cosa que no sucede para razones  $r_H$  superiores. Este comportamiento parece indicar que el agua no juega un papel relevante en la reacción entre caolín y ácido sulfúrico.

**Condiciones de operación escogidas en función de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  final obtenida.** Las condiciones de trabajo preferidas fueron aquellas que condujeron a un caolín con una razón  $R_{\text{caolín}}$  entre 2,5 y 3,5 de acuerdo con el criterio general razonado ya en el apartado 5.3.

REACCION CON ACIDO SULFURICO

**Tabla 5.6.8.-** Condiciones de operación seleccionadas en función de la razón molar  $R_{\text{caolin}}$

$T_r$ (°C)	$T_{\text{calc}}$ (°C)	$t_{\text{calc}}$ (h)	$r_H$	$R_{\text{caolin}}$ para $t_r$ (min.)		
				2	15	60
200	0	0	6	2,34	2,91	2,88
300	0	0	6	2,45	2,98	2,99
400	0	0	6	2,29	3,01	2,93
500	0	0	6	2,90	3,12	3,25
600	0	0	6	3,02	3,19	3,18
700	0	0	6	3,09	3,19	3,14
800	0	0	6	2,91	3,16	2,49
300	0	0	3	2,29	2,55	2,56
400	0	0	3	2,49	2,59	2,60
500	0	0	3	2,51	2,62	2,68
600	0	0	3	2,53	2,72	2,73

**Tabla 5.6.9.-** Condiciones de operación óptimas en el ajuste de  $R_{\text{caolin}}$  con  $\text{H}_2\text{SO}_4$

VARIABLE	UNIDADES	VALOR OPTIMO O INTERVALO
$T_r$	°C	200 – 700
$t_r$	min.	-
$r_H$	-	2,5 - 10
$T_{\text{calc}}$	°C	0
$t_{\text{calc}}$	h	0
Tapa	-	No
Agua	-	Sólo para $r_H$ bajos

**5.6.5.- Propiedades físicas de los productos de reacción**

En este apartado se presentan resultados relativos a la evolución de la superficie específica del caolín una vez ha reaccionado con  $H_2SO_4$ . De la misma forma que en la reacción con HCl y con hidrógenosulfato de sodio, la superficie específica aumentó como consecuencia de la extracción de aluminio, en la reacción con ácido sulfúrico se da también un aumento de la misma. Los análisis llevados a cabo sobre muestras de caolín lavado al que se le ha eliminado todas las sales solubles producto de la reacción muestran un aumento sensible de la superficie específica conforme aumenta el tiempo de reacción, para temperaturas de reacción de 300 y 400 °C, alcanzando valores inferiores a los obtenidos en la reacción con HCl e hidrógenosulfato de sodio, entre 70 y 100 m<sup>2</sup>/g. Para 500 °C se observa un fuerte aumento hasta 30 minutos seguido de un brusco descenso. Para 600 °C, ya sólo se da un leve aumento y luego una estabilización del valor de la superficie específica en valores muy próximos a los del caolín sin reaccionar (figura 5.6.25).

La figura 5.6.26 muestra como se da un máximo en la superficie específica para la temperatura de reacción de 400 °C, de la misma forma que en la reacción con hidrógenosulfato de sodio. Aumentar más la temperatura de reacción implica un descenso importante de la superficie específica.

Respecto de la evolución en relación a la razón molar  $r_H$ , también en la reacción con ácido sulfúrico se aprecia un aumento de la superficie específica conforme aumenta  $r_H$ , independientemente de la temperatura de reacción. Únicamente se observa un ligero descenso para tiempos de reacción cortos y valores de  $r_H = 3$ . Para un valor de 6 se aprecia un crecimiento continuo (figuras 5.6.27 y 5.6.28). 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:

$$S_{BET} = -0,903r_H^2 + 21,352r_H + 4,066 \quad (5.6.1)$$

El coeficiente de correlación hallado es  $r^2 = 0,998$

REACCION CON ACIDO SULFURICO

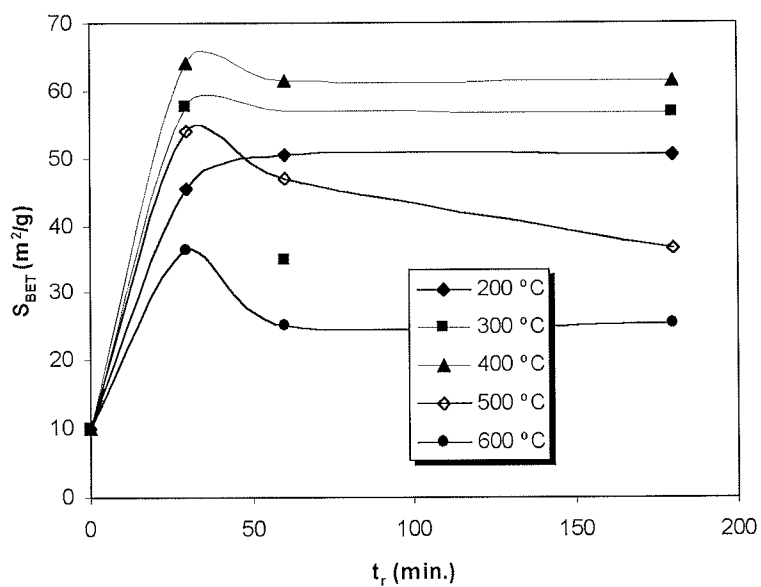


Figura 5.6.25.- Efecto del tiempo de reacción sobre la superficie específica  $S_{BET}$  ( $r_H = 3$ , crisoles abiertos)

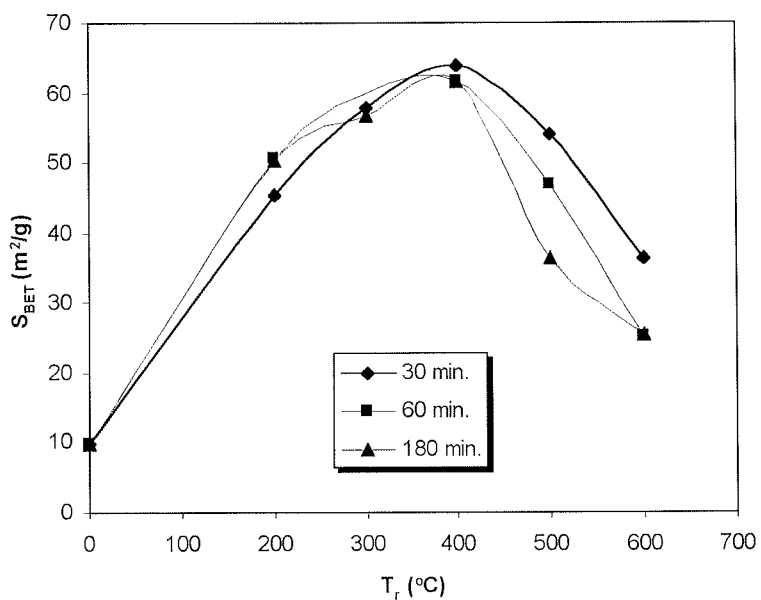


Figura 5.6.26.-  $S_{BET}$  frente a  $T_r$  para diferentes tiempos de reacción ( $r_H = 3$ , crisoles abiertos)

RESULTADOS Y DISCUSION

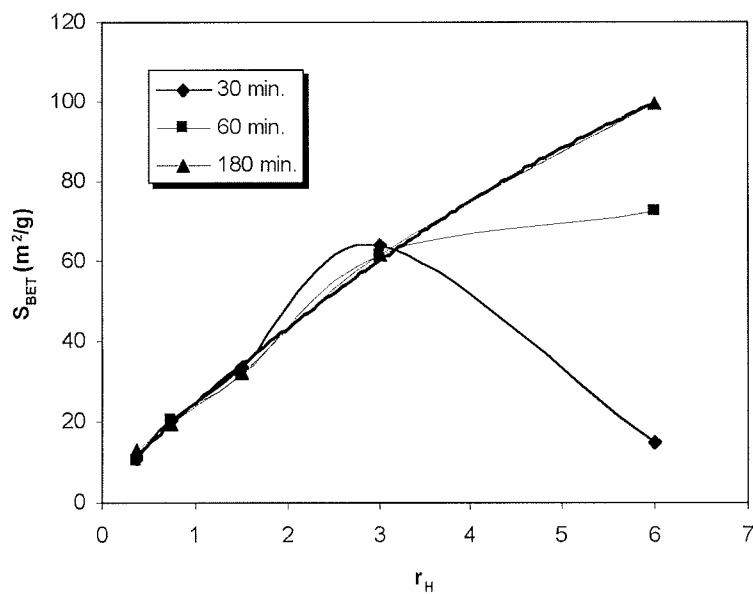


Figura 5.6.27.-  $S_{BET}$  frente a  $r_H$  para diferentes tiempos de reacción ( $T_r = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

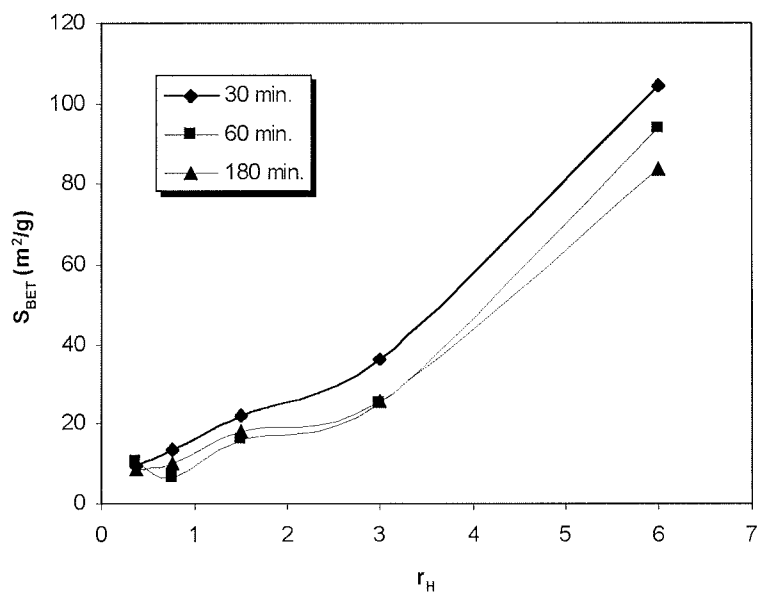


Figura 5.6.28.-  $S_{BET}$  frente a  $r_H$  para diferentes tiempos de reacción ( $T_r = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ )



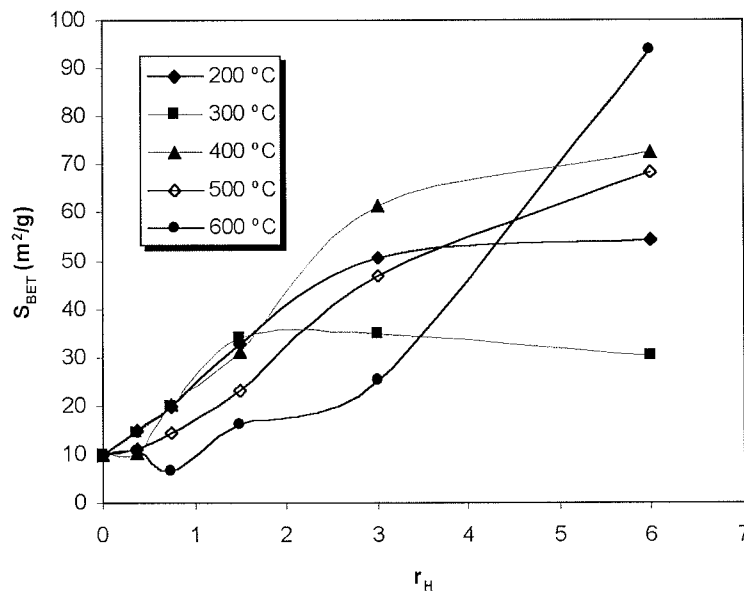


Figura 5.6.29.-  $S_{BET}$  frente a  $r_H$  para diferentes temperaturas de reacción ( $t_r = 60$  min.)

Las figuras 5.6.30 y 5.6.31 muestran la dependencia entre la superficie específica y la conversión de aluminio y hierro, respectivamente. Como sucedió en las reacciones con HCl y con hidrógenosulfato de sodio, no se da una relación clara pudiendo observarse únicamente tendencias. Las líneas muestran que es precisa una conversión mayor para aumentar la superficie específica, y la poca correlación puede ser debida al tipo de nuevas superficies que se generan durante la reacción. Estas podrían bien corresponder a poros y no a superficies abiertas del tipo rendija, donde se debería apreciar una mayor interrelación entre superficie específica y conversión. De la misma manera que en las reacciones con HCl y con hidrógenosulfato de sodio, se puede aquí considerar la evolución de la superficie específica respecto de la extracción conjunta de aluminio y hierro,  $X_{M3+}$ .

### 5.6.6.- Imágenes de microscopía electrónica

Los comentarios son muy semejantes a los que se realizaron en el caso de la reacción con hidrógenosulfato de sodio.

RESULTADOS Y DISCUSION

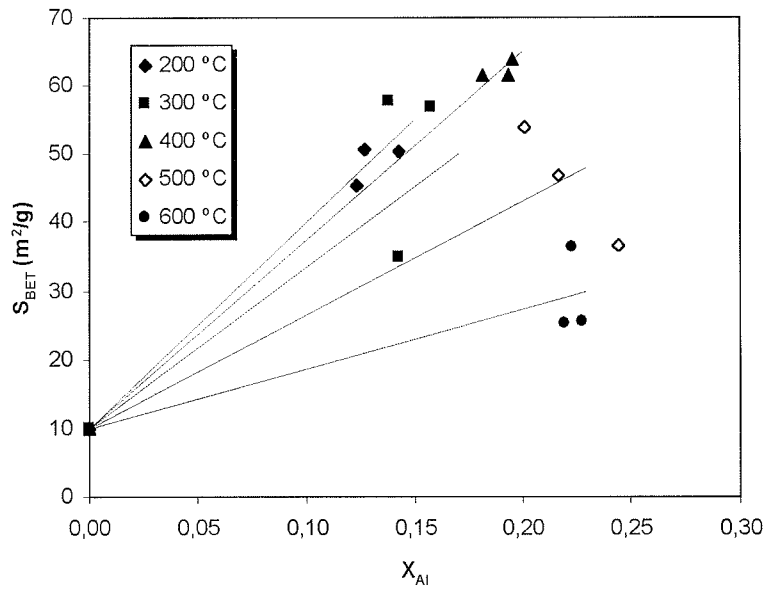


Figura 5.6.30.-  $S_{BET}$  frente a  $X_{Al}$  para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 3$ , crisoles abiertos)

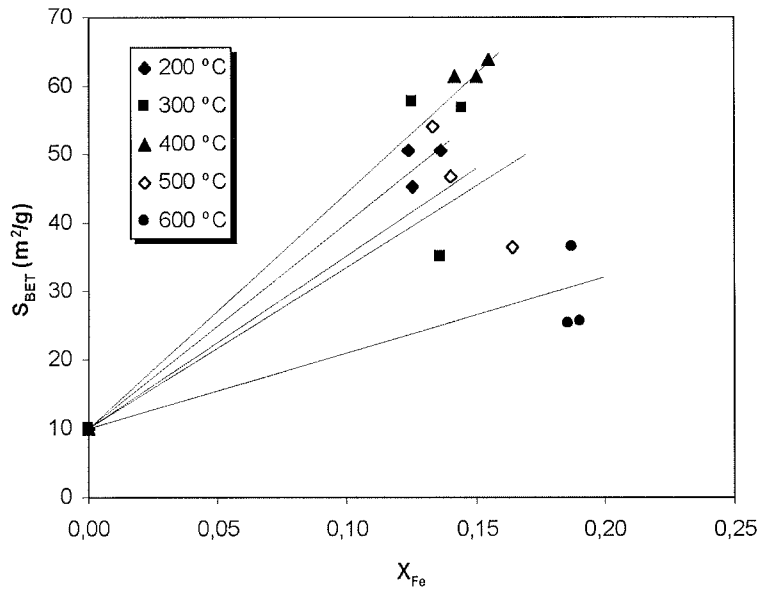


Figura 5.6.31.-  $S_{BET}$  frente a  $X_{Fe}$  para diferentes temperaturas de reacción ( $r_H = 3$ , crisoles abiertos)

## REACCION CON ACIDO SULFURICO

Las imágenes de microscopía SEM muestran partículas de caolinita y mica junto a productos de reacción. Mientras que las partículas de mica no suelen mostrar presencia de S en el análisis EDS, las partículas de caolinita sí que lo presentan. Esto significa que son las partículas de caolinita las que reaccionan mayoritariamente con el ácido sulfúrico. La distribución de Al y S es irregular a lo largo de la superficie de la partícula de caolinita, observándose una proporción mayor en los extremos que en el centro de la partícula. Ello implica que (i) la reacción tiene lugar en los extremos de la partícula y se dirige radialmente hacia el interior y (ii) los productos de reacción tienen tendencia a migrar hacia los extremos de la partícula, motivo por el cual se les encuentra mayoritariamente en esta región. En algunas ocasiones se aprecian zonas de la partícula de caolinita que presentan únicamente Si y Al, es decir, que se hallan desprovistas de productos de reacción.

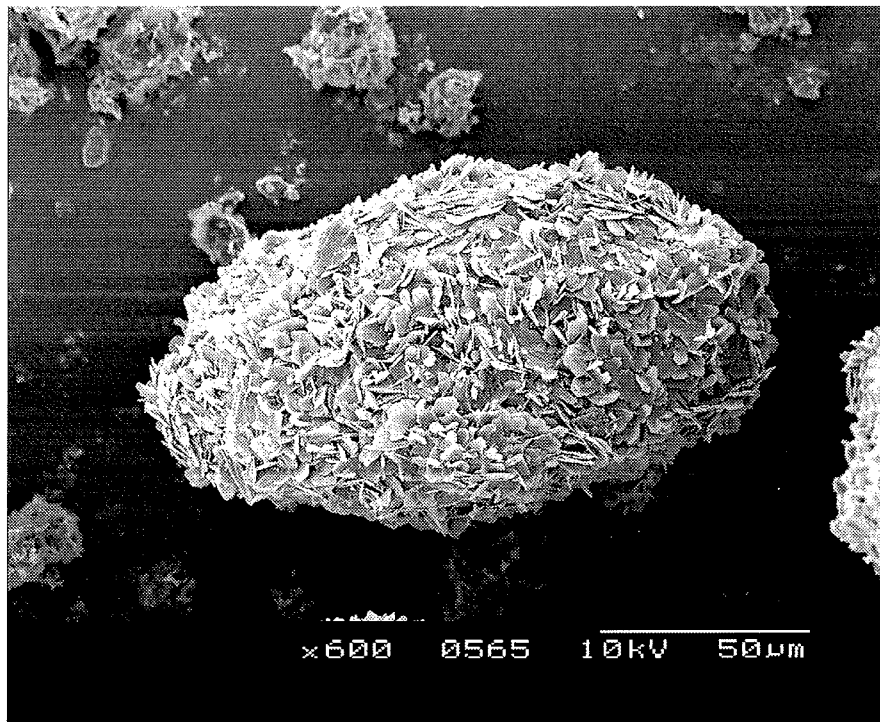
Las agrupaciones de partículas muestran mayoritariamente la presencia de Al y S lo cual es indicador de que las láminas que se aprecian en las imágenes no corresponden a partículas de caolinita, sino a productos de reacción.

Las partículas que han reaccionado con ácido sulfúrico se presentan agrupadas y unidas por los productos de reacción. Puede apreciarse la existencia de una estructura de mesoporos formada por las aberturas dejadas entre partículas. Esta estructura no es, no obstante, la responsable de la porosidad de las partículas de caolinita, las cuales tienen su propia estructura de poros que no es visible al microscopio electrónico.

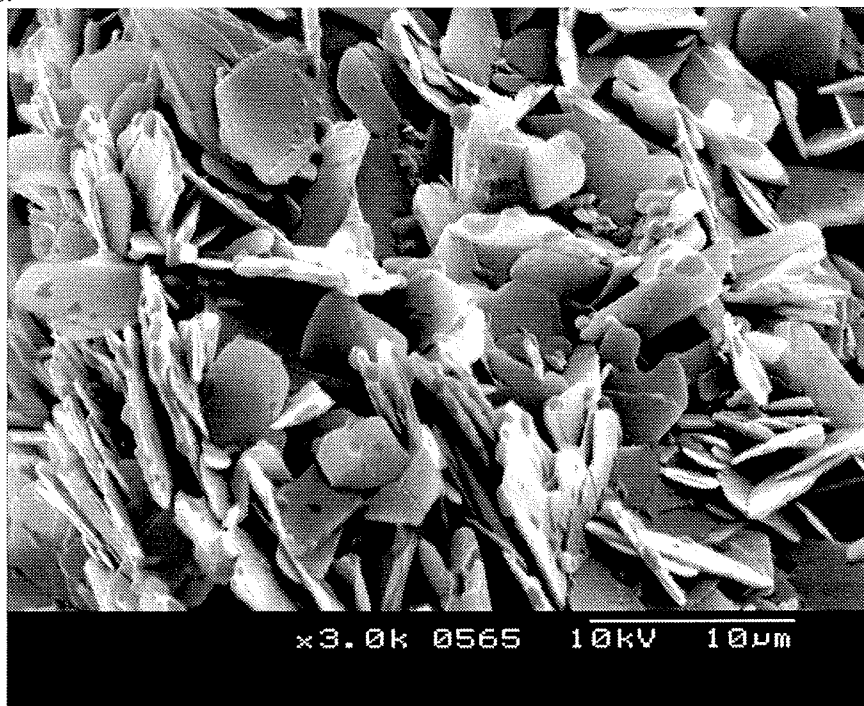
En ocasiones puede apreciarse también la existencia de zonas lisas que han sido probablemente atravesadas por gases durante el curso de la reacción (figura 5.6.35). Pueden apreciarse también las formaciones de sulfato de aluminio.

### **5.6.7.- Cinética de la reacción con $H_2SO_4$**

De la misma manera que sucede con el hidrógenosulfato de sodio, no se ha descrito en la literatura ningún modelo cinético para esta reacción por lo que se aplicarán los modelos generales para reacciones sólido-fluido (ver apéndice 9.6 para una revisión de los mismos). La reacción tiene lugar entre un sólido, cuya geometría ideal es de placas planas hexagonales, y un líquido o un gas, según las condiciones de operación.

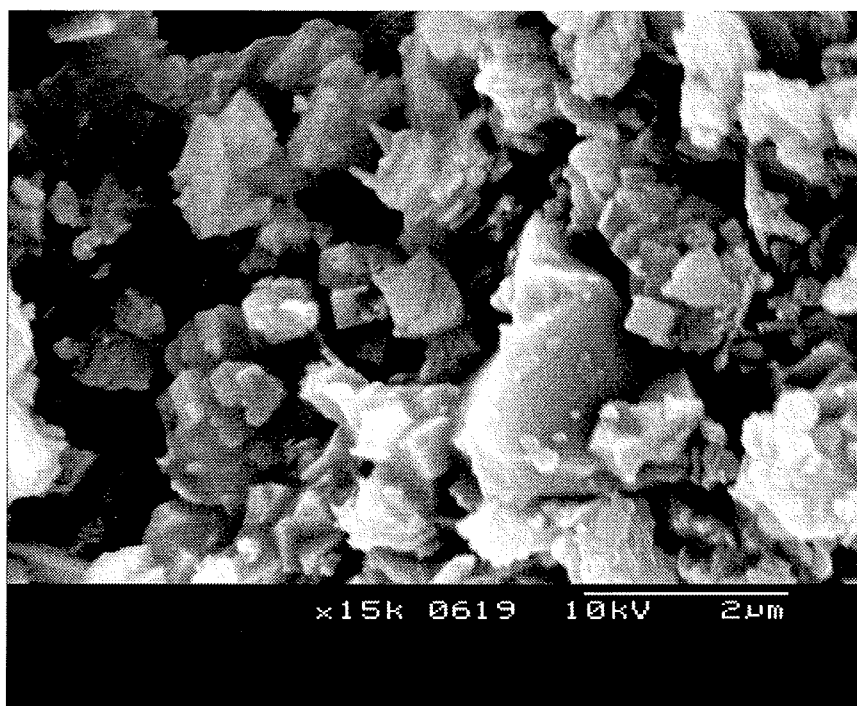


**Figura 5.6.32.-** Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con  $H_2SO_4$  ( $T_r=200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_r=30\text{ min.}$ ,  $r_H = 6$ , crisoles abiertos). Vista de conjunto de un aglomerado de partículas.

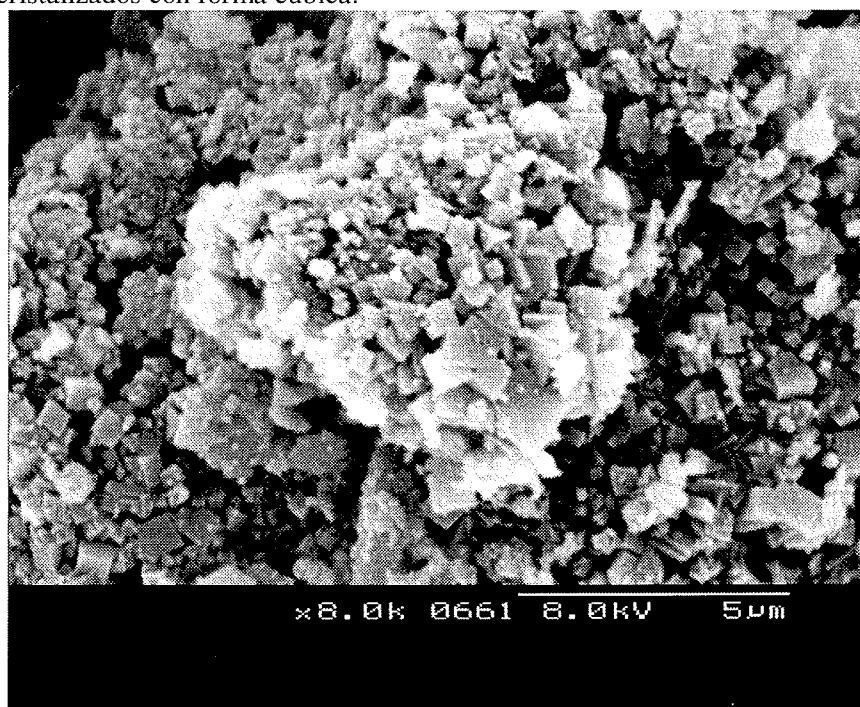


**Figura 5.6.33.-** Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con  $H_2SO_4$  ( $T_r=200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_r=30\text{ min.}$ ,  $r_H = 6$ , crisoles abiertos). Detalle.

## REACCION CON ACIDO SULFURICO



**Figura 5.6.34.-** Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (T<sub>r</sub>=600 °C, t<sub>r</sub>=30 min., r<sub>H</sub> = 6, crisoles abiertos). Detalle en el que se aprecian productos de reacción cristalizados con forma cúbica.



**Figura 5.6.35.-** Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (T<sub>r</sub>=1000 °C, t<sub>r</sub>=30 min., r<sub>H</sub> = 6, crisoles abiertos). Detalle en el que se aprecian productos de reacción cristalizados con forma cúbica.

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Extracción de aluminio.** Las curvas conversión – tiempo muestran nuevamente dos zonas diferentes, aunque aquí la conversión aumenta muy rápidamente para tiempos de reacción muy cortos. Por ello, el tramo lineal es muy pequeño y las curvas dan, más bien, el aspecto de tener únicamente un tramo asintótico. En el caso de este segundo tramo las causas que lo originan son bien diferentes de las que concurren en el caso de la reacción con hidrógenosulfato de sodio. Aquí el ácido sulfúrico se calienta y evapora rápidamente dando lugar a compuestos gaseosos que circulan por los intersticios de las partículas de caolín a gran velocidad como consecuencia de la transmisión de calor por convección. Esto coopera a una elevada velocidad de reacción en el tramo inicial, pero el segundo tramo es más bien debido a un agotamiento del reactivo y no a un problema de difusión en la capa de cenizas. Como se aprecia en las imágenes de microscopía electrónica, efectivamente existe una capa de cenizas aunque ésta es mucho menor, lo cual vendría a abundar en la hipótesis de que el tramo asintótico tiene lugar como consecuencia de un agotamiento del reactivo. Este hecho no se puede constatar a base de comparar curvas conversión – tiempo para diferentes valores de  $r_H$ , al ser el tramo inicial de elevada velocidad, lo cual hace que las diferencias observadas puedan bien ser debidas a error experimental.

El modelo de núcleo decreciente (MND) predice, para reacciones suficientemente rápidas, que la etapa controlante es la de difusión a través de la película gaseosa. Esta conclusión es la misma que alcanzan los modelos de conversión uniforme (MCU) y de partícula granulada (MPG) que propone, para partículas laminares, cilíndricas o esféricas, una cinética de orden cero cuya expresión es paralela a la propuesta para el hidrógenosulfato de sodio:

$$X_{Al} = kt \quad (5.6.1)$$

donde  $X_{Al}$  es la conversión de aluminio,  $k$  es la constante cinética de orden cero ( $s^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo de reacción (s). La tabla 5.6.10 muestra los resultados obtenidos a partir del ajuste matemático de la expresión cinética de orden cero. Los coeficientes de correlación obtenidos, allí donde se dispuso de suficientes puntos, son razonablemente aceptables y el intervalo de confianza es, asimismo, aceptable para un valor de  $\alpha = 0,90$ .

REACCION CON ACIDO SULFURICO

**Tabla 5.6.10.-** Modelo cinético de orden cero para el aluminio

( $T_{\text{calc}} = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{calc}} = 0\text{h}$ )

$T_r$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$r_H$	$t_r$ (min.)	$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$r^2$
200	6	10	$4,51\text{E-}04 \pm 1,29\text{E-}04$	0,998
300	6	5	$5,97\text{E-}04 \pm 1,26\text{E-}03$	0,900
400*	6	3	$1,48\text{E-}03$	1,000
500*	6	1	$3,95\text{E-}03$	1,000
600*	6	1	$4,25\text{E-}03$	1,000
700*	6	1	$4,30\text{E-}03$	1,000
800*	6	1	$4,57\text{E-}03$	1,000
300	3	3,5	$6,67\text{E-}04 \pm 4,65\text{E-}04$	0,973
400*	3	1	$1,12\text{E-}03$	1,000
500*	3	1	$2,33\text{E-}03$	1,000
600*	3	1	$2,46\text{E-}03$	1,000

\* Los valores correspondientes a series marcadas con asterisco han sido estimados a partir de dos puntos únicamente

**Extracción de hierro.** Los resultados obtenidos pueden razonarse mediante criterios paralelos a los empleados para el aluminio. Por ello se ajustó también un modelo cinético de orden cero como el descrito por la expresión:

$$X_{\text{Fe}} = kt \quad (5.6.2)$$

donde  $X_{\text{Fe}}$  es la conversión de hierro,  $k$  es la constante cinética de orden cero ( $\text{s}^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo de reacción (s). La tabla 5.6.11 muestra los resultados obtenidos a partir del ajuste matemático de la expresión cinética de orden cero. Los coeficientes de correlación obtenidos, allí donde se dispuso de suficientes puntos, son razonablemente aceptables y el intervalo de confianza es, asimismo, aceptable para un valor de  $\alpha = 0,90$ .

**Extracción de titanio.** Los resultados obtenidos son muy desiguales por lo que resulta difícil predecir el modelo cinético al que se ajusta la reacción.

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Tabla 5.6.11.-** Modelo cinético de orden cero para el hierro

( $T_{\text{calc}} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{calc}} = 0\text{h}$ )

$T_r$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Gamma_{\text{H}}$	$t_{\text{reacció}}$ (min.)	$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$r^2$
200	6	10	$2,97\text{E}-04 \pm 2,47\text{E}-05$	0,991
300	6	5	$5,62\text{E}-04 \pm 3,30\text{E}-04$	0,782
400*	6	3	$1,02\text{E}-03$	1,000
500*	6	1	$2,93\text{E}-03$	1,000
600*	6	1	$3,02\text{E}-03$	1,000
700*	6	1	$2,99\text{E}-03$	1,000
800*	6	1	$2,91\text{E}-03$	1,000
300	3	3,5	$6,11\text{E}-04 \pm 5,80\text{E}-05$	0,994
400*	3	1	$1,41\text{E}-03$	1,000
500*	3	1	$1,99\text{E}-03$	1,000
600*	3	1	$2,05\text{E}-03$	1,000

\* Los valores correspondientes a series marcadas con asterisco han sido estimados a partir de dos puntos únicamente

### Dependencia de la constante cinética con la temperatura de reacción

Una vez escogido el modelo cinético para la reacción del caolín con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se estudió la variación de la constante cinética  $K$  con la temperatura de reacción para el aluminio en aquellas reacciones que condujeron a razones molares  $R_{\text{caolín}}$  en el rango seleccionado. Se estudió el modelo propuesto por Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.4)$$

donde  $A$  es el factor de frecuencia de Arrhenius,  $E_a$  es la energía de activación en  $\text{kJ/mol}$ ,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura de reacción en  $\text{K}$ .

Del mismo modo que sucede en la reacción con  $\text{HCl}$  y  $\text{NaHSO}_4$ , los valores de  $E_a$  son relativamente bajos, lo cual implica un aumento relativamente pequeño de la velocidad de reacción con la temperatura de reacción (Levenspiel, 1981). Por otro lado, los valores bajos de energía de activación, en el orden de magnitud en el que se



## REACCION CON ACIDO SULFURICO

**Tabla 5.6.12.-** Valores de  $E_a$  para la reacción de  $H_2SO_4$  con caolín en las condiciones de operación seleccionadas

$T_r$ (°C)	$r_{II}$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
300 – 500	3	19,6	0,9528
500 - 600	3	3,1	1,0000
300 – 500	6	34,5	0,9887
500 - 800	6	3,1	0,9418

encuentran los resultados obtenidos, han sido habitualmente atribuidos a reacciones catalíticas o bien a reacciones en las que intervienen poros en los que se da una fuerte resistencia a la difusión (Levenspiel, 1981 y 1986). La conclusión es, una vez más, que la reacción química no es la etapa limitante del proceso, sino más bien los procesos físicos, como por ejemplo la difusión. Esto concuerda con la geometría de las partículas, así como con la disposición del aluminio dentro de las mismas.

### 5.6.8.- Mecanismos de reacción

De la misma manera que en el apartado 5.5.8, en este apartado se discuten las diferentes reacciones observadas y se propone un mecanismo para la reacción entre el  $H_2SO_4$  y el caolín. Las técnicas utilizadas han sido la difracción de rayos X y el análisis termogravimétrico. Para estudiar los intermedios de reacción con estructura cristalina se llevaron a cabo experiencias en la cámara de altas temperaturas, obteniendo espectros XRD durante la reacción. Los productos finales de la reacción se estudiaron tanto en la cámara de altas temperaturas como en los productos obtenidos en la mufla.

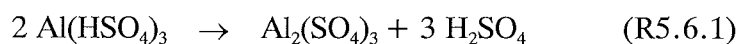
#### Reacción de caolín con $H_2SO_4$

Se presenta a continuación los datos más relevantes correspondientes a la evolución de caolín, intermedios y productos de reacción.

**Caolinita, mica y cuarzo. (i) Efecto de la temperatura de reacción.** La reacción del ácido sulfúrico con el caolín afecta de manera diferente a cada uno de los componentes del caolín. El componente que reacciona con más facilidad es la caolinita, observándose este hecho por una disminución sensible de la intensidad de todos sus picos característicos con el tiempo y la temperatura de reacción, que puede seguirse de un

modo simple a través del pico en  $2\theta = 12,3$ . Esto hace pensar que es este componente el que participa mayoritariamente en la cantidad total de aluminio extraído. Sin embargo, este hecho debe constatarse por otras observaciones (intermedios y productos de reacción) cuando se trabaja a temperaturas superiores a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ya que por encima de dicha temperatura los picos correspondientes a la caolinita sufren una pérdida de intensidad debida a la deshidroxilación y formación de metacaolinita, sin estructura cristalina. La mica muestra una reactividad inferior, hecho que se induce a partir de sus picos característicos, los cuales muestran una disminución de intensidad apreciable solamente en condiciones de reacción muy severas: temperaturas superiores a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (sólo se estudió para  $r_H = 6$ ). Esta disminución se observa a temperaturas  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  superiores cuando se calcina el caolín, lo cual permite decir que la mica participa, aunque en un bajo porcentaje, en la cantidad total de aluminio extraído. En el momento en que la mica reacciona para dar aluminio, la temperatura de reacción reinante hace que se formen compuestos insolubles (alúmina, mullita y/o aluminosilicatos). El cuarzo permanece prácticamente invariable en todas las condiciones de reacción estudiadas. **(ii) Efecto de la razón molar  $r_H$ .** Cuando se aumenta la razón molar  $r_H$  se observa un aumento de la extracción de aluminio. Sin embargo este punto debe matizarse de la siguiente manera: para temperaturas de reacción bajas, por debajo de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , solamente se observan cambios sustanciales en los espectros de difracción para  $r_H$  superior a  $0,75$ . Para temperaturas de reacción iguales o superiores a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observa reacción para todos los valores de  $r_H$  estudiados. Este hecho no implica que no se de reacción sino que no aprecian intermedios, únicamente una pequeña cantidad de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (obsérvese que las curvas de conversión de aluminio frente a tiempo sí que muestran un cierto grado de conversión incluso en las condiciones de reacción más suaves). **(iii) Efecto de la atmósfera de reacción.** No se observan diferencias apreciables para caolinita y mica. **(iv) Efecto de la calcinación previa del caolín.** No puede deducirse nada para la caolinita porque los picos de cada uno han desaparecido o disminuído muy sensiblemente previa reacción como consecuencia de la calcinación. En el caso de la mica se observa que los picos correspondientes a este componente no disminuyen su intensidad en las muestras calcinadas previamente. **(v) Efecto de la concentración del ácido.** Para dos experimentos realizados a la misma temperatura de reacción se observan picos más intensos en las muestras que han reaccionado con ácido sulfúrico sólo que en el caso en que se ha adicionado agua cuando la temperatura de reacción es inferior a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por encima de esta temperatura de reacción no hay diferencias apreciables. Esto podría implicar que, a temperaturas de reacción inferiores a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el agua forma sales hidratadas porque no se evapora.

$\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ . (i) *Efecto de la temperatura de reacción y la razón molar  $r_H$* . Este producto aparece en los experimentos realizados a temperaturas inferiores o iguales a 300 °C y razones  $r_H$  superiores a 0,75 ( $2\theta = 11,4$ ). Su aparición es más temprana en el tiempo cuanto mayor es el valor de  $r_H$ . Así, para  $r_H = 6$  y  $T_r = 150$  °C se observa su aparición en la primera muestra (tiempo de reacción 15 minutos) y la intensidad del pico característico aumenta considerablemente con el tiempo. Este compuesto descompone para dar lugar a  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . De los espectros de difracción no puede asegurarse, no obstante, que el paso de uno a otro sea directo sino que podría tener lugar a través de un compuesto amorfo (podría tratarse del mismo  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  que es amorfo en ese momento). La reacción que describiría el paso del sulfato ácido a sulfato de aluminio es:



que concuerda con la reacción descrita por Vandorpe (1973), quién describió la descomposición del  $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$  en torno a los 220 °C. De lo expuesto se desprende que el  $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$  es un compuesto que aparece únicamente cuando existe una gran proporción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gran cantidad de agua presente en el medio de reacción<sup>1</sup> y una temperatura de reacción suave (150 – 200 °C). Por debajo de 150 °C la reacción es sumamente incompleta, hecho que se constata por la presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en las muestras para todos los valores de  $r_H$  y tiempos de reacción (es necesario resaltar el poco interés que tiene obtener muestras mojadas todavía con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ya que la reacción puede continuar una vez se ha extraído la muestra de la mufla y, como consecuencia, la razón  $R_{\text{caolín}}$  sería difícil de controlar). Finalmente, hay que decir que la formación de  $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$  podría no ser el resultado directo de la reacción del ácido sulfúrico con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente en la caolinita, sino que esta reacción podría dar lugar a  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  el cual, en función de las condiciones de reacción reinantes, daría lugar a la sal ácida  $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$  (véase por ejemplo Mellor, 1947). (ii) *Efecto de la atmósfera de reacción*. El efecto de trabajar con crisoles cerrados consiste en una prolongación en el tiempo de la presencia de este producto. En los casos en que se emplearon crisoles cerrados también se observa que el compuesto aparece hasta temperaturas algo superiores,  $T_r = 300$  °C. Esto implicaría que el compuesto solamente aparece en aquellas condiciones de operación en las que se da un exceso de agua y/o de ácido sulfúrico.

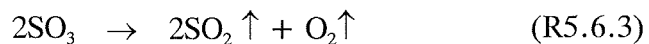
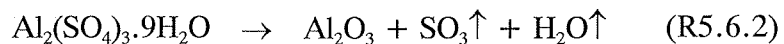
---

<sup>1</sup> Cuando se habla de gran cantidad de agua en este apartado, no debe confundirse con las cantidades empleadas en la reacción de una solución acuosa del ácido que contiene una suspensión de caolín, sino que se refiere más bien a las cantidades de agua disponibles en el caolín mismo y en el ácido sulfúrico concentrado.

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Al<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O.** Este compuesto también aparece a temperaturas de reacción bajas (150 a 200 °C) y únicamente en tiempos de reacción bajos (menos de 45 minutos). Solamente se observa su presencia en los experimentos realizados con adición de agua y, exclusivamente, cuando  $r_H = 3$ . De los espectros de difracción de rayos X parece desprenderse que es este compuesto el que da lugar a la aparición de Al(HSO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ya que éste aparece justo cuando el primero desaparece.

**Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.** El sulfato de aluminio anhidro es el producto que se observa en un mayor rango de condiciones de trabajo. Se halla en todas las temperaturas de reacción estudiadas excepto en  $T_r = 150$  °C y  $T_r = 1000$  °C. La intensidad de los picos de difracción de este compuesto aumenta conforme aumenta la temperatura de reacción, hecho que podría relacionarse con la mayor conversión de Al. Como puede verse en la figura 5.6.13, en la que se presenta la conversión de aluminio frente a la temperatura de reacción, la conversión cae a temperaturas superiores a 800 °C. A temperaturas superiores a 800 °C se sigue observando un cierto grado de conversión, aunque menor, lo cual concuerda con la disminución de la intensidad de los picos correspondientes al Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> que se transforma en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta reacción ha sido ya descrita para el Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Davey et al., 1963):



El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no forma una fase cristalina, sino amorfa (véase más adelante en este apartado). Cuando el valor de  $r_H$  aumenta, fijadas las otras variables, se observa también una intensidad mayor de los picos de difracción correspondientes al Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> lo cual corrobora lo dicho anteriormente. La adición de agua retarda la aparición del producto, probablemente debido a la formación de fases hidratadas como por ejemplo Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·17H<sub>2</sub>O. Cuando se trabaja con crisoles cerrados la aparición de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> se da antes (200 °C).

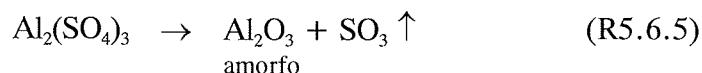
**Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·17H<sub>2</sub>O.** El pico seguido ha sido  $2\theta = 6,8$ . Este compuesto aparece preferentemente a temperaturas de reacción bajas, 150 y 200 °C. Aparece desde el principio de la reacción y su intensidad disminuye suavemente conforme avanza el tiempo y la temperatura de la reacción. Desaparece para dar lugar al sulfato anhidro:



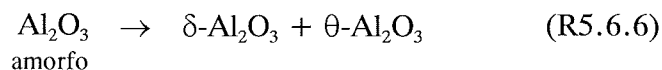
## REACCION CON ACIDO SULFURICO

Aparece en razones  $r_H = 3$  e inferiores. Para valores superiores de  $r_H$ , en su lugar aparece el  $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$  lo cual confirma de nuevo que esta sal ácida aparece debido a la presencia de un exceso de ácido sulfúrico.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es algo difícil describir cuando aparece este compuesto dado que se forma por descomposición térmica del  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  dando lugar a una fase intermedia amorfa (Davey et al., 1963):



El óxido de aluminio amorfo evoluciona hacia una serie de fases cristalinas entre las que cabe citar  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  o  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  cuando la temperatura de reacción es del orden de 800 a 1000 °C. Estos compuestos han sido descritos por distintos autores (para una revisión de la literatura véase el trabajo de Davey, 1963):



Comparando los productos obtenidos a temperaturas de reacción del orden de 800 a 1000 °C con los obtenidos por calcinación simple del caolín se observa que en los segundos se da la aparición de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mientras que en los primeros aún se observa una fase amorfa. Esto implicaría que los productos de la reacción de caolín con ácido sulfúrico inhiben la cristalización de la alúmina. Probablemente el producto que es responsable de dicha inhibición sea el  $\text{SO}_3$  (Knutsen y Searcy, 1978).

**Mullita.** En los productos de reacción del ácido sulfúrico con caolín se observa la aparición temprana de mullita: mientras que en la calcinación simple del caolín su aparición se espera en torno a los 1050 °C en los productos obtenidos en los experimentos ésta se observa para temperaturas de reacción del orden de 1000 °C. Esto se podría explicar como una consecuencia lógica de la aparición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  el cual se segrega de la estructura remanente de la caolinita dejando una fase rica en  $\text{SiO}_2$ . La recombinación de ambas fases para dar lugar a mullita se halla favorecida de este modo por la acción del ácido sulfúrico.

RESULTADOS Y DISCUSION

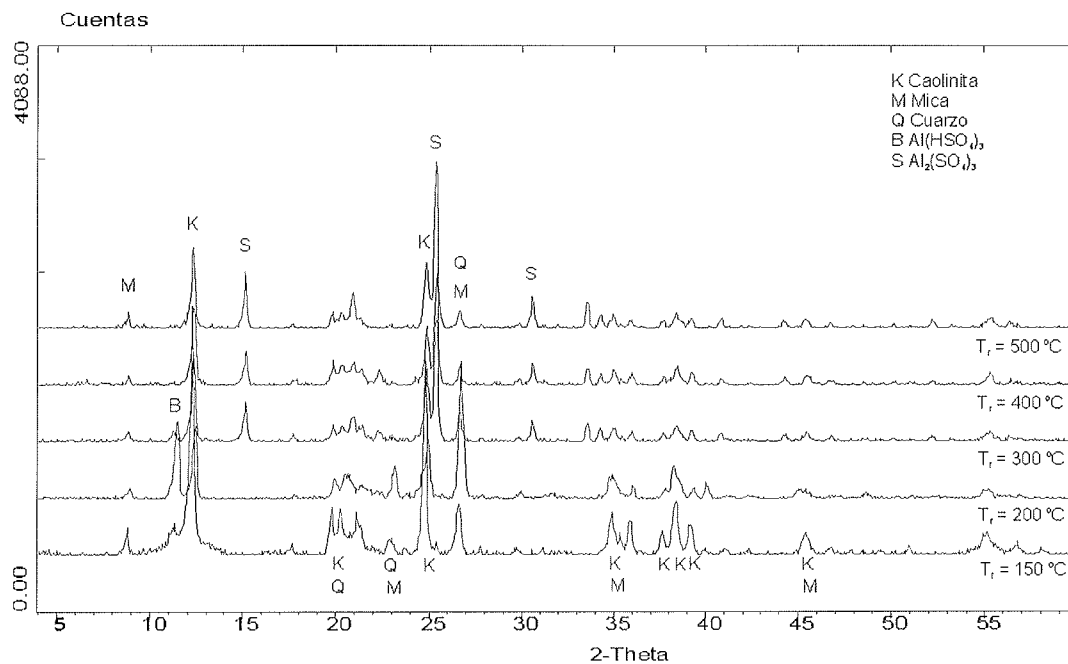


Figura 5.6.36.- Espectros XRD correspondientes a la reacción de caolín con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (t<sub>r</sub> = 15 min, r<sub>H</sub> = 6, crisoles abiertos)

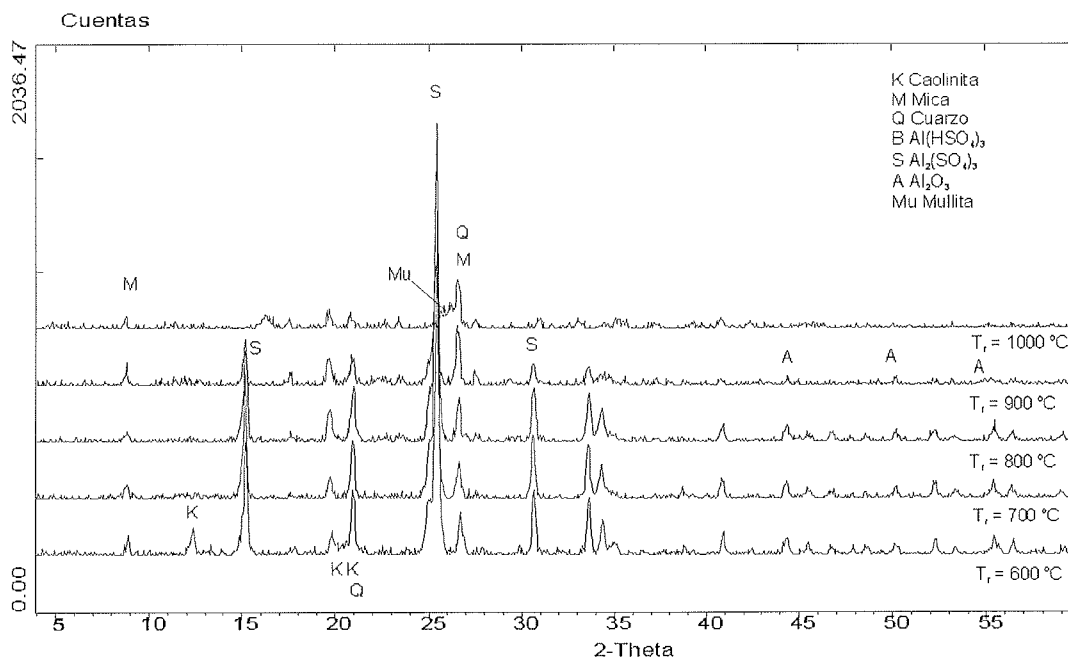


Figura 5.6.37.- Espectros XRD correspondientes a la reacción de caolín con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (t<sub>r</sub> = 15 min, r<sub>H</sub> = 6, crisoles abiertos) (cont.)

REACCION CON ACIDO SULFURICO

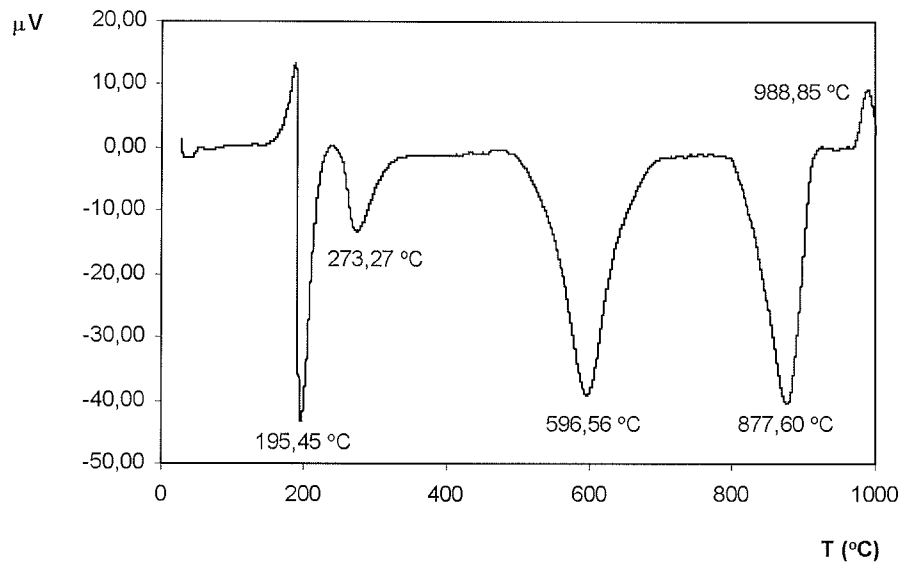


Figura 5.6.38.- Diagrama DTA para una mezcla caolín – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de razón r<sub>H</sub> = 6

Tabla 5.6.13.- Picos hallados por DTA para la reacción de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con caolín y sus reacciones químicas asociadas

PICO DTA (°C)	REACCION QUIMICA
195,45	$2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}\uparrow$
273,27	$2 \text{AlH}(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}\uparrow + 3 \text{SO}_3\uparrow$ (ó $3\text{H}_2\text{SO}_4$ )
596,56	Caolínita $\rightarrow$ Metacaolínita
877,60	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3\uparrow$
988,85	Metacaolínita $\rightarrow$ Mullita

Propuesta de un mecanismo de reacción

La reacción entre caolín y ácido sulfúrico es, pues, relativamente simple cursando mediante la formación de sulfato de aluminio. Las sales hidratadas obtenidas con posterioridad indican que los productos de reacción pueden ser fácilmente lixiviados incluso una vez se ha producido el enfriamiento, al no aparecer ningún compuesto que presente una baja solubilidad. En base a los resultados obtenidos, el mecanismo que se propone es el siguiente:

(i) *Temperaturas bajas*. Aquellas en las que el  $H_2SO_4$  no se evapora y la caolinita no libera una cantidad sensible de agua (inferiores a 450 °C). La reacción sería consecuencia de la acción directa del  $H_2SO_4$  sobre el  $Al_2O_3$  existente y la velocidad de la reacción estaría en función directa de la temperatura de reacción. Los productos de reacción estarían fuertemente localizados en aquellos puntos en los que el  $H_2SO_4$  mojó las partículas de caolín. En este rango de temperaturas se encuentran distintos sulfatos de aluminio hidratados, consecuencia de la presencia de una alta cantidad de agua, y  $Al(HSO_4)_3$  que se forma como consecuencia de un exceso de ácido sulfúrico:



(ii) *Temperaturas altas*. En las que el efecto relevante es el gran aporte energético que hace que el agua de la caolinita se libere muy deprisa al mismo tiempo que se da una evaporación súbita del ácido sulfúrico (temperaturas superiores a 450 °C). Esto hace que la reacción no tenga lugar en una gran extensión, probablemente debido al agotamiento temprano de uno de los reactivos. Al mismo tiempo, las elevadas temperaturas permiten el paso de sulfato de aluminio  $Al_2(SO_4)_3$  a  $Al_2O_3$  lo cual, aunque no es un impedimento para que tenga lugar la reacción, sí que deja el aluminio en una forma muy poco conveniente para su posterior lixiviación. Se puede decir de alguna manera que este rango de temperaturas daría lugar a aluminio no efectivo para la reacción. En este rango de temperaturas solamente se obtiene  $Al_2(SO_4)_3$  y este pasa progresivamente a diferentes formas cristalinas de  $Al_2O_3$ , paso que tiene lugar a través de una fase amorfa transitoria.

## 5.7.- COMPARACION DE LA ACCION DE HCl, NaHSO<sub>4</sub> Y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> SOBRE EL CAOLIN

### 5.7.1.- Elección de las materias primas de uso industrial

En base a los resultados hallados puede concluirse que los caolines idóneos para su acondicionamiento y posterior utilización como materia prima en la síntesis de zeolita X serán aquellos con un elevado contenido en caolinita. Obviamente, sería deseable disponer de una caolinita pura química y mineralógicamente, aunque no resulta imprescindible. Como se ha visto, el cuarzo presente en el caolín participa poco en las reacciones con ácidos, sales y álcalis por lo que resultará conveniente disponer de un caolín con bajo contenido en cuarzo, preferiblemente



COMPARACION DE LA ACCION DE HCl, NaHSO<sub>4</sub> Y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> SOBRE EL CAOLIN

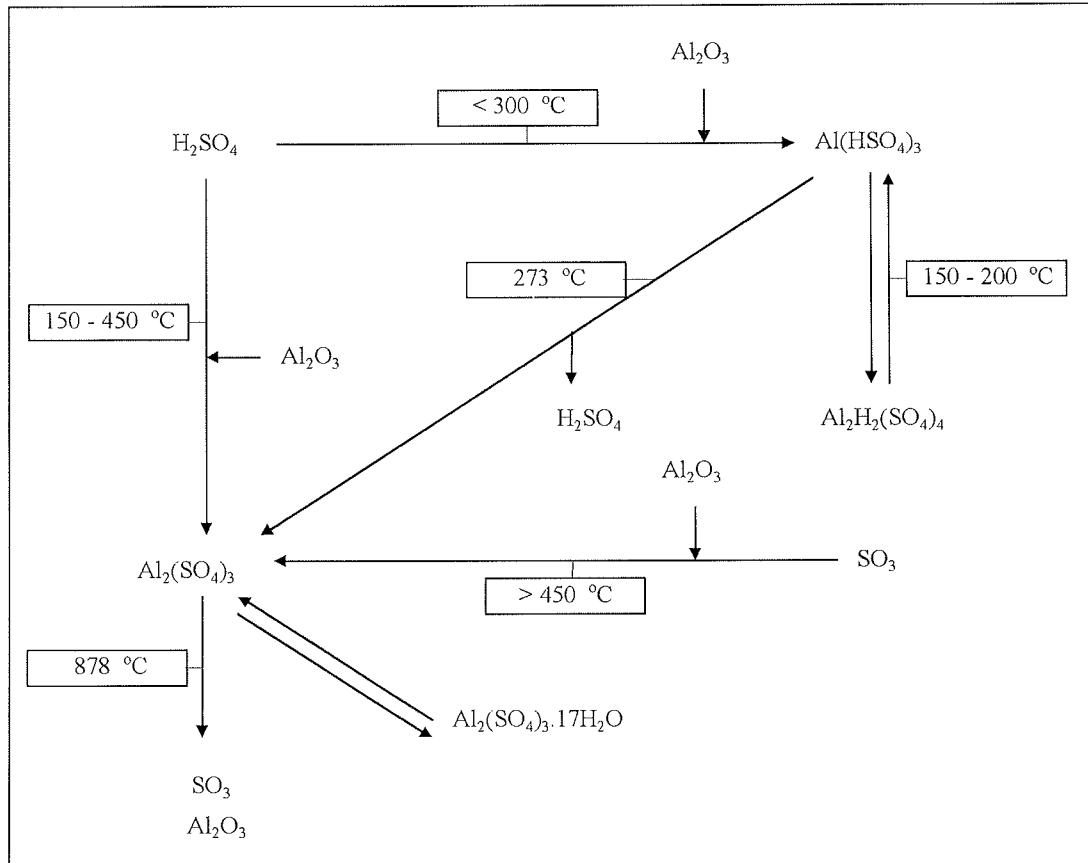


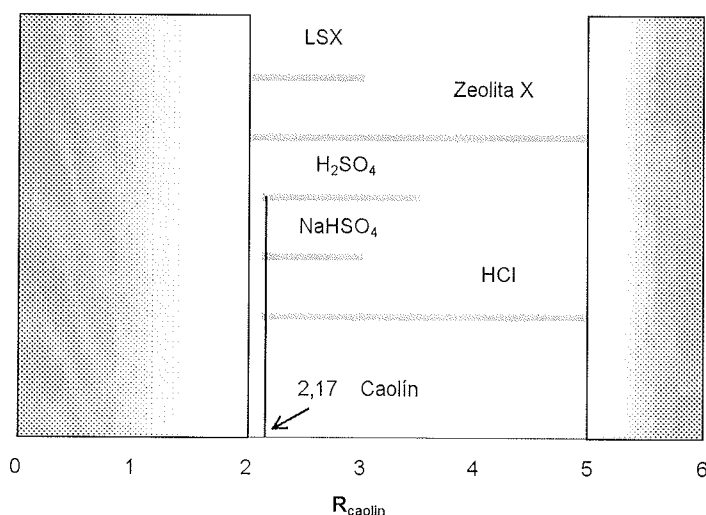
Figura 5.6.39.- Reacciones del caolín con el ácido sulfúrico

inferior a 0,5% en peso. La mica no supone un problema si se pretende operar a temperaturas elevadas en la etapa de acondicionamiento, pero es poco reactiva en condiciones suaves por lo que es de desear un contenido bajo, aunque respetando las consideraciones de precios relativas a la pureza de un caolín. En cuanto a los minerales de hierro y titanio presentes probablemente se podrán eliminar en el mismo proceso de acondicionamiento del caolín al formar sales solubles que se eliminarán en la etapa de lavado. Sin embargo, esto supondrá un aumento en el consumo de reactivos, de manera que será conveniente proceder a un análisis económico para poder decidir si conviene utilizar un caolín muy puro en estos minerales o uno menos puro a costa de un mayor consumo de reactivos.

### 5.7.2.- Extracción de aluminio, titanio y hierro

El aspecto de las curvas de extracción obtenidas con los tres reactivos es bastante semejante: el tramo inicial tiene una pendiente elevada y el resto de la curva consiste en una estabilización de las condiciones alcanzadas en un cierto punto, que generalmente está bastante próximo al tiempo inicial de la reacción. El tramo inicial es

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Figura 5.7.1.-** Rangos de razón molar  $R_{\text{caolín}}$  obtenidas mediante los distintos tratamientos

más acusado cuanto mayor es la concentración inicial de los reactivos y la posición de la zona estable se halla en un nivel superior. Sin embargo, existen diferencias sustanciales que cabe destacar: mientras que con HCl se extrae una cantidad mucho mayor de Al que de Fe, en el caso del hidrógenosulfato de sodio y del ácido sulfúrico la extracción de ambas especies va más pareja. La conversión de Ti para los tres casos es parecida y siempre baja. En cualquier caso, dado que el objetivo principal es la conversión de Al, deberá aceptarse que las conversiones de Ti y Fe alcanzadas sean las que corresponden a los puntos óptimos de conversión de Al. En este sentido debe decirse que, habitualmente, las conversiones de Ti y Fe alcanzadas son superiores cuando se emplea  $\text{NaHSO}_4$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en igualdad de conversión de Al, que cuando se emplea HCl.

### 5.7.3.- Razones $R_{\text{caolín}}$ obtenidas

Los rangos de razones  $R_{\text{caolín}}$  obtenidos para cada uno de los reactivos es bastante diferente (figura 5.7.1). El ácido clorhídrico permite la obtención de razones que, en principio, pueden ser tan elevadas como se desee. Esto es deseable cuando se persiguen valores de  $R_{\text{caolín}}$  muy elevados (síntesis de zeolita Y) siempre a costa de *soportar* la dificultad de control de la razón  $R_{\text{caolín}}$  cuando se entra en la región más curva de la hipérbola (apartado 2.3). En el caso del hidrógenosulfato de sodio los valores de  $R_{\text{caolín}}$  alcanzados son muy bajos pero la reacción se controla bien, hecho que hace que este reactivo sea adecuado cuando se desea trabajar en esta región. El caso del

ácido sulfúrico es intermedio pudiéndose trabajar a valores de  $R_{\text{caolin}}$  bajos y moderados contando con la ventaja de poder detener la reacción con más facilidad como consecuencia del agotamiento del ácido.

#### 5.7.4.- Efecto de las variables que intervienen en el proceso

(i) *Temperaturas de reacción y de calcinación.* La temperatura de reacción es siempre inferior en la reacción con HCl. Sin embargo, esta afirmación no es suficiente por si sola ya que hay que considerar que para obtener aluminio hay que combinar calcinación y reacción. En el caso del ácido clorhídrico es siempre precisa una calcinación previa del caolín a fin de obtener conversiones adecuadas, calcinación que alcanza sus valores óptimos en la región 600 - 800 °C. Una vez calcinado el caolín, la reacción cursa a temperaturas bajas, inferiores a 100 °C. En los casos de hidrógenosulfato de sodio y ácido sulfúrico la calcinación previa es prácticamente innecesaria, efectuándose la reacción a temperaturas superiores a las del ácido clorhídrico pero muy inferiores a las de calcinación necesarias en el caso de emplear este ácido. El resultado es un consumo energético y un tiempo global de operación muy inferiores al soslayarse la etapa de calcinación previa, imprescindible en la reacción con ácido clorhídrico. La conversión de aluminio crece para hidrógenosulfato de sodio y ácido sulfúrico hasta una temperatura de 700 °C para todas los valores de  $r_H$ . Para valores de temperatura superiores, la conversión disminuye notablemente como consecuencia de la formación de sales insolubles. La conversión de titanio alcanza un máximo a 300 °C para razones  $r_H$  inferiores a 0,75. (ii) *Tiempo de reacción.* Los tiempos de reacción necesarios para alcanzar el rango de  $R_{\text{caolin}}$  especificado son en todos los casos muy bajos. Sin embargo, existen diferencias sustanciales en lo que respecta al control del punto final de la reacción: mientras que en el ácido clorhídrico la detención de la reacción en un instante predeterminado resulta muy difícil, hidrógenosulfato de sodio y ácido sulfúrico permiten una detención mucho más precisa. Por un lado ninguno de estos dos reactivos permite alcanzar valores de  $R_{\text{caolin}}$  muy elevados, lo cual constituye la primera garantía, y por otro las reacciones de ambos con el caolín se detienen por si solas: en el caso del hidrógenosulfato de sodio la reacción se detiene por resistencia a la difusión en la capa de cenizas generada por los productos de reacción mientras que en el caso del ácido sulfúrico la detención se lleva a cabo de un modo sencillo por agotamiento del ácido. (iii) *Razón molar  $r_H$ .* Los rangos de  $r_H$  estudiados se hallan representados en la figura 5.7.2. Como se puede apreciar, el ácido sulfúrico permite obtener las mayores conversiones con valores de  $r_H$  inferiores (figura 5.7.3).

RESULTADOS Y DISCUSION

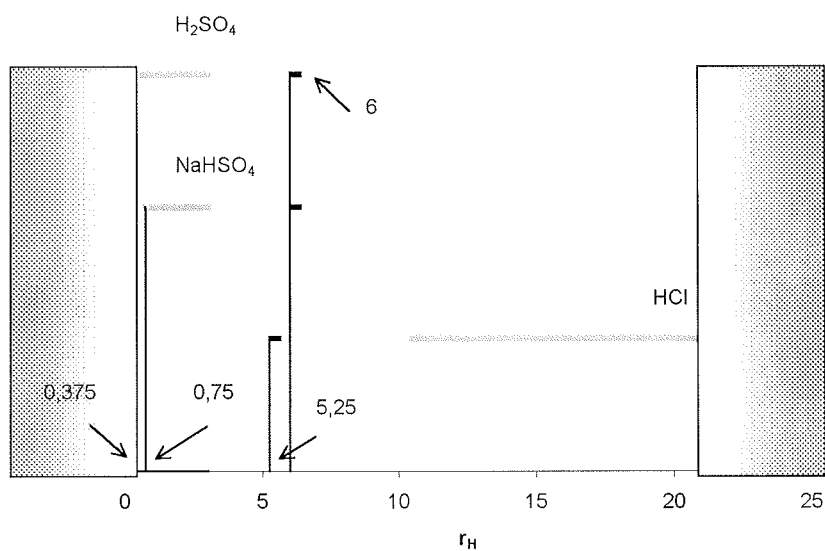


Figura 5.7.2.- Rangos de  $r_H$  ensayados para los diferentes reactivos

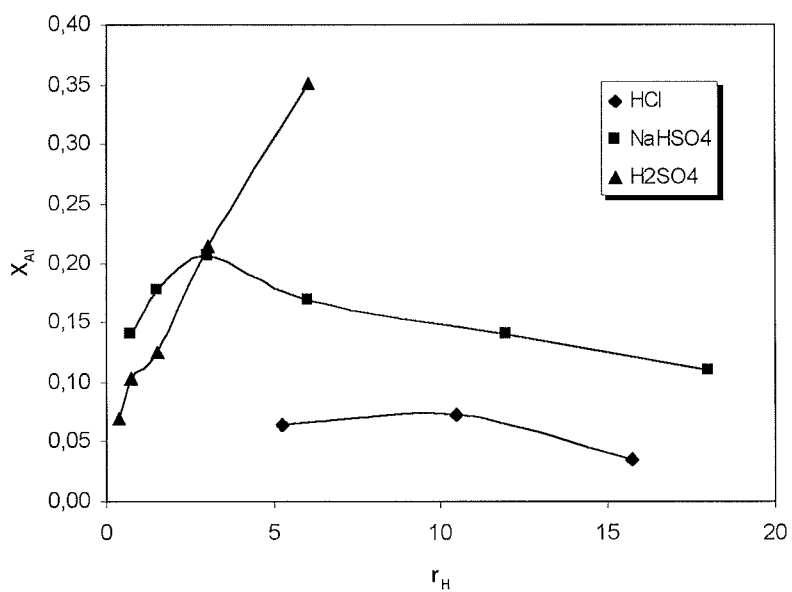


Figura 5.7.3.- Conversiones de aluminio alcanzadas para cada reactivo en función del valor de  $r_H$

(iv) *Atmósfera de reacción.* Este factor sólo se puede considerar en el caso de las reacciones con hidrógenosulfato de sodio y ácido sulfúrico. El resultado obtenido es que el hecho de trabajar con crisoles cerrados tiene una influencia que puede considerarse prácticamente despreciable en los resultados obtenidos.

**Tabla 5.7.1.-** Condiciones de operación óptimas en el ajuste de  $R_{\text{caolín}}$  con los diferentes reactivos ensayados

VARIABLE	UNIDADES	VALOR OPTIMO O INTERVALO		
		HCl	NaHSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$T_r$	°C	70 – 90	400 – 700	200 – 700
$T_{\text{calc}}$	°C	600 – 800	0	0
$t_r$	min.	-	-	-
$t_{\text{calc}}$	h	1	0	0
$r_H$	-	10,49	3 – 6	2,5 - 10
$c_s$	g/L	132	-	-
N	r.p.m.	500	-	-
Tapa	-	-	No	No
Agua	-	-	-	Sólo para $r_H$ bajos

### 5.7.5.- Propiedades físicas de los productos de reacción

Los tres reactivos estudiados producen un aumento de superficie específica como consecuencia de la acción de eliminación de Al, Ti y Fe de la estructura de los componentes minerales que conforman el caolín. Este hecho resulta relevante al otorgar una mayor reactividad al caolín como consecuencia de su mayor superficie disponible para una eventual reacción. La aplicación de condiciones de reacción severas (temperaturas y/o tiempos de reacción elevados) da lugar a una pérdida de parte de la superficie específica adquirida durante el tratamiento como consecuencia del colapso originado en la estructura de poros generada durante la reacción. La razón  $r_H$  juega también un papel importante. Sin embargo, existe una puntualización que debe realizarse a la vista del rol relevante que juega la superficie externa de las partículas en reacción: a la hora de hacer los cálculos habitualmente se considera el óxido de aluminio total presente en el caolín y no el disponible para la reacción, que es mucho menor. Sin embargo, se observa como se consiguen valores de conversión superiores en el caso de la reacción con hidrógenosulfato de sodio y con ácido sulfúrico que para la reacción con ácido clorhídrico a igualdad de valores de la razón molar  $r_H$ , lo que implica que solamente el aluminio cercano a la superficie

debe ser considerado de cara a la reacción (como se ha mencionado ya en el apartado 5.4.4). Lamentablemente, un cálculo preciso en este sentido resulta muy difícil de ejecutar. De todas formas resulta muy interesante llegado este punto acuñar un nuevo concepto a la luz de los resultados obtenidos: la activación química del caolín, por contraposición a las activaciones térmica o mecánica. Parece coherente hablar de una activación que se genera como consecuencia del tratamiento químico con ácidos o sales inorgánicas y que da lugar a cambios en la razón molar  $R_{caolin}$ . Este concepto es especialmente apropiado cuando los cambios que se producen son leves dando lugar, sin embargo, a valores de superficie específica elevados que confieren al caolín una reactividad muy mejorada. Los resultados obtenidos en este trabajo no permiten concluir si esta activación cursa con un cambio en el número de coordinación del aluminio, tal y como sucede en las activaciones térmica y mecánica, pero sí que existe un paralelismo evidente en cuanto que la acción de los reactivos da lugar a una reactividad mejorada en el caolín.

#### 5.7.6.- Cinética de la reacción. Mecanismos

Se ha mostrado ya que, mientras que el modelo cinético que mejor se ajusta para la reacción con ácido clorhídrico es un modelo de orden uno, en el caso de hidrógenosulfato de sodio y ácido sulfúrico un modelo de orden cero es adecuado para modelizar el comportamiento experimental. Los modelos son adecuados tanto para Al como para Fe, especies trivalentes, mientras que no se ajustan adecuadamente para Ti. Esto sugiere que la extracción de Al y Fe tiene lugar simultáneamente y de un modo indiferente respecto de la naturaleza de la especie extraída, lo cual sugiere la conveniencia de hablar de extracción conjunta de Al y Fe.

En lo que respecta al ajuste de la razón molar  $R_{caolin}$ , resulta obvio a partir de las expresiones matemáticas (5.3.3) ( $R_{caolin}$  como función de  $X_{Al}$ ), (2.6) (modelo de nucleación) (Hulbert y Huff, 1970) y (5.5.2) (cinética de orden cero para el hidrógenosulfato de sodio y para el ácido sulfúrico) que el reactivo menos conveniente es el ácido clorhídrico por dar lugar a una relación matemática  $R_{caolin}$  como función de  $X_{Al}$  que es mucho más compleja que en el caso de hidrógenosulfato de sodio y ácido sulfúrico.

$$R_{caolin} = \frac{R_{caolin_0}}{1 - X_{Al}} \quad (5.3.3)$$

COMPARACION DE LA ACCION DE HCl, NaHSO<sub>4</sub> Y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> SOBRE EL CAOLIN

$$\ln \frac{I}{(I-X)} = K t^m \quad (2.6)$$

$$X = kt \quad (5.5.2)$$

Los rangos de valores hallados para las constantes cinéticas se resumen en la tabla 5.7.2. Como puede apreciarse los valores de las constantes son siempre inferiores en el caso del Fe que en el caso del Al. Por otro lado, los valores obtenidos para las reacciones con hidrógenosulfato de sodio y ácido sulfúrico se hallan muy próximos.

**Tabla 5.7.2.-** Valores de las constantes cinéticas y E<sub>a</sub> para la reacción de caolín con cada uno de los reactivos estudiados

T <sub>calc</sub> (°C)	Orden	Unidades	K		E <sub>a</sub> (kJ/mol)
			Al	Fe	
HCl	Uno	min <sup>-m</sup>	4E-03 – 2E-02	9E-05 – 2E-03	11,3 – 31,0
NaHSO <sub>4</sub>	Cero	s <sup>-1</sup>	2E-04 – 3E-03	1E-04 – 1E-03	46,9 – 49,7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cero	s <sup>-1</sup>	4E-04 – 5E-03	3E-04 – 3E-03	3,1 – 34,5

Los valores de E<sub>a</sub> obtenidos por los tres procedimientos son bastante similares y bajos asimismo, hecho por el cual resulta difícil detener las reacciones mediante enfriamiento. Este es el motivo que hace que la reacción con ácido sulfúrico sea la más conveniente de las tres, al tener lugar el final de la reacción por agotamiento de uno de los reactivos. Este hecho permite controlar mejor el punto final de la reacción.

El hidrógenosulfato de sodio reacciona con el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del caolín para dar lugar fundamentalmente a dos productos de reacción: Na<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Estas reacciones tienen lugar en el intervalo de temperaturas 400 – 600 °C y cursan con la participación del SO<sub>3</sub>. 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<sub>3</sub> al inicio de la reacción. Existe una reacción de interconversión entre Na<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 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.

## RESULTADOS Y DISCUSION

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.

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. 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  $\text{SO}_3$ . En este último caso no se observa la aparición de sales ácidas.

Ambos mecanismos tienen puntos de coincidencia en lo que respecta a (i) la formación de un reactivo generador de  $\text{SO}_3$  que podría ser el disulfato de sodio o el ácido disulfúrico, respectivamente y (ii) el rango de temperaturas en el cual se inicia la formación de compuestos insolubles como las alúminas y la mullita. Por otro lado, existen diferencias en el rango de temperaturas en el cual se forman los productos de reacción principales, siendo inferior en el caso de la reacción con ácido sulfúrico, y también en los productos obtenidos que presentan sodio en el caso de la reacción con hidrógenosulfato, lógicamente. La presencia de sodio podría ser la responsable de las diferencias en los rangos de temperaturas en los cuales tienen lugar la formación de los productos de reacción principales, así como en los rangos de temperaturas en los que éstos evolucionan hacia compuestos insolubles. También se supone alguna influencia de la presencia de sodio en la difusión de productos y reactivos, dificultando la misma.

En lo que respecta a otros reactivos descritos en la literatura, como por ejemplo el hidrógenosulfato de amonio, existen ciertas diferencias y similitudes con el hidrógenosulfato de sodio. Los productos de reacción obtenidos son los mismos con arreglo al catión introducido, pero la aparición de alúmina se da a temperaturas muy inferiores en el caso de utilizar hidrógenosulfato de amonio (Fouda et al., 1993). Por otro lado, el desprendimiento de amoníaco hace que se den pérdidas de masa de reacción que son significativas y que generan, asimismo, problemas de tratamiento posterior de gases efluentes del proceso. A favor del hidrógenosulfato de amonio se halla la facilidad de pasar de  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  a  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  por pérdida de



amoníaco (eso sí, con los consiguientes problemas que ello conlleva). No se ha descrito emisión de SO<sub>3</sub>, salvo en la descomposición térmica del hidrógenosulfato de amonio (Kiyoura y Urano, 1970), aunque es de suponer que debe darse. Esto implicaría que tanto en el hidrógenosulfato de amonio como en el hidrógenosulfato de sodio el responsable de las reacciones es el SO<sub>3</sub>.

Como colofón a este apartado, parece conveniente realizar algunas reflexiones sobre los resultados obtenidos. El resultado de la reacción de un ácido inorgánico en solución acuosa sobre el caolín es necesariamente diferente del que se obtiene mediante la reacción de una sal o de un ácido mezclado directamente:

- a) En el caso de la reacción en solución el reactivo alcanza la superficie del sólido, en donde tendrá lugar la reacción, de una manera relativamente rápida. La reacción tiene lugar y los productos formados se encuentran en buena disposición para ser difundidos y así retirados del frente de reacción. Este proceso será más o menos fácil dependiendo de las características de la superficie del sólido (rugosidad, tipo y cantidad de poros).
- b) En el caso de la reacción con NaHSO<sub>4</sub> o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> el reactivo alcanza la superficie del sólido en fase gas o líquido pero se encuentra con ciertas dificultades consistentes en que, al carecer de suficiente disolvente, los productos de reacción difícilmente se pueden retirar del frente de reacción por difusión ya que se trata de sales sólidas, lo cual impide el avance de la reacción y, en el mejor de los casos, hace que el reactivo se vea obligado a tomar otra ruta para que la reacción pueda seguir teniendo lugar. Esto podría afectar al tipo y tamaño de poros formados (en el HCl el poro es superficie nueva que aparece durante la reacción mientras que en hidrógenosulfato y ácido sulfúrico se trata de superficie que, probablemente, queda colapsada por la aparición de producto. Como consecuencia, y dependiendo de la forma en que cristalice el producto, podemos pensar que éste ayudará a sostener el armazón remanente de la estructura de la caolinita o, por el contrario, que lo destruirá si la aparición del producto supone un aumento brusco de volumen (productos de densidad muy inferior).
- c) Otro aspecto que cabe destacar, únicamente en el caso del ácido sulfúrico, es la disponibilidad de reactivo. Hay que discutirlo más pero puede darse el caso de que la reacción se detenga por agotamiento del ácido. Esto es debido a que

durante la reacción el ácido también se pierde por evaporación. No es así en el caso de HCl y NaHSO<sub>4</sub> en los que se han estudiado condiciones de trabajo en las que se da un gran exceso de reactivo. Este punto, que aparentemente podría parecer un inconveniente supone, en cambio, una ventaja en favor del ácido sulfúrico.

## 5.8.- REACCION CON HIDROXIDO DE SODIO

Como se vio en el apartado 2.7, para llevar a cabo la síntesis de una zeolita X a partir únicamente de caolín es necesario proceder al ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  del mismo. Los trabajos realizados por Covián (1991) muestran los resultados obtenidos empleando diferentes fuentes de sílice adicional, como por ejemplo el silicato sódico, la sílice y una bentonita. No se ha estudiado, sin embargo, la posibilidad de emplear un caolín cuya razón molar  $R_{\text{caolín}}$  hubiese sido ajustada previamente mediante un tratamiento de extracción de aluminio. Tampoco se ha estudiado la evolución de la extracción de diferentes elementos en cada uno de los casos descritos. Ambos aspectos serán analizados en este apartado.

### 5.8.1.- Planificación de los experimentos

En este apartado se analiza la reacción del caolín con el hidróxido de sodio, con el objeto de conocer el comportamiento que tendrá su disolución con el fin de preparar un gel destinado a la obtención de zeolita X. Dado que es habitual emplear pequeñas proporciones de hidróxido de potasio, se ha escogido unas condiciones de trabajo que reproduzcan las condiciones experimentales de síntesis de una zeolita X, sustituyendo parte del hidróxido de sodio por hidróxido de potasio. Las primeras series, en las que se emplea únicamente caolín calcinado o sin calcinar, tienen como objetivo analizar el comportamiento de las especies solubles en medio básico (silicio y aluminio). Las series posteriores analizan el comportamiento de un material de razón molar  $R_{\text{caolín}}$  ajustada por adición de una fuente de sílice. Las últimas series tienen como objeto el estudio de un caolín de razón molar  $R_{\text{caolín}}$  ajustada por los métodos estudiados en el presente trabajo. Los resultados obtenidos por los distintos procedimientos serán comparados con el comportamiento que presenta el caolín sin ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  en medio básico. Las condiciones de trabajo empleadas para los caolines calcinados y sin calcinar se presentan en la tabla 5.8.2. Una tabla con las series planificadas puede consultarse en el apéndice 9.2. Se escogieron unas condiciones de operación similares a las empleadas por otros autores en este tipo de trabajos (Covián, 1991).

REACCION CON HIDROXIDO DE SODIO

**Tabla 5.8.1.-** Variables analizadas y sus rangos

VARIABLES ANALIZADAS	SIMBOLO	UNIDADES	RANGO / VALORES
Especies extraídas	Si, Al, Fe	-	-
Conversión	$X_{Si}$ , $X_{Al}$ , $X_{Fe}$	tanto por uno	0 - 1
Temperatura de calcinación	$T_{calc}$	°C	0 - 1000
Tiempo de calcinación	$t_{calc}$	h	1 - 5
Temperatura de reacción	$T_r$	°C	70
Tiempo de reacción	$t_r$	min	0 -180
Fuente adicional de SiO <sub>2</sub>	-	-	Silicato sódico Cab-O-Sil Cuarzo
Reactivo ajuste $R_{caolín}$	-	-	HCl NaHSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Razón molar $R_{caolín}$	-	adim.	2,4 - 2,9

**Tabla 5.8.2.-** Parámetros óptimos para la preparación de un gel destinado a la síntesis de zeolita X (Covián, 1991)

PARAMETRO	VALOR
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9
(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)/SiO <sub>2</sub>	1
H <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	32
K <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	0,1
Temperatura	70 °C
Agitación	500 r.p.m.

**5.8.2.- Caolín calcinado sin fuente adicional de sílice ni ajuste de la razón molar**

$R_{\text{caolín}}$

La reacción del caolín con un álcali da lugar a la extracción de silicio y aluminio (Mitra et al., 1986). La extracción puede, en principio, ser total poniendo todo el caolín en disolución aunque es frecuente que ciertos minerales presentes tengan una cinética de disolución claramente diferenciada. También se observa en determinadas condiciones de trabajo la reconversión de fases sólidas sin disolución y cristalización aparentes. La reacción da lugar también a la extracción de otras especies como titanio y hierro, pero en muy pequeña proporción. Por este hecho se analizarán únicamente los comportamientos de silicio y aluminio ya que el titanio y hierro presentes se incorporarán por completo a los productos de reacción en fases sólidas iguales o diferentes.

**Extracción de silicio.** La extracción de silicio a partir del caolín puede expresarse mediante la reacción:



La conversión porcentual de silicio respecto de esta reacción se expresará, por consiguiente, mediante la ecuación:

$$X_{\text{Si}} = \frac{n_{\text{Si}^{4+}(\text{disol.})} - n_{\text{Si}(\text{caolín})}}{n_{\text{Si}(\text{caolín})}} \quad (5.8.1)$$

donde  $n_{\text{Si}^{4+}(\text{disol.})}$  es el número de moles de  $\text{Si}^{4+}$  en la disolución, expresado en moles del óxido correspondiente, y  $n_{\text{Si}(\text{caolín})}$  es el contenido en silicio del caolín, expresado en moles de óxido.

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 (figuras 5.8.1 y 5.8.2). 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

## REACCION CON HIDROXIDO DE SODIO

observa un aumento sustancial de la conversión, que alcanza valores de hasta 0,50 sin cristalización significativa de fases zeolíticas.

**Extracción de aluminio.** De la misma forma que en apartados anteriores, la extracción de aluminio a partir del caolín puede expresarse mediante la reacción:



La conversión porcentual de aluminio respecto de esta reacción se expresará, por consiguiente, mediante la ecuación:

$$X_{Al} = \frac{n_{Al^{3+}(\text{disol.})} - n_{Al(\text{caolin})}}{n_{Al(\text{caolin})}} \quad (5.4.1)$$

donde  $n_{Al^{3+}(\text{disol.})}$  es el número de moles de  $Al^{3+}$  en la disolución, expresado en moles del óxido correspondiente, y  $n_{Al(\text{caolín})}$  es el contenido en aluminio del caolín, expresado en moles de óxido.

La conversión de aluminio también aumenta sensiblemente al pasar de un caolín sin calcinar a un caolín calcinado, pero los valores obtenidos son inferiores a los de conversión de silicio. El comportamiento tampoco es paralelo al que se da en el silicio, pudiendo apreciar un aumento rápido de la conversión de aluminio hasta cifras similares para caolines calcinados entre 500 y 900 °C. Para caolines calcinados a temperaturas superiores se obtienen valores de conversión de aluminio inferiores (figuras 5.8.3 y 5.8.4). Este hecho, junto a la aparente disminución de la conversión de silicio debida a la formación de fases cristalinas nuevas hace pensar que la conversión de aluminio se mantiene más baja que la desilicio como consecuencia de que el aluminio es incorporado a la red que está cristalizando. Esta hipótesis es consecuente con lo descrito en la bibliografía: primero se forman armazones de silicio en los que posteriormente se va dando una sustitución de silicio por aluminio (Breck, 1974). Este sería el hecho que explicaría el sostenimiento de una conversión de aluminio aparentemente muy baja cuando los valores de conversión de silicio van en descenso.

RESULTADOS Y DISCUSION

**Tabla 5.8.3.-** Conversión de silicio para caolín calcinado

$t_r$ (min.)	$X_{Si}$				
	$T_{calc}$	No	500 °C	600 °C	700 °C
2,5		0,000	0,035	0,065	0,000
5		0,008	0,052	0,061	0,064
15		0,011	0,064	0,062	0,064
30		0,020	0,076	0,058	0,060
60		0,027	0,072	0,053	0,053
120		0,045	0,075	0,041	0,045
180		0,051	0,067	0,040	0,041
$T_{calc}$	800 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	
2,5		0,056	0,062	0,031	0,033
5		0,064	0,060	0,051	0,041
15		0,058	0,058	0,110	0,112
30		0,057	0,053	0,236	0,194
60		0,052	0,051	0,291	0,286
120		0,050	0,049	0,439	0,419
180		0,048	0,049	0,510	0,476

**Tabla 5.8.4.-** Conversión de aluminio para caolín calcinado

$t_r$ (min.)	$X_{Al}$				
	$T_{calc}$	No	500 °C	600 °C	700 °C
2,5		0,000	0,042	0,076	0,000
5		0,006	0,059	0,072	0,077
15		0,011	0,069	0,075	0,078
30		0,020	0,083	0,076	0,078
60		0,027	0,078	0,076	0,076
120		0,046	0,082	0,067	0,074
180		0,052	0,070	0,068	0,071
$T_{calc}$	800 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	
2,5		0,064	0,074	0,011	0,009
5		0,073	0,074	0,018	0,008
15		0,070	0,078	0,029	0,019
30		0,073	0,077	0,106	0,025
60		0,072	0,075	0,029	0,023
120		0,074	0,073	0,030	0,015
180		0,073	0,072	0,038	0,017

REACCION CON HIDROXIDO DE SODIO

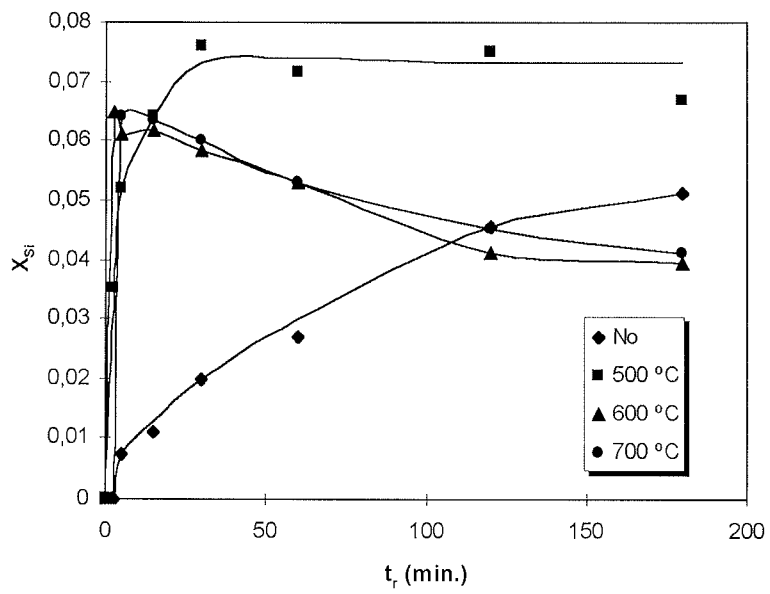


Figura 5.8.1.- Conversión de silicio para caolín calcinado a diferentes temperaturas ( $t_{calc} = 1h$ )

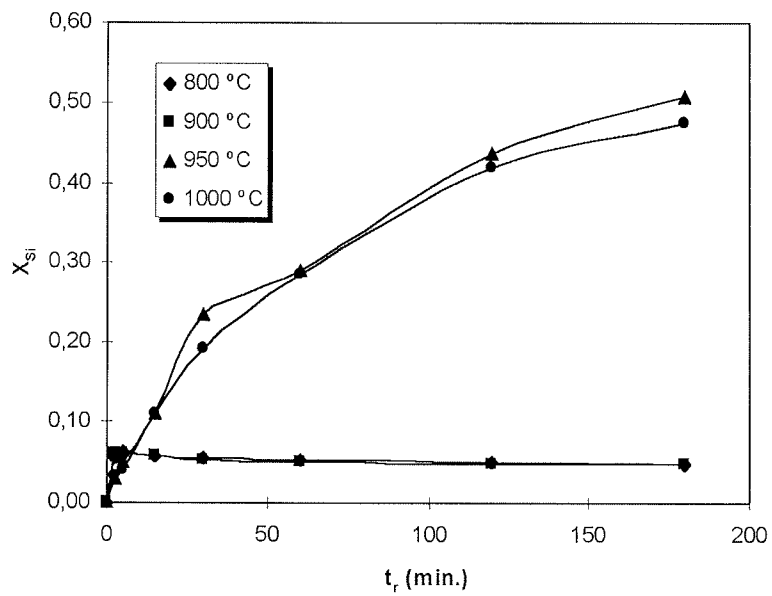
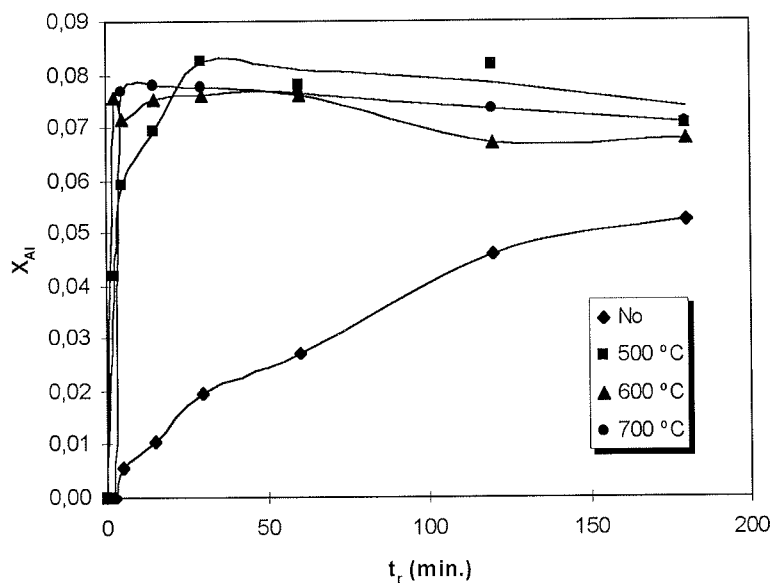
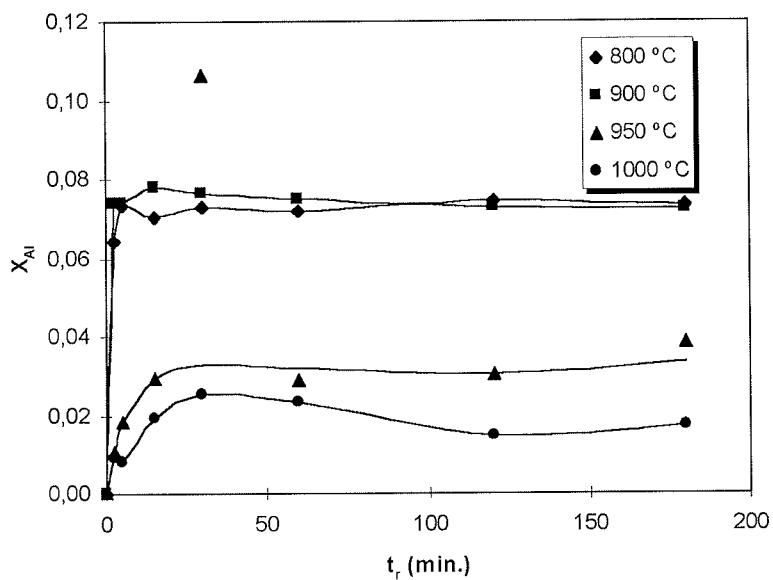


Figura 5.8.2.- Conversión de silicio para caolín calcinado a diferentes temperaturas ( $t_{calc} = 1h$ ) (cont.)

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Figura 5.8.3.-** Conversión de aluminio para caolín calcinado a diferentes temperaturas ( $t_{calc} = 1h$ )



**Figura 5.8.4.-** Conversión de aluminio para caolín calcinado a diferentes temperaturas ( $t_{calc} = 1h$ ) (cont.)



**Influencia de la temperatura de calcinación.** Las figuras 5.8.5 y 5.8.6 ilustran el comportamiento comentado ya de la evolución de las conversiones de silicio y aluminio con la temperatura de calcinación. Puede verse claramente el cambio de comportamiento en los caolines calcinados a temperaturas superiores a 900 °C como consecuencia de la reestructuración de fases, al mismo tiempo que se da una disminución de la conversión de aluminio por el mismo motivo.

**Influencia del tiempo de calcinación.** El efecto de un aumento en el tiempo de calcinación es prácticamente despreciable para todos los elementos analizados. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 5.8.7 y 5.8.8 donde se puede apreciar como los valores de conversión de silicio y de aluminio no varían prácticamente al cambiar el tiempo de calcinación.

**Evolución de la razón molar  $R_{gel}$ .** La figura 5.8.9 muestra la evolución de la razón  $R_{gel}$  para cada una de las temperaturas de calcinación. Como se puede apreciar, 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.

Los espectros XRD muestran la aparición temprana de picos correspondientes a sodalita y zeolita A que, si el tiempo de reacción es suficientemente largo, vuelven a desaparecer para dar lugar únicamente a sodalita. También puede observarse la presencia de mica y cuarzo sin reaccionar, proveniente del caolín empleado. En ningún caso se ha observado la presencia de picos correspondientes a zeolita X, lo cual es esperable dado que la razón molar  $R_{gel}$  alcanzada no es adecuada para la obtención de esta zeolita que, además, es mucho menos estable que la sodalita y la zeolita A. Sin embargo, es muy interesante destacar la ausencia de picos de zeolita cuando se emplea caolín calcinado a 1000 °C, hecho que permite la obtención de una zeolita X o Y. Por último, el empleo de caolines calcinados a tiempos mayores (tres y cinco horas) presenta los mismos resultados que en caolines calcinados durante una hora.

RESULTADOS Y DISCUSION

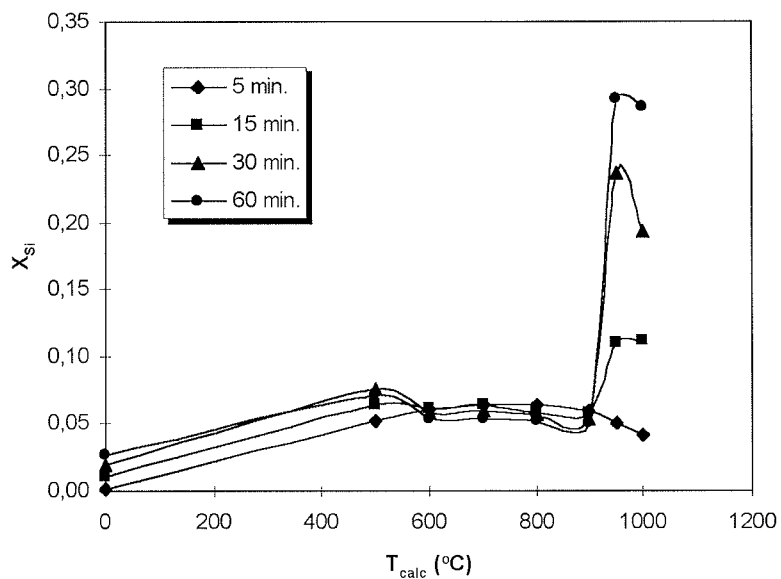


Figura 5.8.5.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre  $X_{Si}$  ( $t_{calc} = 1h$ )

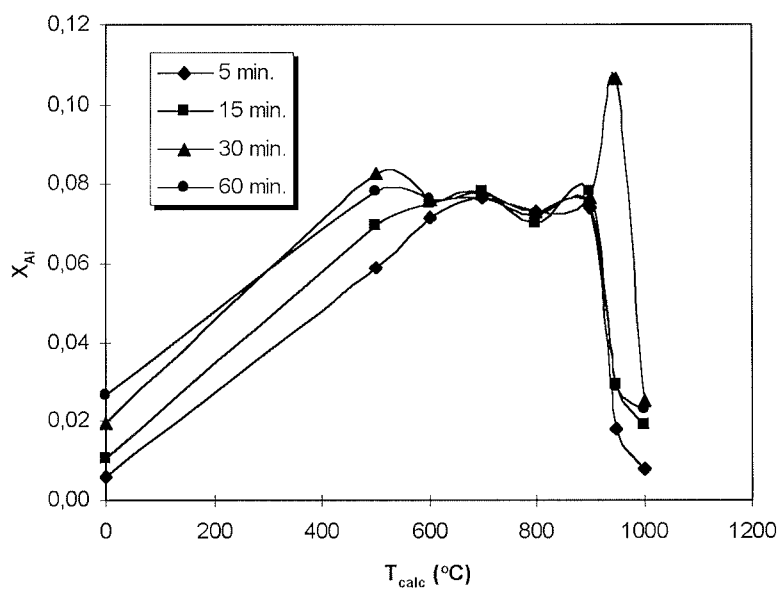


Figura 5.8.6.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre  $X_{Al}$  ( $t_{calc} = 1h$ )

REACCION CON HIDROXIDO DE SODIO

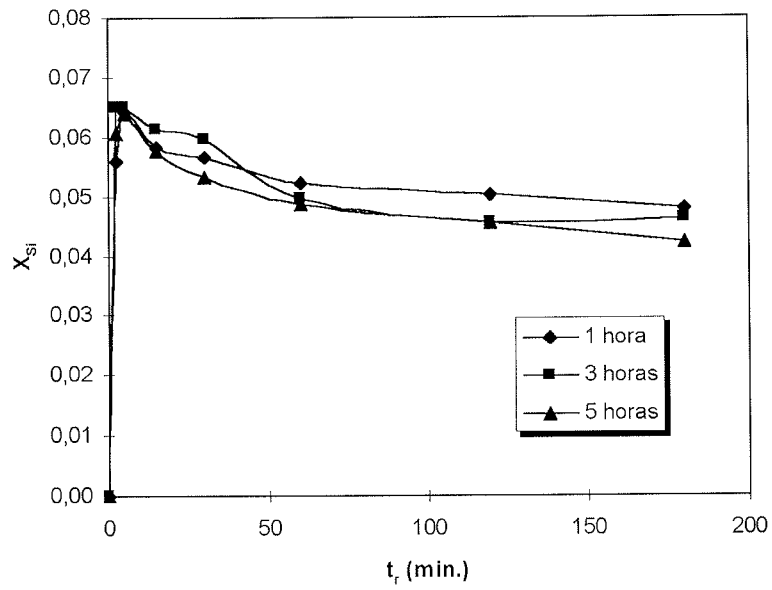


Figura 5.8.7.- Efecto del tiempo de calcinación sobre  $X_{Si}$  ( $T_{calc} = 800\text{ °C}$ )

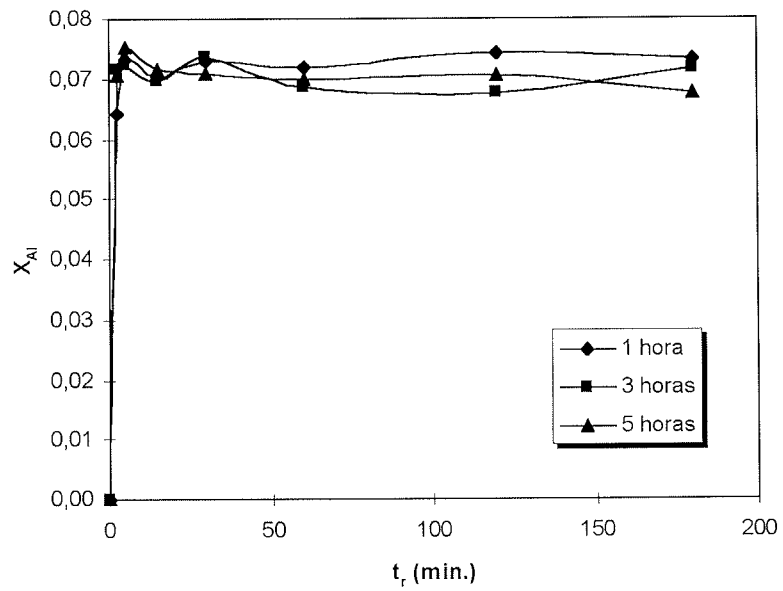


Figura 5.8.8.- Efecto del tiempo de calcinación sobre  $X_{Al}$  ( $T_{calc} = 800\text{ °C}$ )

## RESULTADOS Y DISCUSION

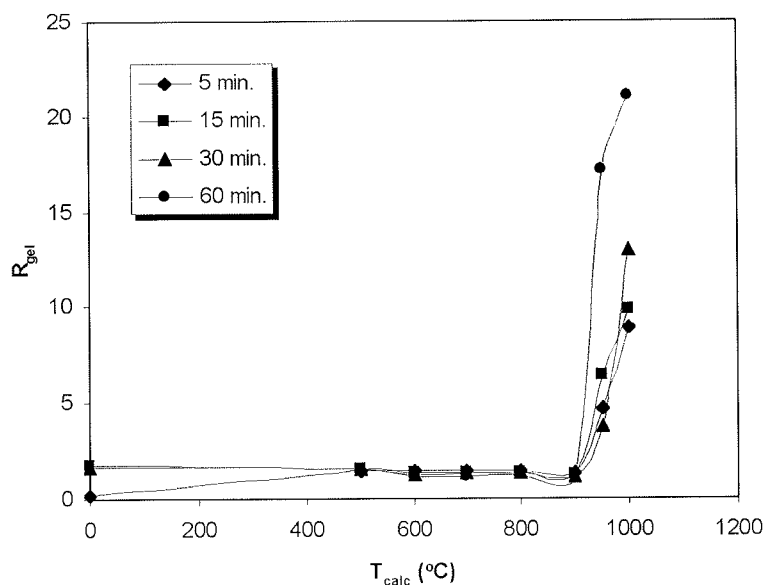


Figura 5.8.9.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre la razón molar  $R_{gel}$  ( $t_{calc} = 1h$ )

### 5.8.3.- Caolín con una fuente adicional de sílice

A fin de comparar el método de eliminación de aluminio con el de adición de una fuente externa de sílice, se llevaron a cabo experiencias en las que se añadieron distintos materiales ricos en sílice al caolín. Se añadió la cantidad suficiente de la fuente de sílice para alcanzar una razón molar  $R_x$  igual a 3,0.

Las fuentes de sílice adicional empleadas fueron tres genéricas: una que aportase la sílice de manera inmediata (el silicato sódico), una que aportase la sílice mediante un proceso de disolución rápido (el Cab-O-Sil) y una que presentase un proceso de disolución más lento (el cuarzo). No se analizó el caso de emplear una fuente de sílice adicional del tipo de una arcilla de bajo contenido en alúmina.

**Extracción de silicio.** Los valores de conversión se muestran en las tablas 5.8.5. y 5.8.6. Para el caso del silicio, el valor que se muestra incluye la sílice aportada por el conjunto de materiales existentes en el medio de reacción. Como puede apreciarse en la figura 5.8.10, 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

## REACCION CON HIDROXIDO DE SODIO

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. Se aprecia un ligero descenso de la conversión con el tiempo cuando se emplean fuentes de sílice muy solubles. Este hecho será comentado más adelante en este mismo apartado.

**Extracción de aluminio.** 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 (figura 5.8.11).

**Tabla 5.8.5.-** Conversión de silicio para diferentes fuentes de sílice adicional

$t_r$ (min.)	$X_{Si}$			
	Sin Si adic.	Sil. Sódico	Cuarzo	Cab-O-Sil
2,5	0,056	0,336	0,058	0,301
5	0,064	0,376	0,082	0,312
15	0,058	0,282	0,073	0,273
30	0,057	0,298	0,067	0,251
60	0,052	0,311	0,063	0,228
120	0,050	0,244	0,055	0,253
180	0,048	0,257	0,052	0,201

**Tabla 5.8.6.-** Conversión de aluminio para diferentes fuentes de sílice adicional

$t_r$ (min.)	$X_{Al}$			
	Sin Si adic.	Sil. Sódico	Cuarzo	Cab-O-Sil
2,5	0,061	0,031	0,071	0,049
5	0,073	0,035	0,110	0,049
15	0,070	0,027	0,100	0,043
30	0,073	0,028	0,096	0,034
60	0,072	0,029	0,095	0,031
120	0,074	0,022	0,088	0,038
180	0,073	0,025	0,085	0,029

RESULTADOS Y DISCUSION

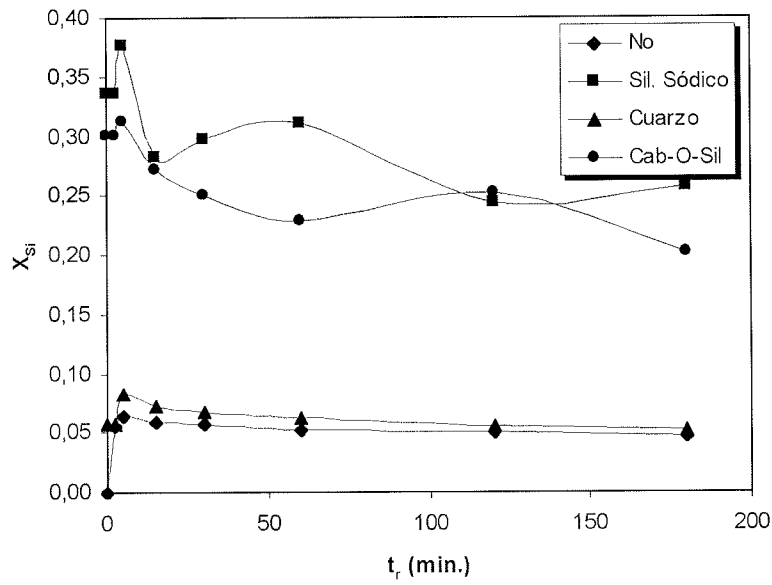


Figura 5.8.10.- Conversión de silicio para diferentes fuentes de sílice adicional

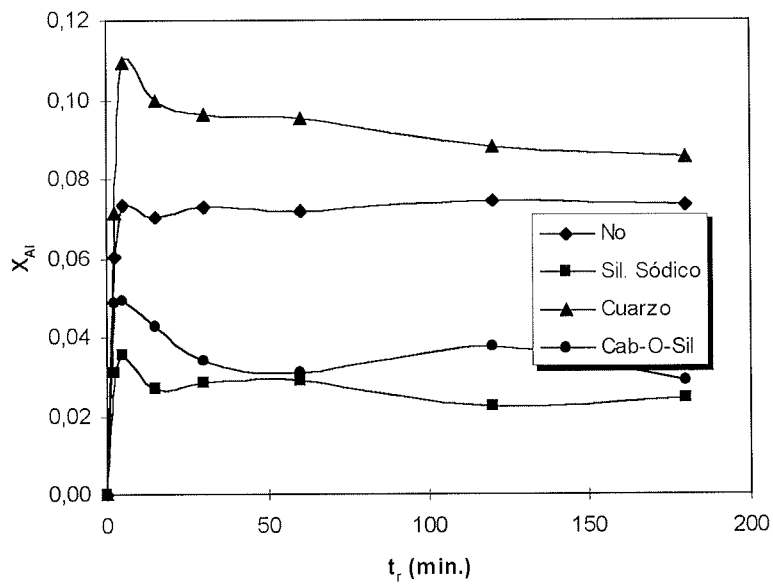


Figura 5.8.11.- Conversión de aluminio para diferentes fuentes de sílice adicional

**Evolución de la razón molar  $R_{gel}$ .** La figura 5.8.12 muestra el resultado combinado de la disolución del silicio y aluminio. 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. Esto implica que el caolín aporta poco silicio tanto en el caso en que se le utiliza sólo como en el caso en que se añade una fuente externa de sílice. Lo único que aporta el caolín es el aluminio, pero la conversión de esta especie es, asimismo, baja. Aunque en el caso de la adición de la fuente externa de sílice las razones molares  $R_{gel}$  alcanzadas son elevadas y se ha mostrado ya que son susceptibles de dar lugar a la formación de una zeolita X (Covián, 1991) es de esperar que el rendimiento global de la reacción será bajo como consecuencia de la poca disponibilidad total de silicio y aluminio. Sin embargo, de la misma manera que sucedió al emplear caolín calcinado a temperaturas superiores a 900 °C, el aspecto de los espectros XRD es similar mostrando la casi total ausencia de fases cristalinas (únicamente se aprecian pequeñas cantidades de sodalita y de zeolita A, que desaparecen conforme avanza el tiempo). Ello implica que ambos materiales dan lugar a la formación de oligómeros en solución de suficiente estabilidad como para permitir la construcción gradual del armazón que dará lugar a la zeolita X. En cierto modo, ambos materiales tienen algo en común: una fase silíceo de elevada disponibilidad (el silicato sódico o el Cab-O-Sil y, en el caso del caolín calcinado a temperatura superior a 900 °C, las fases ricas en sílice que se forman como consecuencia de la reestructuración).

#### 5.8.4.- Caolín con razón molar $R_{caolín}$ ajustada

Utilizando los procedimientos de ajuste de la razón molar  $R_{caolín}$  descritos en los apartados 5.4, 5.5 y 5.6, se prepararon siete muestras con valores de  $R_{caolín}$  distintos a partir del mismo caolín que se hicieron reaccionar con una solución alcalina igual a la utilizada en el resto de experiencias de este apartado.

**Condiciones de preparación de los caolines con razón molar  $R_{caolín}$  ajustada.** Cuando se empleó ácido clorhídrico se escogieron condiciones de preparación que dieran lugar a valores de tiempo de reacción que permitieran su preparación en el laboratorio y que fueran lo más similares posibles a aquellas que se pudieran llegar a emplear a escala industrial. Por este motivo se escogieron las condiciones que se

RESULTADOS Y DISCUSION

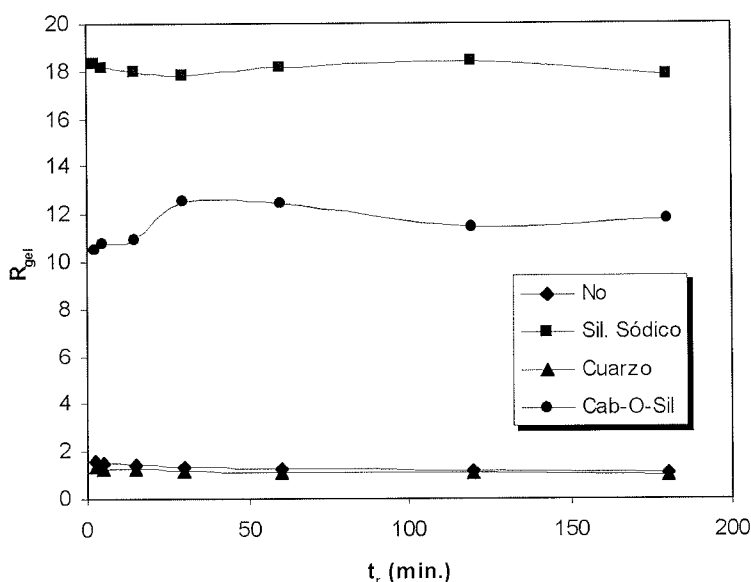


Figura 5.8.12.- Evolución de la razón molar  $R_{gel}$  frente al tiempo de reacción para diferentes fuentes de sílice adicional

detallan en la tabla 5.8.7. Para el hidrógenosulfato de sodio y para el ácido sulfúrico, al existir menos grados de libertad, se escogieron aquellas condiciones que dan lugar al caolín de razón molar  $R_{caolín}$  adecuada (tablas 5.8.8. y 5.8.9).

Tabla 5.8.7.- Condiciones de trabajo escogidas para el ajuste de la razón molar  $R_{caolín}$  con HCl (según ajuste del modelo cinético de primer orden)

$R_{caolín}$	$T_{calc}$ (°C)	$t_{calc}$ (h)	$T_r$ (°C)	$t_r$ (min.)	$r_{II}$	Sólidos (g/L)	N (r.p.m.)
2,4	800	60	90	388	10,49	132	500
2,7	800	60	90	756	10,49	132	500
2,9	800	60	90	966	10,49	132	500

Tabla 5.8.8.- Condiciones de trabajo escogidas para el ajuste de la razón molar  $R_{caolín}$  con  $NaHSO_4$

$R_{caolín}$	$T_{calc}$ (°C)	$t_{calc}$ (h)	$T_r$ (°C)	$t_r$ (min.)	$r_{II}$	Tapa
2,4	0	0	500	60	0,75	No
2,9	0	0	700	15	3,00	No

Tabla 5.8.9.- Condiciones de trabajo escogidas para el ajuste de la razón molar  $R_{caolín}$  con  $H_2SO_4$

$R_{caolín}$	$T_{calc}$ (°C)	$t_{calc}$ (h)	$T_r$ (°C)	$t_r$ (min.)	$r_{II}$	Tapa	$[H_2SO_4]$ (N)
2,4	0	0	600	15	1,50	No	36
2,9	0	0	300	15	6,00	No	36



**Extracción de silicio.** Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 5.8.13 a 5.8.15. En la figura 5.8.13 se puede apreciar como, en el caso de utilizar HCl, se alcanzan conversiones superiores a las alcanzadas en caolines sin tratar, obteniendo valores de 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 los casos de caolines de razón molar  $R_{\text{caolín}}$  ajustada con hidrógenosulfato de sodio o ácido sulfúrico (figuras 5.8.14 y 5.8.15, respectivamente) los valores de conversión de silicio alcanzados son semejantes para ambos métodos y semejantes asimismo para las dos razones molares  $R_{\text{caolín}}$  escogidas. En valor absoluto, las cifras de conversión de silicio son aproximadamente el doble cuando se utiliza estos dos reactivos que cuando se utiliza HCl. Las cifras de conversión obtenidas cuando se ajusta la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  con HCl son semejantes a los obtenidos cuando se emplea caolín y silicato de sodio o caolín y Cab-O-Sil. Cuando se ajusta la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  con hidrógenosulfato de sodio o ácido sulfúrico, los valores de conversión de silicio son superiores alcanzando, en ocasiones, valores que están cerca del doble de los obtenidos para caolín con silicato de sodio. En todos los casos, sin embargo, se alcanzan regiones de conversión planas, lo que indica que no hay formación temprana de nuevas estructuras cristalinas. Este hecho es de importancia ya que se observa también en la síntesis de zeolita X o Y a partir de caolín sólo calcinado a temperaturas superiores a 900 °C.

**Tabla 5.8.10.-** Conversión de silicio para caolines de razones molares  $R_{\text{caolín}}$  ajustadas con HCl

$t_r$ (min.)	$X_{\text{Si}}$		
	$R_{\text{caolín}}$		
	2,4	2,7	2,9
2,5	0,103	0,198	0,272
5	0,109	0,206	0,265
15	0,095	0,176	0,240
30	0,082	0,159	0,243
60	0,071	0,144	0,191
120	0,074	0,139	0,169
180	0,068	0,144	0,167

RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 5.8.11.- Conversión de silicio para caolines de razones molares  $R_{\text{caolín}}$  ajustadas con  $\text{NaHSO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$t_r$ (min.)	$X_{\text{Si}}$			
	$R_{\text{caolín}}$			
	$\text{NaHSO}_4$		$\text{H}_2\text{SO}_4$	
	2,4	2,9	2,4	2,9
2,5	0,185	0,125	0,366	0,459
5	0,335	0,224	0,390	0,486
15	0,487	0,521	0,407	0,499
30	0,491	0,524	0,425	0,465
60	0,456	0,560	0,394	0,482
120	0,479	0,531	0,433	0,463
180	0,444	0,501	0,421	0,458

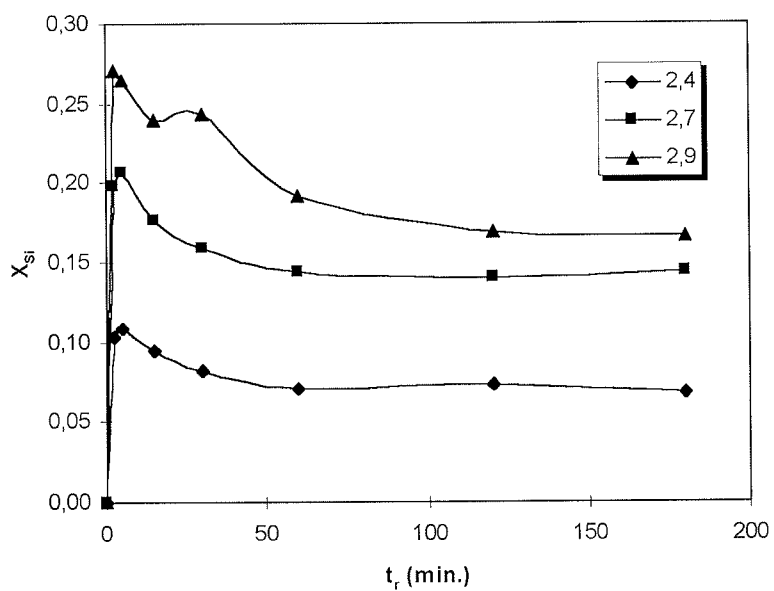


Figura 5.8.13.- Conversión de silicio para caolines de razones molares  $R_{\text{caolín}}$  ajustadas con  $\text{HCl}$

REACCION CON HIDROXIDO DE SODIO

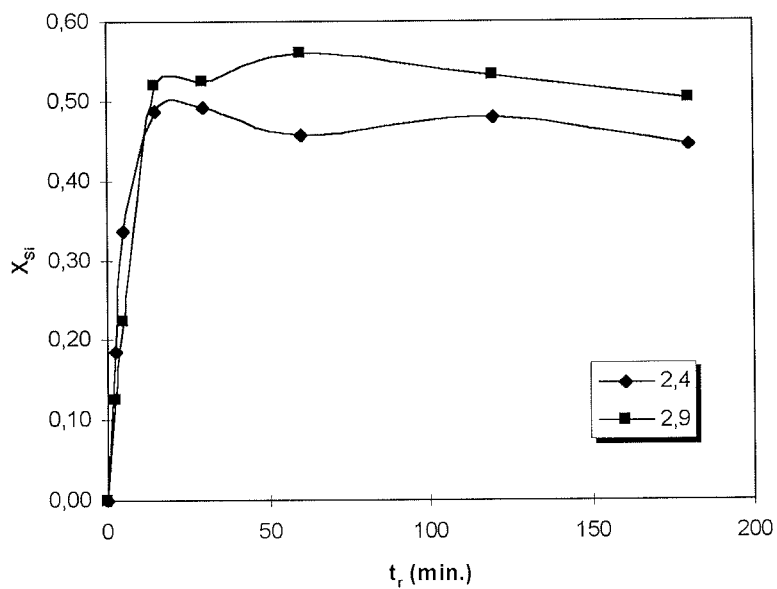


Figura 5.8.14.- Conversión de silicio para caolines de razones molares  $R_{caolin}$  ajustadas con  $NaHSO_4$

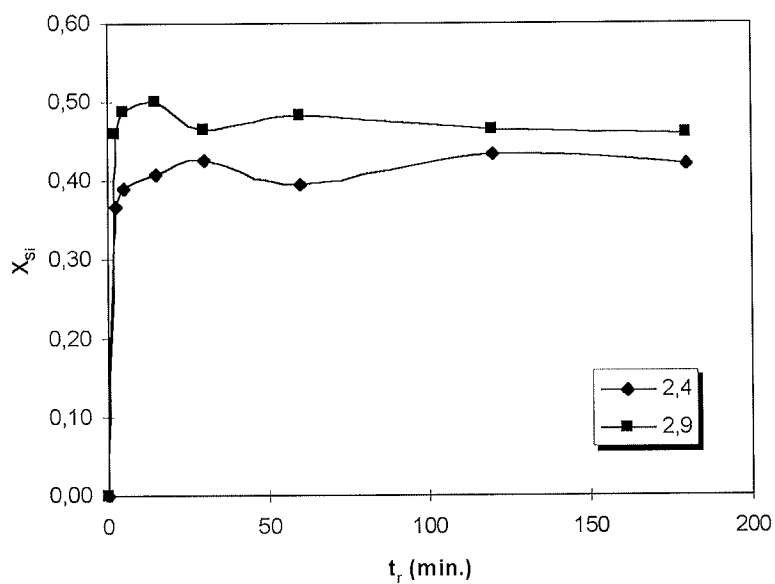


Figura 5.8.15.- Conversión de silicio para caolines de razones molares  $R_{caolin}$  ajustadas con  $H_2SO_4$

RESULTADOS Y DISCUSION

**Extracción de aluminio.** Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 5.8.16 a 5.8.18. En la reacción con caolín tratado con HCl se observa una conversión baja, semejante a la obtenida en la reacción en la que se utilizó la fuente de sílice adicional más soluble, el silicato de sodio. En las reacciones con caolín tratado con hidrógenosulfato de sodio se aprecia una conversión de aluminio algo superior que disminuye con el tiempo como consecuencia de la formación de una nueva fase cristalina incipiente. En la reacción con caolín tratado con ácido sulfúrico se aprecia una conversión de aluminio también baja pero que muestra una leve tendencia ascendente. En cualquier caso, parece que los tres casos son similares en cuanto que dan lugar a conversiones bajas de aluminio, del orden de las obtenidas con caolín y silicato de sodio.

**Tabla 5.8.12.-** Conversión de aluminio para caolines de razones molares  $R_{\text{caolín}}$  ajustadas con HCl

$t_r$ (min.)	$X_{\text{Al}}$		
	$R_{\text{caolín}}$		
	2,4	2,7	2,9
2,5	0,031	0,029	0,032
5	0,031	0,029	0,030
15	0,029	0,026	0,027
30	0,026	0,023	0,027
60	0,025	0,021	0,021
120	0,026	0,020	0,016
180	0,024	0,020	0,015

**Tabla 5.8.13.-** Conversión de aluminio para caolines de razones molares  $R_{\text{caolín}}$  ajustadas con  $\text{NaHSO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$t_r$ (min.)	$X_{\text{Al}}$			
	$R_{\text{caolín}}$			
	$\text{NaHSO}_4$		$\text{H}_2\text{SO}_4$	
	2,4	2,9	2,4	2,9
2,5	0,029	0,046	0,008	0,015
5	0,032	0,033	0,010	0,018
15	0,038	0,045	0,016	0,033
30	0,036	0,042	0,019	0,022
60	0,032	0,042	0,021	0,028
120	0,033	0,038	0,029	0,032
180	0,030	0,035	0,031	0,035

REACCION CON HIDROXIDO DE SODIO

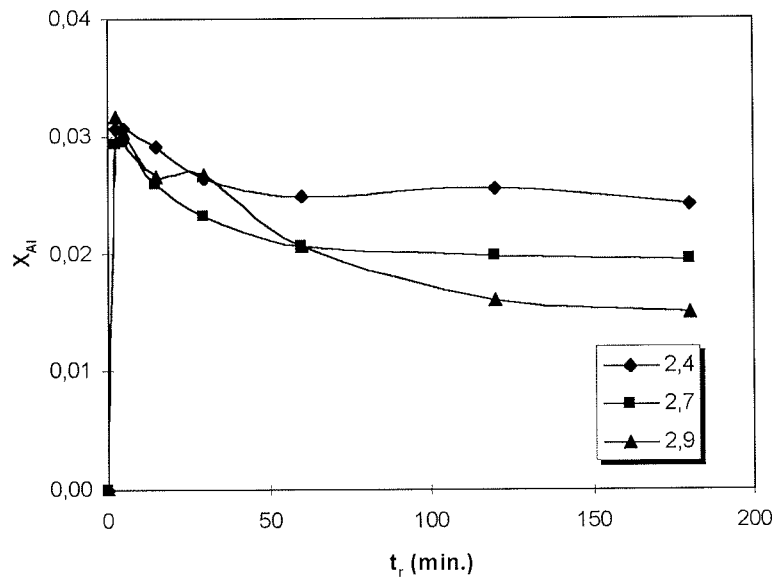


Figura 5.8.16.- Conversión de aluminio para caolines de razones molares  $R_{\text{caolín}}$  ajustadas con HCl

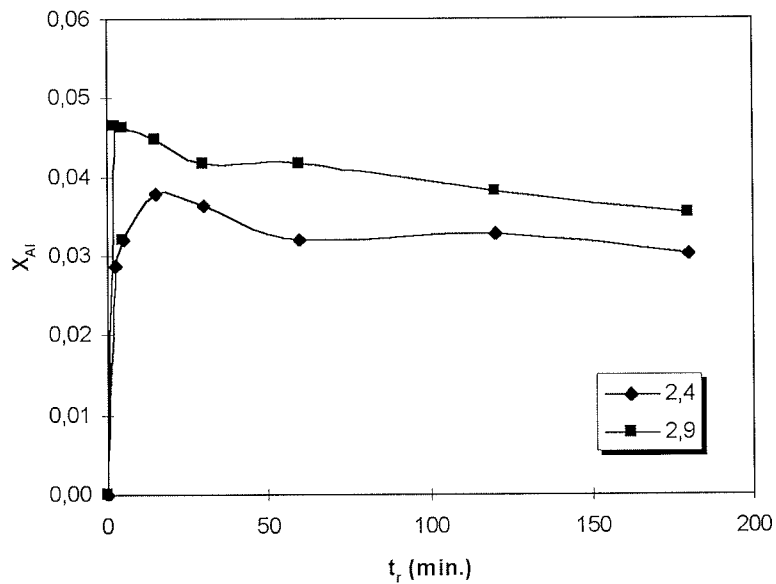


Figura 5.8.17.- Conversión de aluminio para caolines de razones molares  $R_{\text{caolín}}$  ajustadas con NaHSO<sub>4</sub>

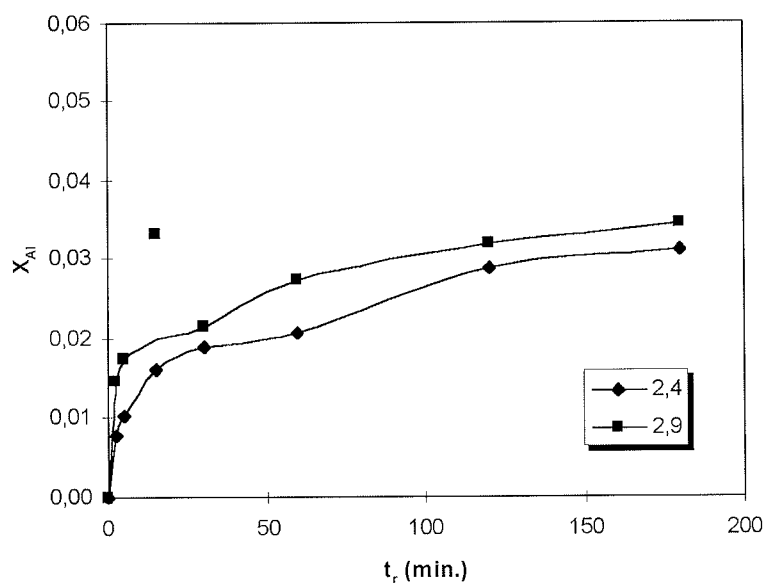


Figura 5.8.18.- Conversión de aluminio para caolines de razones molares  $R_{\text{caolín}}$  ajustadas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$

**Evolución de la razón molar  $R_{\text{gel}}$ .** Los resultados de conversión de silicio y de aluminio se han combinado en las figuras 5.8.22 a 5.8.24, mostrando la evolución de la razón molar  $R_{\text{gel}}$  con el tiempo de reacción. La reacción con caolín tratado con HCl da unos resultados que son comparables a los obtenidos para caolín más silicato de sodio. Es curioso observar que existe una correlación entre el valor de  $R_{\text{caolín}}$  y el de  $R_{\text{gel}}$  para tiempos de reacción largos, pudiéndose expresar de la siguiente manera:

$$R_{\text{gel}} \cong 23,70R_{\text{caolín}} - 51,16 \quad (5.8.2)$$

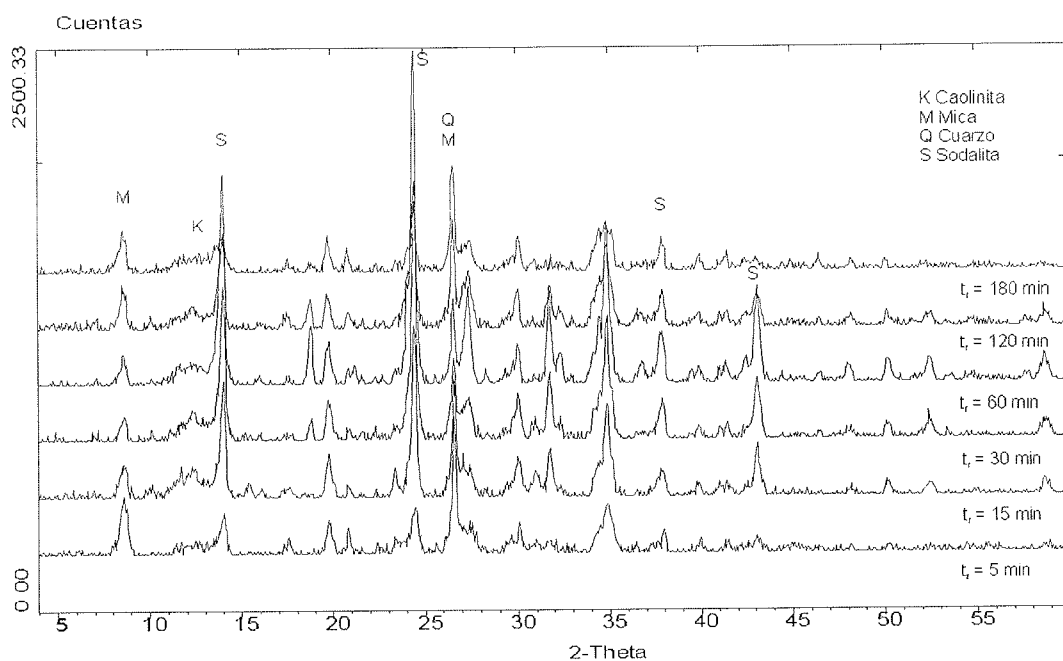
con un valor del coeficiente de correlación  $r^2$  de 0,987.

En la reacción con caolín tratado con hidrógenosulfato de sodio se alcanzan valores de la razón molar  $R_{\text{gel}}$  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  $R_{\text{gel}}$  para tiempos de reacción cortos y disminuyendo después hasta valores cercanos a los hallados para el caolín tratado con hidrógenosulfato de sodio.

## REACCION CON HIDROXIDO DE SODIO

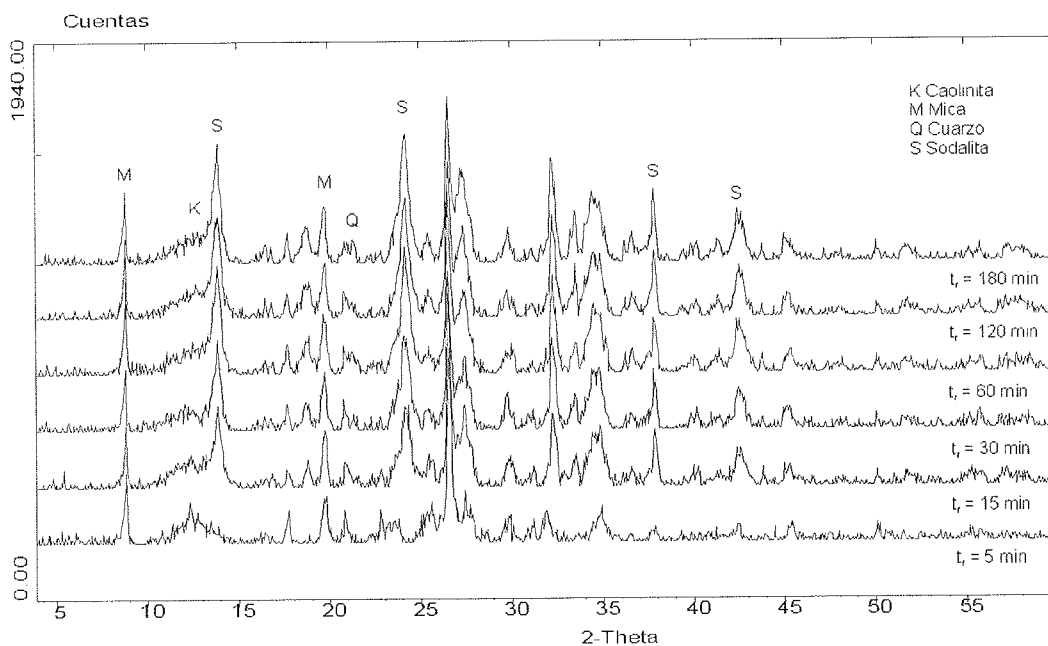
Los espectros XRD de las muestras de caolín tratadas con los tres reactivos hasta alcanzar una razón molar  $R_{\text{caolin}} = 2,9$  se muestran en las figuras 5.8.19 a 5.8.21. En ellas se puede apreciar la ausencia de fases zeolíticas durante un tiempo prolongado, apareciendo únicamente algo de sodalita 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  $R_{\text{gel}}$ . Ello induce a pensar que el comportamiento observado para los caolines de razón molar  $R_{\text{caolin}}$  ajustada presentados en este estudio serán materiales idóneos para la síntesis de una zeolita X. En el apartado 5.9 se muestran algunos ensayos de síntesis que dieron, efectivamente, lugar a zeolita X.

El distinto comportamiento hallado para el caolín tratado con HCl respecto del tratado con hidrógenosulfato de sodio o ácido sulfúrico puede ser debido a que su superficie de reacción está repartida en zonas diferentes. Mientras que en el caolín tratado con HCl la superficie de reacción consiste en superficies planas y poros abiertos, es probable que la superficie de reacción del caolín tratado con hidrógenosulfato de sodio y con ácido sulfúrico se halle en mayor proporción en poros que tendrían forma tubular o de botella.

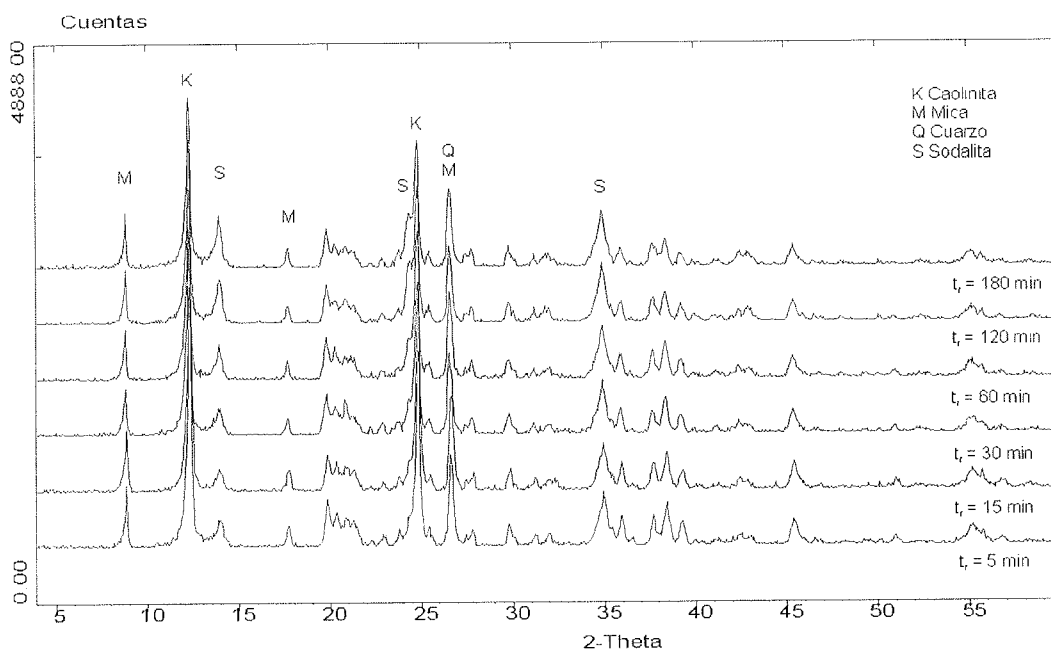


**Figura 5.8.19.-** Espectros XRD correspondientes a la reacción con NaOH de un caolín de razón molar  $R_{\text{caolin}} = 2,9$  ajustada con HCl.

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Figura 5.8.20.-** Espectros XRD correspondientes a la reacción con NaOH de un caolín de razón molar  $R_{\text{caolin}} = 2,9$  ajustada con  $\text{NaHSO}_4$ .



**Figura 5.8.21.-** Espectros XRD correspondientes a la reacción con NaOH de un caolín de razón molar  $R_{\text{caolin}} = 2,9$  ajustada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



REACCION CON HIDROXIDO DE SODIO

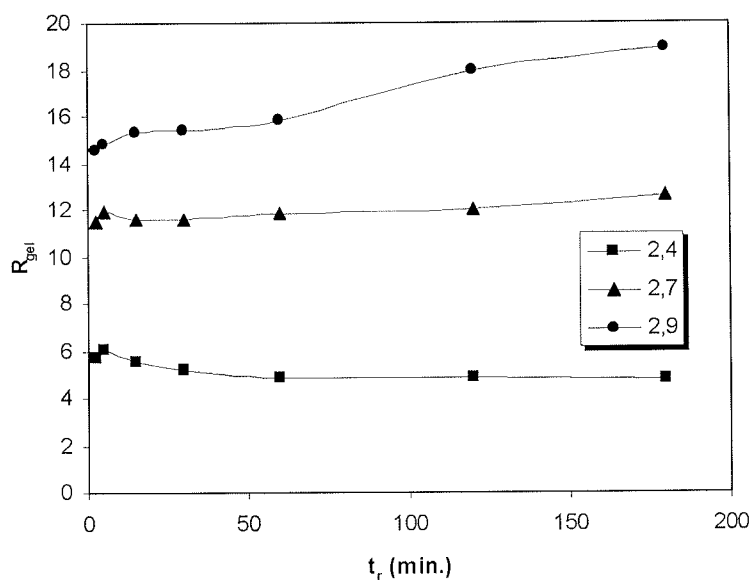


Figura 5.8.22.- Evolución de la razón molar  $R_{gel}$  para caolines de razones molares  $R_{caolin}$  ajustadas con HCl

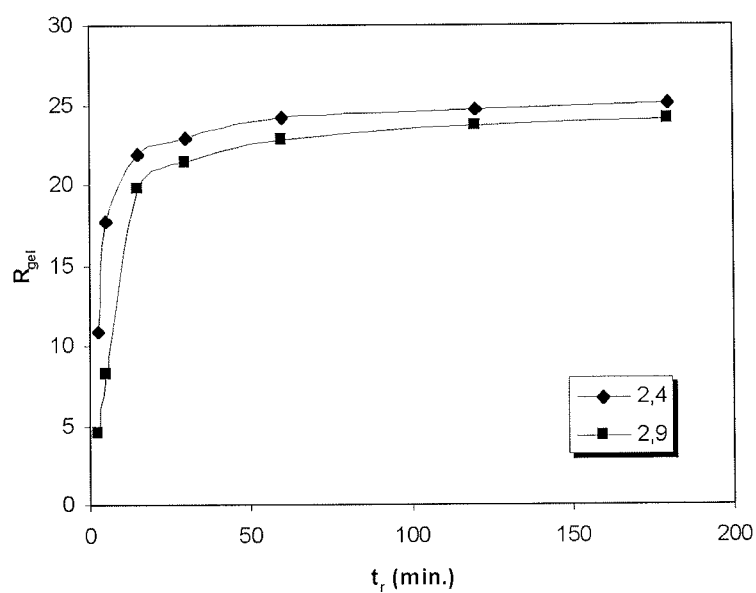
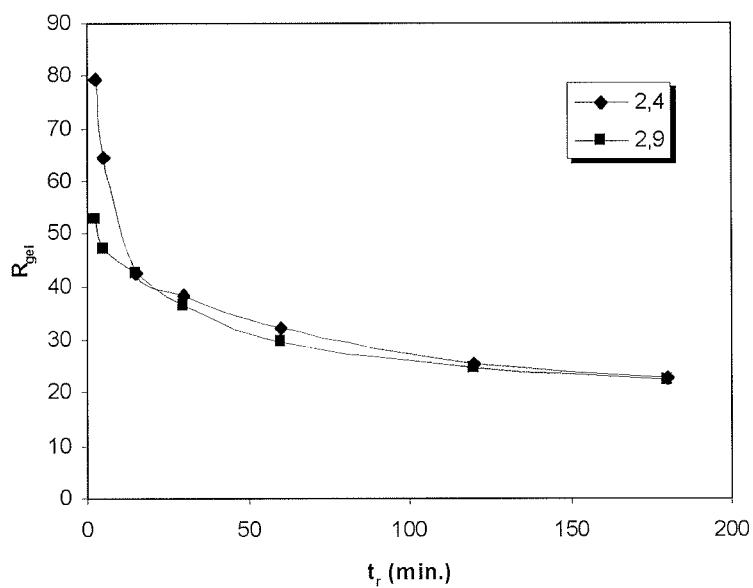
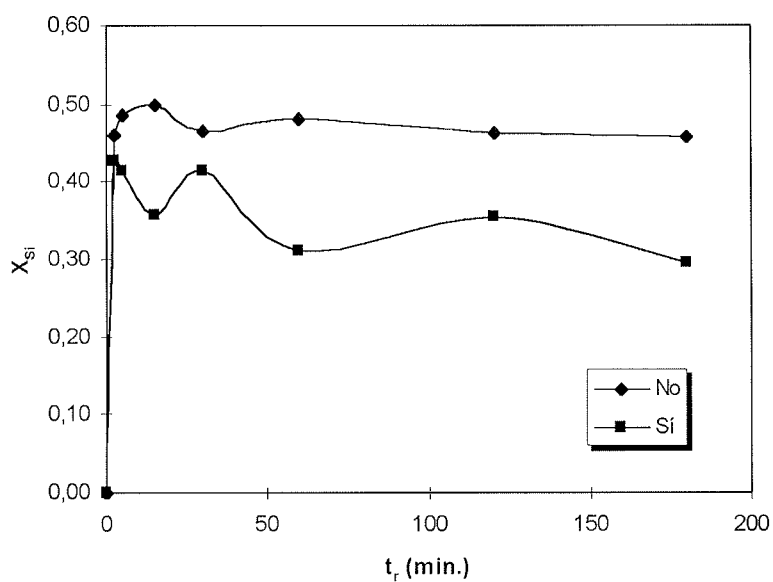


Figura 5.8.23.- Evolución de la razón molar  $R_{gel}$  para caolines de razones molares  $R_{caolin}$  ajustadas con NaHSO<sub>4</sub>

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Figura 5.8.24.-** Evolución de la razón molar  $R_{gel}$  para para caolines de razones molares  $R_{caolin}$  ajustadas con  $H_2SO_4$



**Figura 5.8.25.-** Conversión de silicio para un caolín de razón molar  $R_{caolin}$  ajustada con  $H_2SO_4$  y calcinado posteriormente ( $T_{calc} = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{calc} = 1\text{ h}$ )

REACCION CON HIDROXIDO DE SODIO

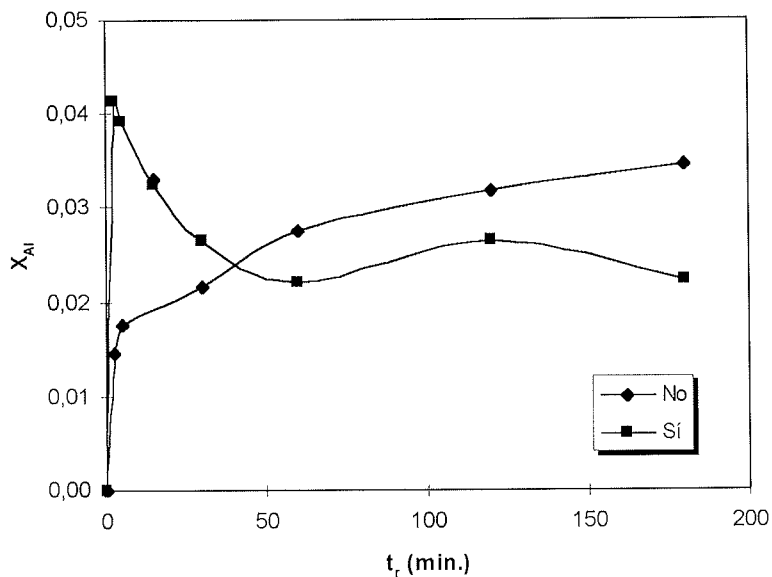


Figura 5.8.26.- Conversión de aluminio para un caolín de razón molar  $R_{\text{caolin}}$  ajustada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y calcinado posteriormente ( $T_{\text{calc}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{calc}} = 1\text{h}$ )

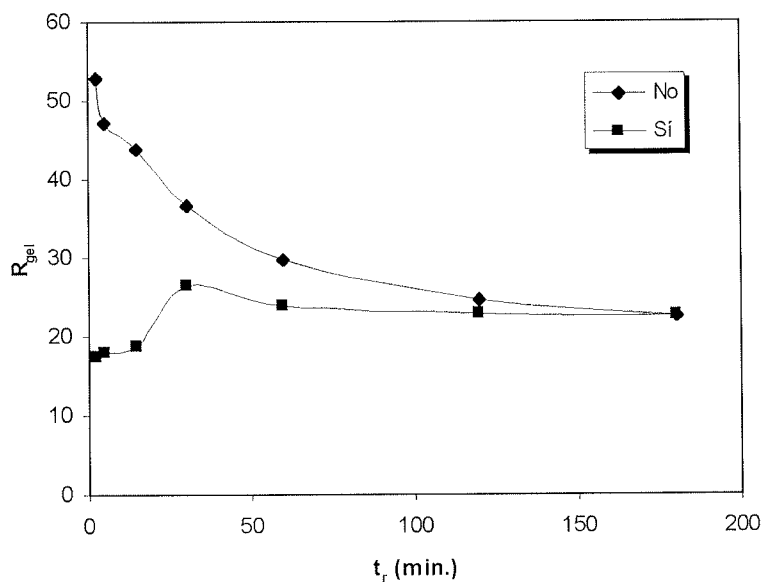


Figura 5.8.27.- Evolución de la razón molar  $R_{\text{gel}}$  para un caolín de razón molar  $R_{\text{caolin}}$  ajustada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y calcinado posteriormente ( $T_{\text{calc}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{calc}} = 1\text{h}$ )

**Efecto de la calcinación posterior al ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$ .** Una muestra de caolín tratada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para ajustar la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  a 2,9 se calcinó a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora con posterioridad al ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$ . Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 5.8.25 a 5.8.27. En ellas se puede apreciar como el efecto de la calcinación posterior consiste en hacer que conversión de silicio y aluminio y, como consecuencia, la evolución de la razón molar  $R_{\text{gel}}$  con el tiempo se parezcan mucho más al comportamiento mostrado por las muestras de caolín tratado con hidrógenosulfato de sodio. El efecto de la calcinación posterior consiste probablemente en disminuir la superficie específica del caolín haciendo que la superficie de reacción sea inferior y logrando, así, una reacción más paulatina.

**Comparación de los resultados obtenidos mediante los tres métodos de ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$ .** Como puede apreciarse en las figuras 5.8.28 y 5.8.29, las conversiones de silicio obtenidas son muy semejantes para caolines de  $R_{\text{caolín}}$  ajustada con  $\text{NaHSO}_4$  o con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con independencia de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$ . El caolín tratado con  $\text{HCl}$  muestra un comportamiento diferencial, dando lugar a conversiones de silicio inferiores a las obtenidas ajustando  $R_{\text{caolín}}$  por los otros dos procedimientos y conversiones superiores cuando se parte de caolines con  $R_{\text{caolín}}$  superior. En cuanto a la conversión de aluminio (figuras 5.8.30 y 5.8.31), no se observan estas tendencias: para caolines tratados con  $\text{HCl}$  o con  $\text{NaHSO}_4$ , la conversión crece bruscamente para luego estabilizarse, mientras que para caolines tratados con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se aprecia un aumento sostenido de la conversión de aluminio con el tiempo. La combinación de la evolución de ambas conversiones da como resultado la evolución de la razón  $R_{\text{gel}}$  (figuras 5.8.32 y 5.8.33): como puede apreciarse, el comportamiento de la conversión de silicio es preponderante sobre el comportamiento de la conversión de aluminio ya que se observan unas tendencias parejas para caolines tratados con  $\text{NaHSO}_4$  o con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (con independencia de la razón  $R_{\text{caolín}}$ ) frente a los caolines tratados con  $\text{HCl}$ . En cualquier caso, la tendencia es a obtener unas curvas planas conforme avanza el tiempo de reacción, lo cual parece bastante conveniente.

REACCION CON HIDROXIDO DE SODIO

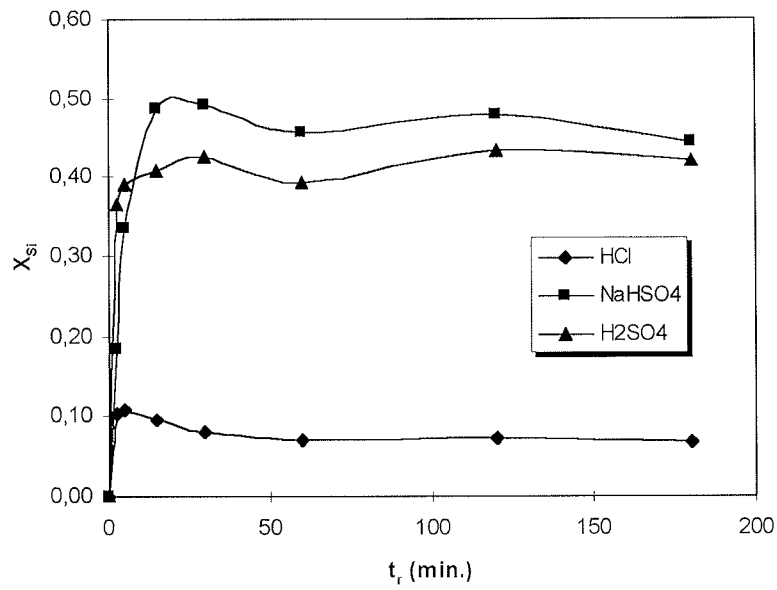


Figura 5.8.28.- Conversión de silicio para caolines de razón molar  $R_{\text{caolín}} = 2,4$

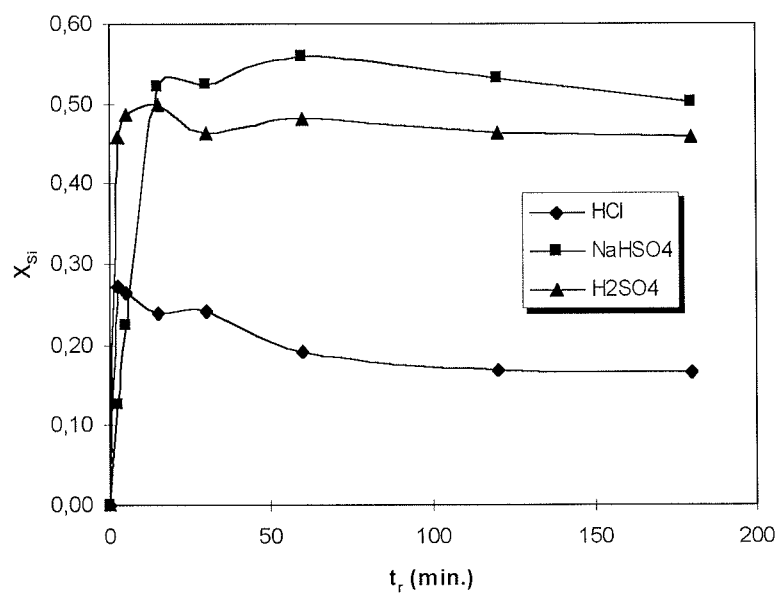


Figura 5.8.29.- Conversión de silicio para caolines de razón molar  $R_{\text{caolín}} = 2,9$

RESULTADOS Y DISCUSION

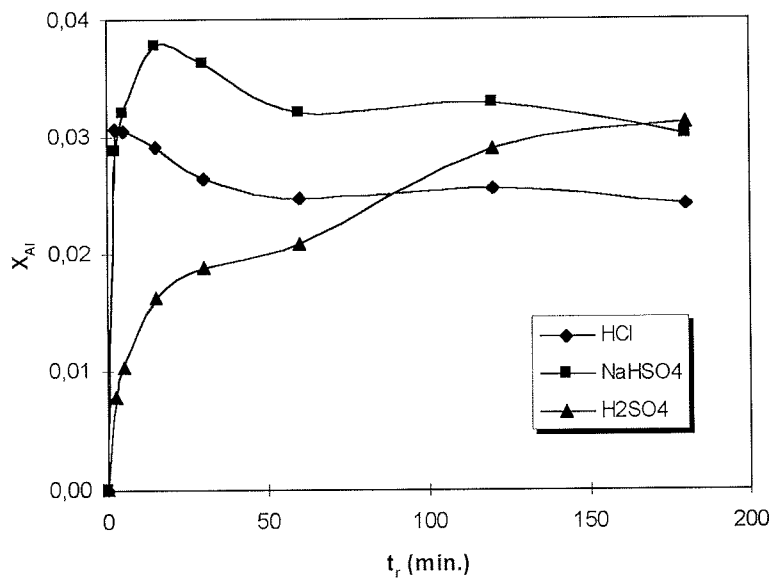


Figura 5.8.30.- Conversión de aluminio para caolines de razón molar  $R_{caolín}=2,4$

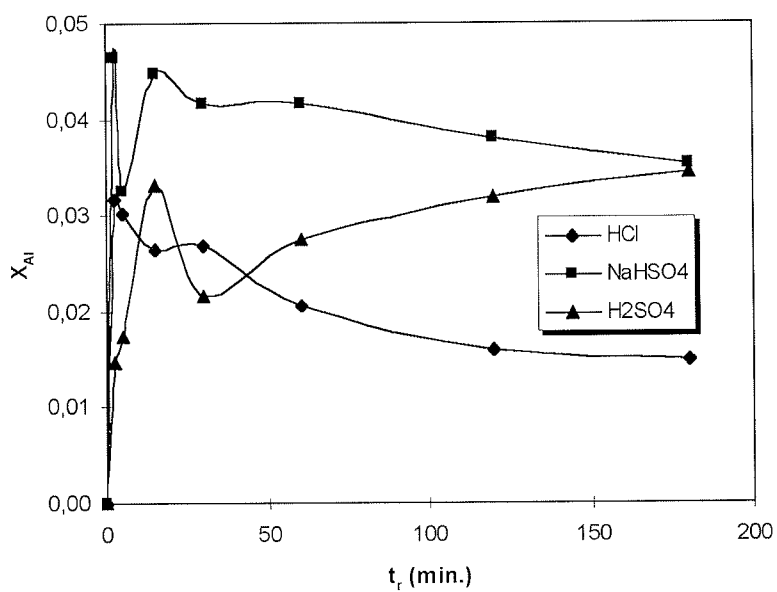


Figura 5.8.31.- Conversión de aluminio para caolines de razón molar  $R_{caolín}=2,9$

REACCION CON HIDROXIDO DE SODIO

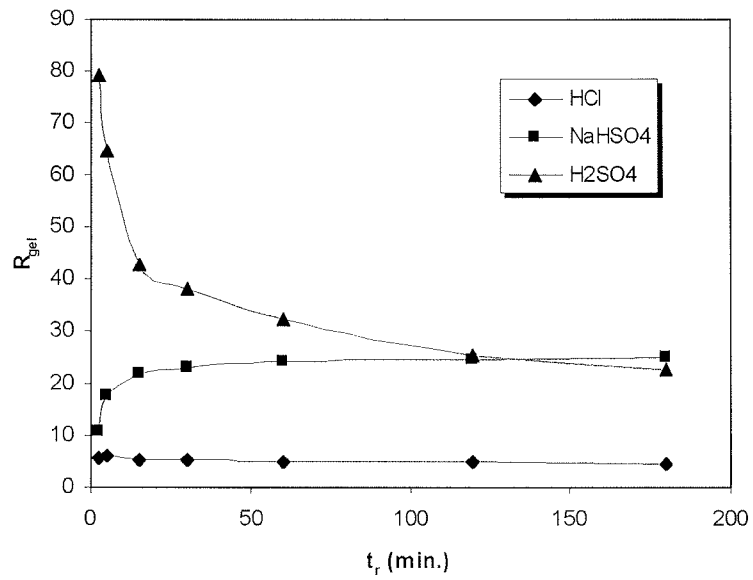


Figura 5.8.32.- Evolución de la razón molar  $R_{gel}$  para caolines de razón molar  $R_{caolin} = 2,4$

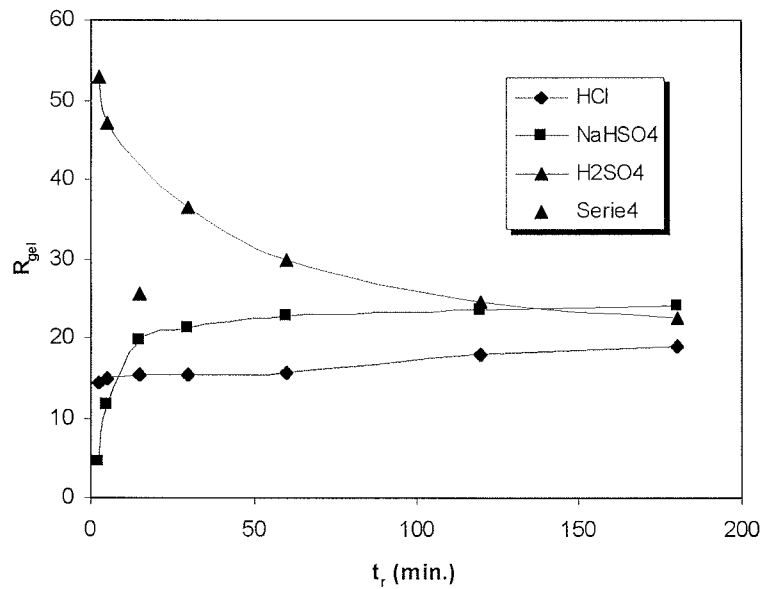


Figura 5.8.33.- Evolución de la razón molar  $R_{gel}$  para caolines de razón molar  $R_{caolin} = 2,9$

### 5.8.5.- Reflexiones acerca del procedimiento de ajuste de la razón molar $R_{\text{caolín}}$

Como colofón a este apartado, se presentan unas conclusiones acerca de la conveniencia del método de ajuste de la razón  $R_{\text{caolín}}$  para el uso de este material en la síntesis de zeolita X.

**Disponibilidad del silicio y aluminio presentes en las materias primas.** Es difícil de conocer a priori cuanto silicio y aluminio de las materias primas será aprovechado en la síntesis de la zeolita, aunque este hecho juega un papel importante en el rendimiento del proceso de obtención de la zeolita. Si consideramos el balance de masas podremos decir que, si todo el silicio y el aluminio se emplean en la construcción de la zeolita, ambos deberán tener la misma razón molar  $R_x$ . Es decir, deberá cumplirse que:

$$R_{\text{caolín}} = R_{\text{zeolita}} \quad (5.8.3)$$

Lamentablemente, las cosas no son tan simples y existen múltiples factores que complican el balance de masas. Uno de ellos es que la disolución de la materia prima puede ser parcial con lo cual no todo el silicio y el aluminio se incorporarán a la zeolita. Otro lo constituye el hecho de que la materia prima puede sufrir una reestructuración sin necesidad de disolución y recristalización (la rápida conversión de caolín en sodalita parece sugerir un mecanismo de esta clase). El hecho de emplear materias primas de elevada superficie específica debería favorecer la disolución completa y constituir, por tanto, un aspecto favorable. De nuevo hay que recordar, no obstante, que una mayor reactividad de las materias primas suele conducir a estructuras más estables del tipo de la zeolita A o la zeolita P, por lo que existe también un límite a la velocidad de disolución del caolín de partida (estos aspectos se discuten en el trabajo de Bosch et al. (1983) pero tampoco se llega a ninguna conclusión). Curiosamente cuando se parte de materias primas totalmente disueltas no existen estos peligros.

La reacción del caolín con un ácido o una sal inorgánica elimina alúmina dejando mayor superficie de sílice disponible para reaccionar posteriormente con un álcali. La reacción con ácido no activa la sílice del caolín ya que no mejora la solubilización del cuarzo. Un tratamiento posterior a la reacción con ácido como, por ejemplo, una calcinación del caolín haría que esta sílice se vuelva algo menos accesible y la reacción con NaOH de razones  $R_{\text{gel}}$  menores.



**Conversión de Si y Al y rendimiento de la reacción.** Valores bajos de conversión conducirán a valores bajos en el rendimiento de la reacción (caso de la síntesis de zeolita Y a partir de caolín calcinado a 1000 °C)(Bosch et al., 1983) (sucede siempre que se tiene un caolín con  $R_{\text{caolín}}$  inferior al valor deseado para  $R_{\text{gel}}$ ). Valores altos de conversión podrán dar lugar a rendimientos altos, siempre y cuando no haya formación de otras estructuras más estables. La razón  $R_{\text{gel}}$  puede ser la adecuada pero con conversiones bajas de Si y Al, como se ha visto ya. Lo que conviene son unas conversiones elevadas con una razón  $R_{\text{gel}}$  adecuada. Esto solamente se consigue cuando  $R_{\text{caolín}} = R_{\text{gel}}$ . De esta manera la economía del proceso mejorará al eliminar rechazo de materias primas (tal como sucedería en un proceso como el propuesto por Bosch et al., 1983). Las cifras de conversión obtenidas y los valores de  $R_{\text{gel}}$  a que dan lugar se hallan en dependencia estrecha del método de preparación del caolín.

**Interdependencia de las velocidades de disolución de Si y Al en el caolín.** La velocidad de disolución de silicio y aluminio en medio alcalino son variables interdependientes porque (i) el material sólido a disolver tiene una superficie determinada por el método de preparación pero también por las superficies libres para reaccionar que van apareciendo durante la disolución en álcali misma y (ii) porque, una vez en disolución, silicio y aluminio se recombinan para dar lugar a diferentes compuestos. La reacción del caolín con un ácido debe aumentar la superficie específica en la zona donde se encuentra la alúmina y no donde se halla la sílice. Esto hace que la alúmina se pueda disolver más rápido cuando el caolín reacciona con un álcali. Pero como existe una relación entre silicio y aluminio esto no es simple. Por ejemplo, cuando se disuelve caolín y una fuente adicional de silicio, la concentración de aluminio en solución baja muy deprisa para fuentes de silicio muy solubles, pero aumenta para fuentes de silicio muy poco solubles.

**Razones  $R_{\text{caolín}}$  total y restringida.** Para producir zeolita A el contenido en cuarzo no es relevante: la caolinita tiene una razón  $R_x$  aproximadamente 2,0 que es la misma que la que ha de tener la zeolita final. Sin embargo, en el caso de la zeolita X hay que proceder a un ajuste de  $R_{\text{caolín}}$  y hay que descontar el cuarzo ya que es sílice no efectiva en la reacción con álcali. Lo dicho es válido para los ajustes realizados con ácidos; cuando se emplea un álcali, como por ejemplo el carbonato de sodio, se disuelven tanto silicio como aluminio pudiendo llegarse a una razón  $R_{\text{caolín}}$  conveniente. En este caso la sílice presente en forma de cuarzo es efectiva pues se disuelve por acción del reactivo. Más aún, cuando el ajuste se efectúa

calentando el caolín con carbonato de sodio (Abmeziem-Hamoudi y Siffert, 1989) la sílice presente como cuarzo se disuelve en hidróxido de sodio con mucha facilidad. Estos métodos tienen el inconveniente de no ser selectivos frente a determinadas impurezas como el hierro, incorporándolas en el gel.

**Relación entre  $R_{\text{caolín}}$  y  $R_{\text{gel}}$ .** El valor de  $R_{\text{caolín}}$  total, y también el restringido, se mantiene siempre por debajo de  $R_{\text{gel}}$ . Los valores de la razón  $R_{\text{caolín}}$  que se deben considerar son los efectivos y no los totales. En este caso consideraremos valores efectivos los resultantes de sustraer la cantidad de cuarzo presente, siendo todo el aluminio efectivo a fin de su disolución en álcali. El comportamiento deseable para silicio y aluminio es su disolución en un tiempo corto, con una conversión lo más elevada posible (la presencia de partículas de caolín sin reaccionar con el álcali puede inducir la cristalización en un momento indeseado, aunque también puede suceder que dichas partículas sufran una reestructuración para dar sodalita sin llegar siquiera a disolverse), que haya alcanzado una zona estabilizada de las conversiones de silicio y aluminio que den lugar a la razón  $R_{\text{gel}}$  deseada pero que no hayan aparecido aún compuestos cristalinos (figuras 5.8.19 a 5.8.21).

**Relación entre  $R_{\text{gel}}$  y  $R_{\text{zeolita}}$ .** El hecho de que la razón  $R_{\text{gel}}$  se haga muy superior a los valores necesarios para la cristalización de la zeolita X no quiere decir que estas soluciones no puedan dar lugar a la zeolita mencionada. Sólo una parte de la sílice presente en solución forma las especies precisas para dar lugar a la cristalización de la zeolita X. El aluminio sólo puede hallarse en forma de  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  o combinado con los oligómeros de silicio, pero no se combina consigo mismo. Esto sugiere que quien tiene más preponderancia en el comportamiento de la solución obtenida ha de ser el silicio.

**Parámetros para la síntesis de la zeolita X a partir de caolines de razón molar  $R_{\text{caolín}}$  ajustada.** Las reacciones se han llevado a cabo en las condiciones de síntesis óptimas para los materiales estudiados por Covián (1991). Dado que la disolución de los materiales propuestos en este trabajo es más rápida esto significa que podría optarse por rebajar sensiblemente la alcalinidad del medio y obtener una disolución más gradual.

**Influencia del método de ajuste de la razón molar  $R_x$ .** El método de adición de una fuente externa de silicio ha demostrado ser útil cuando se emplean fuentes altamente solubles. El método de ajuste por eliminación de aluminio da lugar a

## SINTESIS DE ZEOLITA X

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  $R_{\text{caolín}}$  es muy elevada. Respecto de la precisión en el ajuste de la razón molar  $R_x$  de las materias primas resulta más sencillo, obviamente, añadir una fuente externa de sílice que eliminar aluminio. Sin embargo, y dado que la reactividad conseguida es muy elevada, hay que considerar que también se puede realizar un pequeño ajuste final con silicato de sodio en el caso de utilizar caolines con  $R_{\text{caolín}}$  ajustada. Más aún, el procedimiento es generalizable a la síntesis de una zeolita de  $R_{\text{zeolita}} = 2$  (caso de la zeolita A) si se extrae el aluminio y luego éste se retorna a la solución en la que se sintetizará la zeolita (Suh y Chong, 1988). Así se consigue un rendimiento superior de la reacción y un tiempo de reacción inferior.

### 5.9.- SINTESIS DE ZEOLITA X

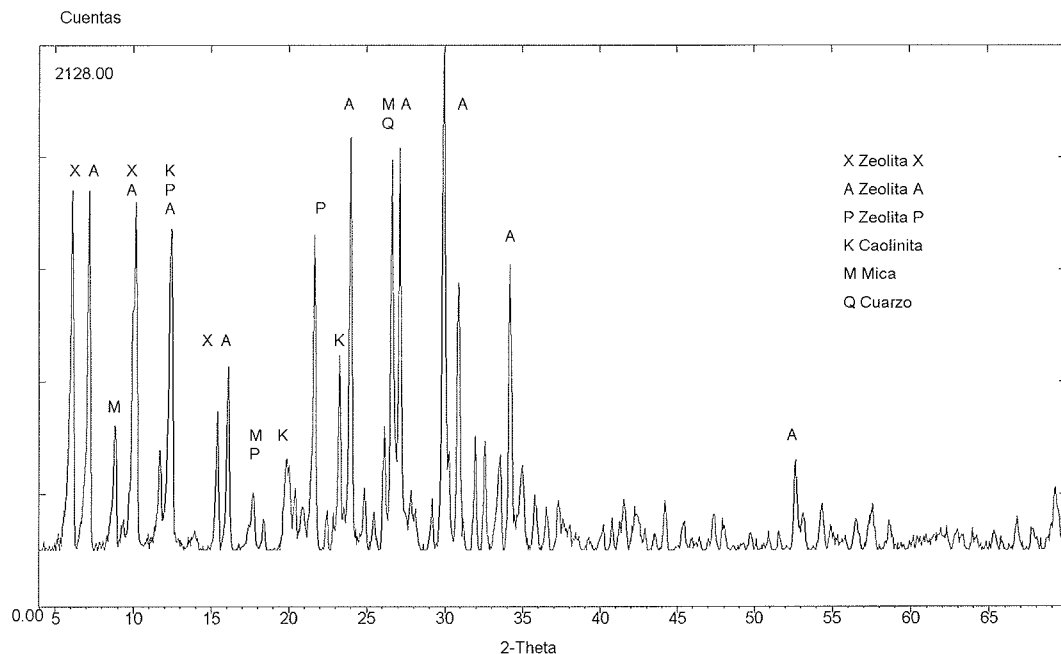
Como colofón, en este apartado se muestra un ensayo de síntesis de zeolita X a partir de un caolín de razón molar  $R_{\text{caolín}}$ . El reactivo escogido fue el HCl y las condiciones de operación fueron HCl 5N a 90 °C y una agitación de 500 r.p.m. Los tiempos necesarios para obtener las razones molares  $R_{\text{caolín}}$  se calcularon ajustando una cinética de primer orden. Los tiempos obtenidos a partir del ajuste se presentan en la tabla 5.9.1.

**Tabla 5.9.1.-** Tiempos de reacción empleados para el acondicionamiento del caolín

$T_{\text{calc}}$ (°C)	$t_r$ (min.)				
	$R_{\text{caolín}}$				
	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
500	39	122	181	226	260
600	8	18	25	30	34
700	8	17	24	29	33
800	8	17	24	28	32
900	5	8	14	18	22
1000	988	2086	2870	3458	3915

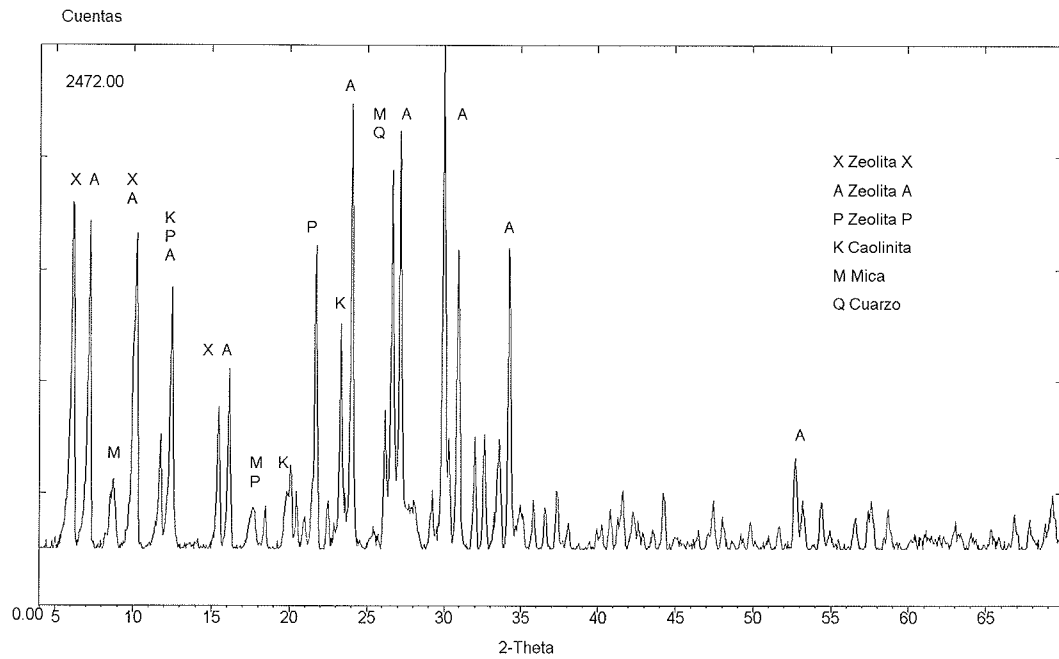
## RESULTADOS Y DISCUSION

La síntesis de una zeolita X a partir de un material nuevo implica la búsqueda del óptimo de operación (ver apartado 2.7). A título de ejemplo se tomaron como parámetros iniciales para la síntesis de zeolita X los valores óptimos obtenidos por Covian (1991) en la síntesis de zeolita X a partir de caolín y una bentonita como fuente de sílice adicional (tabla 2.24). A modo de ejemplo se muestra en las figuras 5.9.1 a 5.9.3 los espectros XRD de los productos de reacción correspondientes a tres condiciones de operación distintas. Los rendimientos obtenidos fueron bajos como consecuencia de haber empleado una receta no optimizada para esta materia prima. Los mejores valores se obtuvieron para caolines calcinados a 600 y 900 °C con una razón  $R_{\text{caolin}}$  entre 2,5 y 3,0 lo cual concuerda con los resultados presentados por diferentes autores y descritos en el apartado 2: la zeolita X se forma con preferencia para razones molares  $R_x$  próximas a 3,0. En los casos en los que se obtuvo zeolita X, apareció también un cierto porcentaje de zeolitas A y P.

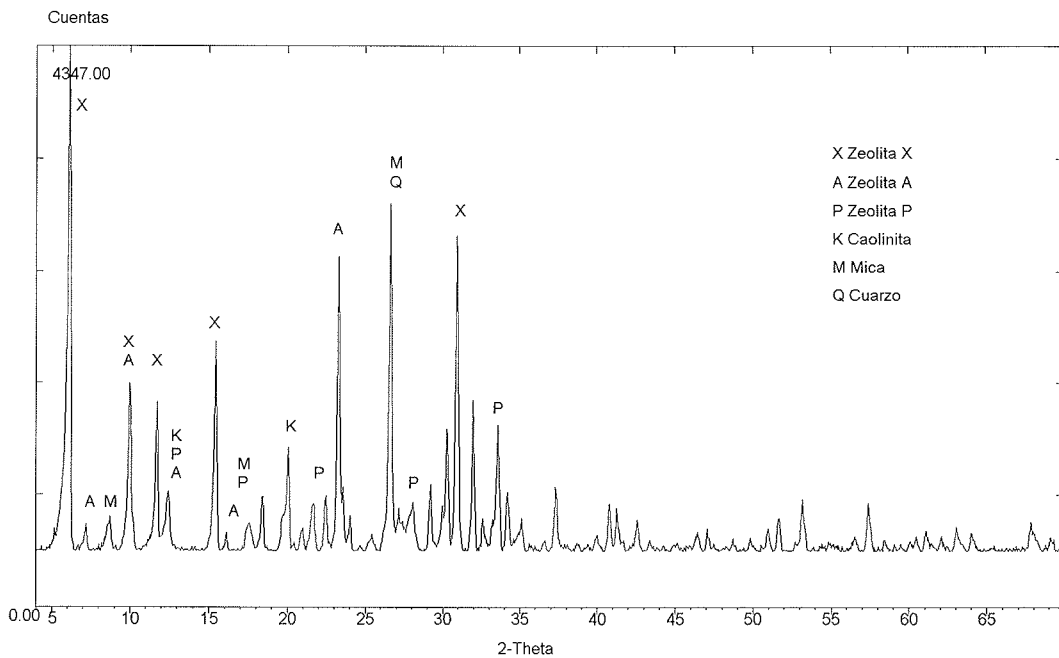


**Figura 5.9.1.-** Espectro XRD correspondiente a una zeolita X obtenida a partir de caolín de  $R_{\text{caolin}}$  ajustada con HCl ( $T_{\text{calc}} = 600$  °C,  $t_{\text{calc}} = 1$ h,  $T_r = 90$  °C,  $t_r = 8$  min,  $r_H = 10,49$  N = 500 r.p.m.,  $c_s = 132$  g/L,  $R_{\text{caolin}} = 2,5$ )

## SINTESIS DE ZEOLITA X



**Figura 5.9.2.-** Espectro XRD correspondiente a una zeolita X obtenida a partir de caolín de  $R_{\text{caolín}}$  ajustada con HCl ( $T_{\text{calc}} = 800\text{ °C}$ ,  $t_{\text{calc}} = 1\text{h}$ ,  $T_r = 90\text{ °C}$ ,  $t_r = 8\text{ min}$ ,  $r_H = 10,49$  N = 500 r.p.m.,  $c_s = 132\text{ g/L}$ ,  $R_{\text{caolín}} = 2,5$ )



**Figura 5.9.3.-** Espectro XRD correspondiente a una zeolita X obtenida a partir de caolín de  $R_{\text{caolín}}$  ajustada con HCl ( $T_{\text{calc}} = 900\text{ °C}$ ,  $t_{\text{calc}} = 1\text{h}$ ,  $T_r = 90\text{ °C}$ ,  $t_r = 5\text{ min}$ ,  $r_H = 10,49$  N = 500 r.p.m.,  $c_s = 132\text{ g/L}$ ,  $R_{\text{caolín}} = 2,5$ )

### **5.10.-ESQUEMAS DE PROCESO PROPUESTOS PARA LA SINTESIS DE ZEOLITA X A PARTIR DE CAOLINES CON RAZON MOLAR $R_{\text{caolin}}$ AJUSTADA MEDIANTE HCl, NaHSO<sub>4</sub> Y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

En base a los resultados obtenidos, se proponen los siguientes esquemas de proceso para cada uno de los reactivos. Como se puede apreciar, los tres guardan similitudes en cuanto al esquema de flujo conjunto. Sin embargo, las condiciones de trabajo y, como consecuencia, la especificación de equipos homólogos (como por ejemplo, el horno rotatorio) pueden variar sensiblemente según se utilice un reactivo u otro. Así, en el caso de emplear HCl el horno rotatorio servirá para calcinar el caolín únicamente. Muy diferente será el caso en que se utilice NaHSO<sub>4</sub> o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, donde el horno rotatorio pierde su misión de llevar a cabo la calcinación para ejercer una función de reactor con todo lo que ello implica respecto de su diseño básico y de detalle (dimensionamiento, materiales, etc.). El estudio de estos detalles se halla fuera del objetivo de este trabajo.

En el proceso con HCl el caolín se desmenuza previamente a la calcinación a fin de obtener un tamaño de partícula regular, se calcina en un horno rotatorio en las condiciones de tiempo y temperatura óptimas y se moltura para deshacer los agregados de partículas que se forman en el horno durante la calcinación. Una vez hecho esto, el caolín entra en el reactor (probablemente un reactor tanque agitado con alimentación continua de los reactivos y salida continua de productos por la zona superior) cuyo tiempo de residencia y temperatura de reacción han sido ajustados teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este trabajo. Otros parámetros como agitación y sólidos en suspensión deberán ser analizados en función de la instalación que se vaya a disponer. La concentración del ácido irá fuertemente relacionada con el proceso de recuperación del mismo (no mostrado en el esquema). Al salir del reactor el caolín va a un filtro (prensa, por ejemplo) donde se lava con agua hasta eliminar todas las sales solubles. Esta corriente de aguas de lavado puede ser enviada parcialmente a la unidad de recuperación de HCl (e.g. proceso Lurgi) y puede ser utilizada parcialmente en la preparación del gel, pero será precisa una purga continua a fin de mantener el balance de Al, Ti, Fe, Ca, Mg y Na dentro del proceso. El caolín lavado sin secar se alimenta directamente a otro reactor donde se lleva a cabo la gelificación, a la temperatura y tiempo determinados (probablemente otro reactor tanque agitado con alimentación

ESQUEMAS DE PROCESO PROPUESTOS PARA LA SINTESIS DE ZEOLITA X A PARTIR DE CAOLINES CON RAZON MOLAR  $R_{\text{caolín}}$  AJUSTADA MEDIANTE HCl, NaHSO<sub>4</sub> Y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

continua de los reactivos y salida continua de productos por la zona superior). El reactor de gelificación recibe adicionalmente una corriente de NaOH/KOH para la disolución del caolín y otra de silicato de sodio que, eventualmente, permitirá realizar maniobras simples de ajuste final de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  asegurando la operación, o alternativamente dotará de mayor flexibilidad a la instalación permitiéndola operar con diferentes fuentes de silicio y aluminio. La corriente de gel saliente de este reactor se dirige a un cristalizador, donde se obtiene la zeolita X. El producto obtenido en el cristalizador se envía a un filtro (prensa, por ejemplo) donde se lava hallándose en disposición de ir a un secador (probablemente continuo del tipo de cinta). Las aguas de lavado pueden recircularse al reactor de gelificación, siendo nuevamente precisa una purga para mantener el balance de materia. El producto seco se puede llevar a la unidad de almacenamiento de producto acabado.

En el proceso con NaHSO<sub>4</sub> existen diferencias notables. Sin embargo, puesto que una vez ajustada la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  el proceso es el mismo, se comentarán solamente las operaciones previas y el ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$ . La principal diferencia consiste en que la etapa de calcinación y la de reacción de

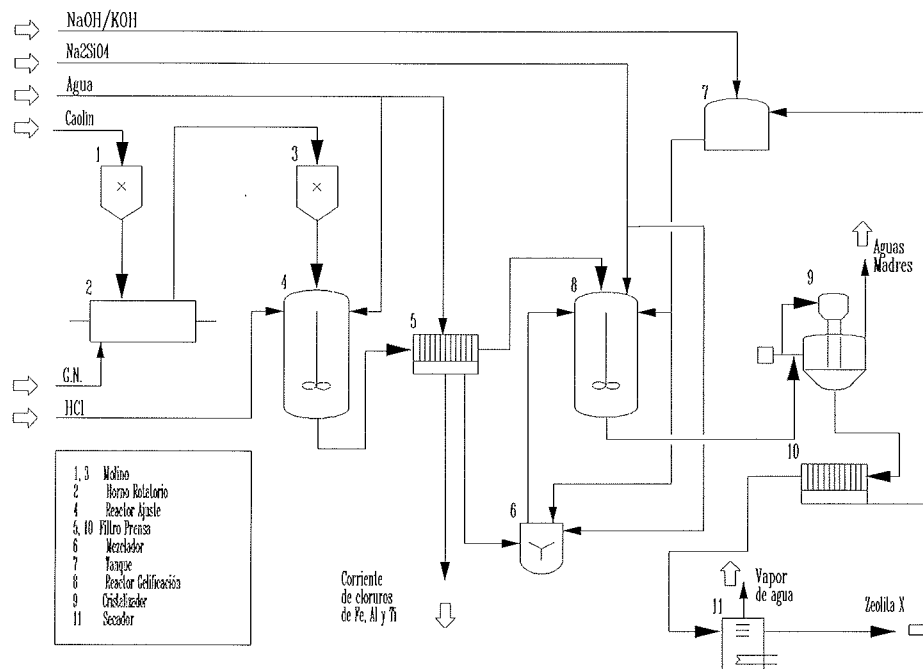


Figura 5.10.1.- Esquema de proceso para la síntesis de zeolita X a partir de caolín de razón molar  $R_{\text{caolín}}$  ajustada con HCl

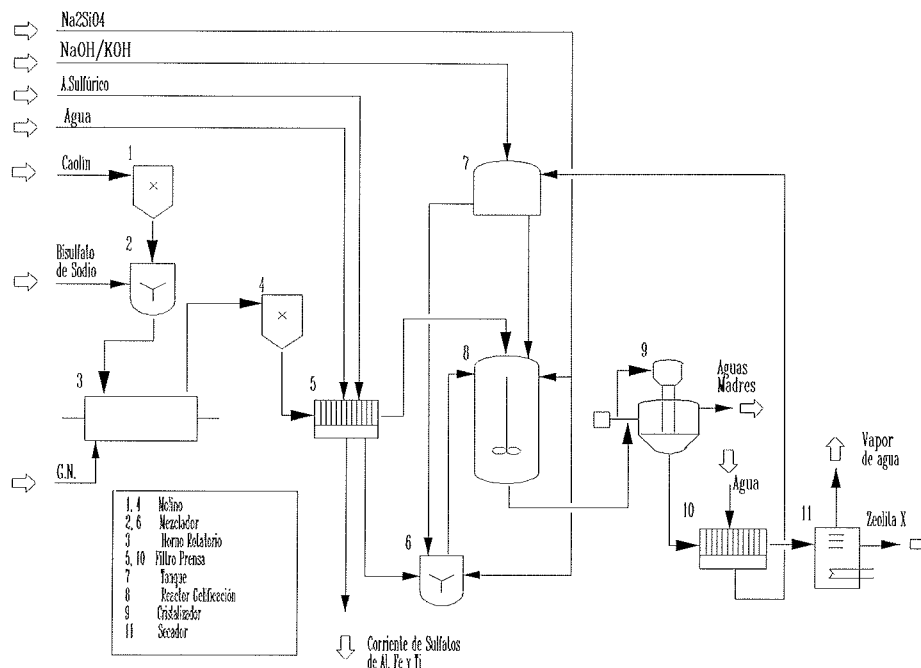
## RESULTADOS Y DISCUSION

ajuste de la razón molar  $R_{\text{caolín}}$  se concentran en la misma etapa, dando lugar a un esquema de proceso más simple aunque en aras de un diseño de los equipos bastante más sofisticado. Antes de entrar en el reactor, el caolín se mezcla con la cantidad conveniente de  $\text{NaHSO}_4$ , que ha sido previamente desmenuzado y triturado. La mezcla pasa entonces al horno, que cumple misión de reactor. Las corrientes entrantes y salientes en el reactor serán diferentes a las que acepta habitualmente un horno de calcinación, por lo que será preciso prestar especial atención a los materiales de construcción, así como a los cierres hidráulicos a fin de evitar fugas de gases. Este aspecto es especialmente relevante: en una calcinación simple únicamente es de esperar vapor de agua procedente de la deshidroxilación de la caolinita y, eventualmente, dióxido de carbono cuando el caolín lleve una cantidad sensible de materia orgánica. En el caso de la reacción con  $\text{NaHSO}_4$  es de esperar que se liberen gases de azufre, dióxido y/o trióxido de azufre, mezclados con vapor de agua. Estos gases requerirán de un tratamiento a fin de evitar su emisión a la atmósfera, aunque es de esperar que su caudal sea bajo (ver más adelante para un comentario acerca del tratamiento de los gases). El producto obtenido en el reactor es un aglomerado de una dureza sensiblemente superior a la de las materias primas que requerirá molturación previo lavado con agua para eliminar los productos de reacción. Aquí las aguas de lavado contendrán cantidades notables de sulfatos por lo que será recomendable considerar la posibilidad de su recirculación hacia el proceso (cristalización de sulfato de sodio y obtención de  $\text{NaHSO}_4$  a partir del mismo y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizando el proceso Manheim, por ejemplo).

El caso del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es similar al del hidrógenosulfato de sodio. Sin embargo, existen ciertas diferencias que conviene comentar. La dosificación del ácido sulfúrico es más simple al tratarse de un líquido y no requerir preparación previa. Sí que será necesario diseñar un sistema que permita mojar el caolín de una forma continua y adecuada al mismo tiempo que se evita la formación de nubes de ácido sulfúrico. Por otro lado, y a fin de evitar accidentes por errores de operación del horno, será preciso disponer una unidad de tratamiento de gases de reacción que permita la absorción de mayores caudales de dióxido y/o trióxido de azufre que en el caso del hidrógenosulfato de sodio (una elevación indeseada de la temperatura del reactor puede producir como consecuencia una evaporación del ácido sulfúrico que saldría, de otro modo, despedido a la atmósfera). El producto que sale del reactor es también un aglomerado, pero tiene un tamaño de partícula y una dureza muy inferior al obtenido mediante reacción con hidrógenosulfato de sodio por lo



ESQUEMAS DE PROCESO PROPUESTOS PARA LA SINTESIS DE ZEOLITA X A PARTIR DE CAOLINES CON RAZON MOLAR  $R_{\text{caolin}}$  AJUSTADA MEDIANTE HCl, NaHSO<sub>4</sub> Y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

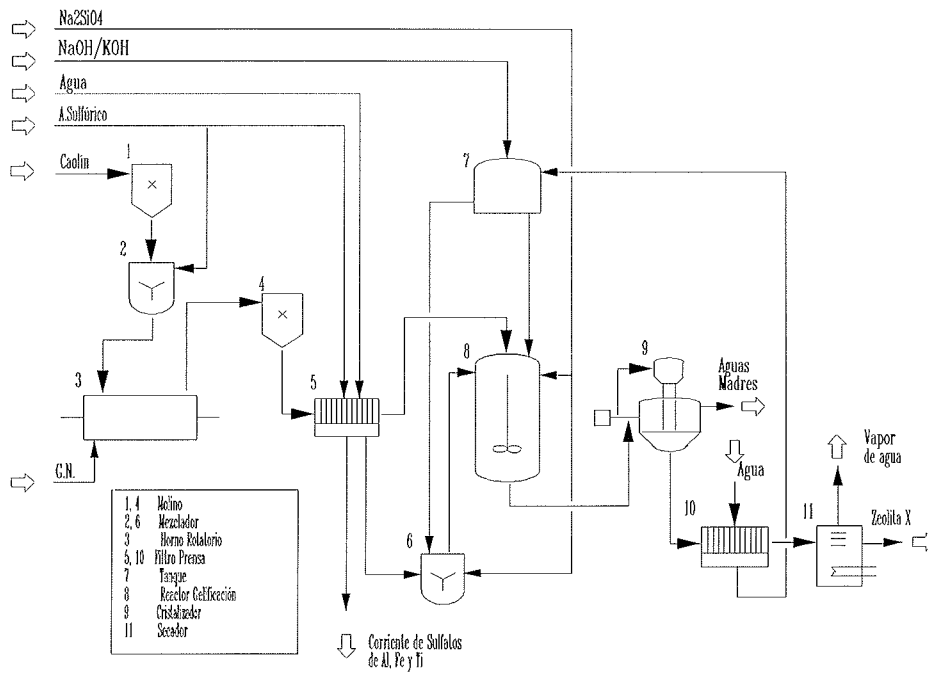


**Figura 5.10.2.-** Esquema de proceso para la síntesis de zeolita X a partir de caolín de razón molar  $R_{\text{caolin}}$  ajustada con NaHSO<sub>4</sub>

que requerirá muy poca molturación. En cuanto a la recuperación de sulfatos el proceso deberá dotarse de una unidad de recuperación, aunque en este caso el caudal de sulfato es inferior al no provenir ninguno del reactivo, como sucedía con el hidrógenosulfato de sodio. Para terminar podría diseñarse el proceso de modo que admitiera la operación partiendo tanto de hidrógenosulfato de sodio como de ácido sulfúrico y, eventualmente, de mezclas de ambos. Los dos reactivos son convenientes ya que el primero permite ajustar muy bien razones molares  $R_{\text{caolin}}$  muy bajas mientras que el segundo permite conversiones razonablemente elevadas en tiempo muy cortos.

Finalmente hay que considerar el tratamiento de las purgas con el objetivo en mente de conseguir un *vertido cero*. Es interesante considerar la posibilidad de recuperar el aluminio por su precio, pudiéndose reutilizar en el mismo proceso añadiéndole silicato de sodio y cristalizándolo como zeolita X de baja calidad o, alternativamente, puede ser enviado a una planta de obtención de aluminio por el proceso Spence, la cual acepta sulfato de aluminio como materia prima. En cuanto al resto de las especies sería interesante, aunque se halla fuera del alcance de este estudio, considerar la posibilidad de su eliminación. Probablemente los procesos de ósmosis inversa, electrodiálisis, etc. podrían proveer soluciones satisfactorias.

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Figura 5.10.3.-** Esquema de proceso para la síntesis de zeolita X a partir de caolín de razón molar  $R_{\text{caolín}}$  ajustada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$