



ESCALAMIENTO PILOTO DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITA NaA A PARTIR DE GELES ALUMINOSILICATOS OBTENIDOS CON MATERIALES INDUSTRIALES VENEZOLANOS NO TRATADOS

PILOT SCALE-UP OF ZEOLITE NaA SYNTHESIS FROM ALUMINOSILICATE GELS OBTAINED USING UNTREATED INDUSTRIAL VENEZUELAN MATERIALS

C.M. López^{1,2*}, A. García³, M. Ríos³, M.A. Pérez³, J. Román³, L. García^{2,3}, A. Villarroel⁴

¹Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1020-A, República Bolivariana de Venezuela.

²Departamento de Química, Universidad Técnica Particular de Loja, AP 1101608 Ecuador.

³Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1020-A, República Bolivariana de Venezuela.

⁴PDVSA Intevep, Gerencia General de Refinación e Industrialización, Gerencia Departamental de Valorización de Corrientes y Carboquímica, Caracas 1070-A, República Bolivariana de Venezuela.

Recibido 8 de Julio, 2017; Aceptado 28 de Septiembre, 2017

Resumen

En la ingeniería química, el escalamiento es una herramienta fundamental que involucra el estudio de los problemas asociados para “transferir” la investigación desarrollada en el laboratorio a escalas mayores. Este trabajo describe el escalamiento de la síntesis de zeolita NaA, desde la escala de laboratorio tratando un volumen de 100 ml hasta una escala piloto con un volumen de 40 L. Las fuentes de silicio y aluminio fueron materiales industriales producidos en Venezuela sin necesidad de tratamiento previo para su uso, siendo esto un factor positivo para la factibilidad técnica y económica de un proceso comercial. Se utilizó un método de aproximación empírica, con criterios de similitud geométrica, dinámica, térmica y química. El método de síntesis empleado permitió obtener zeolita A pura y cristalina, con iguales propiedades en todas las escalas evaluadas, contribuyendo a definir las bases para un futuro desarrollo comercial de síntesis de zeolita NaA en Venezuela.

Palabras clave: escalamiento, principio de similitud, síntesis de zeolitas, sistemas agitados, tratamiento hidrotérmico.

Abstract

Scale-up is an essential task in chemical engineering, which involves the study of problems associated to research developed steps from laboratory to large scales. In this work, scale-up of zeolite A synthesis was carried out from laboratory treating a volume of 100 ml until pilot scale with a volume of 40 L. Silicon and aluminum sources were industrial materials produced in Venezuela, no pretreatment was needed for its use, this is a positive factor for technical and economic feasibility of a commercial process synthesis. A method of empirical approach was used, according to geometric, dynamic, thermal and chemical similarity criteria. The synthesis method used allowed to obtain pure crystalline zeolite A, with the same properties at all scales evaluated, helping to lay the basis for future commercial development of NaA zeolite synthesis in Venezuela.

Keywords: agitated systems, hydrothermal treatment, scale-up, similarity principle, zeolite A, zeolite synthesis.

1 Introducción

El concepto de “Escalamiento” se expresa como *“El arranque y operación exitosa de una unidad tamaño comercial cuyo diseño y procedimientos de operación están en parte basados en la experimentación y demostración a una escala más*

pequeña de operación” (Bisio, 1985). Harmsen (2013) refuerza este concepto, definiéndolo como “La generación de conocimiento para transferir ideas y lograr implementaciones exitosas”. El éxito de un escalamiento requiere el uso de un amplio espectro de habilidades técnicas y una comprensión completa del problema bajo estudio. Puede existir una brecha considerable entre la investigación a nivel de laboratorio, donde el objetivo principal es generar

* Autora para la correspondencia. E-mail: milena.lopez2009@gmail.com

Teléfono +593995475393

doi: 10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2018v17n1/LopezC

issn-e: 2395-8472

conocimientos, y la investigación a nivel industrial cuyo objetivo es alcanzar ventajas competitivas. El acoplamiento de metas en estas dos escalas es un factor muy importante para el éxito del proceso de escalamiento (Andrade y col., 2016).

El establecimiento de las diferentes capacidades de las escalas de un proceso y de las relaciones entre ellas, depende de las características del mismo. De manera general, la escala de operación a nivel de laboratorio está comprendida entre 0,005 a 0,10 kg/h, y para escala piloto entre 1 y 200 kg/h de producto. Las relaciones de escala varían entre 10 y 1000 para el escalado de laboratorio a piloto, y de 10 a 1500 para el paso de escala piloto a comercial (Bisio, 1985). Se puede lograr grandes relaciones de escala a un nivel razonable de riesgo, cuando existe una experiencia práctica considerable. Puede haber excepciones dependiendo de la urgencia de tener el proceso y del riesgo que se esté dispuesto a cubrir. Para el escalamiento de procesos químicos, se han considerado las siguientes aproximaciones:

- *Pruebas en escalas completas, o Escalamiento directo*: Las pruebas en escala completa a menudo son realizadas en plantas existentes (Qian y col., 2016). Los costos totales involucrados en estos programas pueden ser significativos.
- *Escalamiento modular*: Involucra el escalamiento de segmentos individuales del sistema global. Se debe considerar que, los problemas críticos pueden estar en la interacción entre múltiples segmentos (Siewers y col., 2016).
- *Correlaciones de escalamiento conocidas*: Están disponibles muchas correlaciones para la predicción del funcionamiento de equipos a gran escala a partir de una cantidad limitada de datos. Por ejemplo, para intercambiadores de calor, se puede tener diseños aceptables de una escala completa sin estudios experimentales (Yin y col., 2016). Igualmente se ha utilizado la determinación de parámetros adimensionales que caracterizan el sistema, para los casos en que se conocen las variables que influyen en el sistema, pero es difícil de establecer un modelo (Russo y col., 2017).
- *Aproximación fundamental*: Involucra el modelado apropiado del proceso bajo consideración. El modelo puede tener existencia

material tal como una *maqueta en frío* para estudiar la hidrodinámica de una columna de burbujas o ser un *modelo de naturaleza matemática*. En la bibliografía se pueden encontrar reportes sobre la aplicación de modelos teóricos para procesos de cristalización, secado *spray*, reactores por carga, entre otros (Sormoli y col., 2016; Wodolazski, 2017). Los modelos matemáticos también han sido planteados en base a los criterios adimensionales característicos del proceso estudiado, tal es el caso del escalamiento del proceso de secado del bagazo de caña (Quintana-Hernández y col., 2006). Se han utilizado además herramientas computacionales comerciales para la simulación de procesos de combustión, que permiten estimar la composición de emisiones gaseosas con buena precisión (Rodríguez y Niño, 2016).

- *Aproximación empírica*: La aproximación empírica involucra estudios secuenciales de escalamiento, cada incremento se construye con el conocimiento ganado en el incremento previo. Este método puede involucrar 3 o 4 escalas que reciben nombres específicos tales como: *escala de banco, mini-planta, planta piloto, planta de desarrollo de negocios y planta de demostración*. Para cada escala se determina el funcionamiento de la unidad, siendo posible obtener una tendencia sistemática que puede compararse con tendencias reportadas en procesos similares. Este método ha sido empleado para procesos de fermentación, biodegradación y membranas zeolíticas (Wei y col., 2016; Garofalo y col., 2016, Dias y col., 2017).

El principio de similitud se refiere a las relaciones entre sistemas físicos de diferentes tamaños, y es fundamental para el escalamiento de procesos químicos y físicos. En ingeniería química son importantes cuatro estados de similitud: geométrica, mecánica, térmica y química. La similitud geométrica está relacionada con la proporcionalidad dimensional entre los sistemas de interés. El concepto de similitud geométrica ha sido extendido a la forma de diagramas PV-T y P μ -T, para la obtención de ecuaciones de predicción de viscosidad de hidrocarburos (Cardona-Palacio, 2016). La similitud mecánica está compuesta por criterios de similitud estática, cinemática y dinámica. Cada criterio se puede considerar como una extensión de la similitud geométrica a sistemas

estacionarios o en movimiento sometidos a fuerzas. La similitud térmica y química se refiere a la relación entre la diferencia de temperatura y concentración en los sistemas considerados (Johstone y col., 1957; Kayode, 2001).

La zeolita sintética LTA (Lynde Type A), con formula de celda unitaria $Mx/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]wH_2O$, posee una abertura de poro que depende del catión de compensación M; la forma sódica tienen una abertura de 0,4 nm, la potásica de 0,3 nm y la cálcica de 5,0 nm. Son conocidas comercialmente como tamices moleculares 3A, 4A y 5A respectivamente con una extensa aplicación en el secado de corrientes de gas industrial, atribuido a su carácter hidrofílico (Giannetto y col., 2000). Esta aplicación es de particular importancia para Venezuela, debido a las grandes reservas de gas natural existentes (PDVSA, 2013).

La deshidratación del gas natural constituye una de las etapas más importantes en el procesamiento de este insumo. La norma venezolana COVENIN 3568-2 (Gaceta Oficial, 2007), especifica la concentración máxima de agua para evitar la formación de hidratos en 80 kg H_2O/MMm^3N (5 lb $H_2O/MMPCN$). Para alcanzar esta concentración en el gas natural de Venezuela con 1089 y 1121 kg H_2O/MMm^3N (68 y 70 lb de $H_2O/MMPCND$), se utilizan tamices moleculares o zeolitas para la remoción final de agua en el gas y poder lograr puntos de condensación requeridos por debajo de 172 K. Las grandes reservas de gas natural que posee Venezuela sugieren un alto consumo de tamices moleculares para el proceso de deshidratación. En el país no hay empresas que desarrollen las tecnologías para la preparación de estos sólidos, por lo que son importados en su totalidad, generando altos costos. Por esta razón, la producción de estos sólidos a nivel comercial se considera un tema muy importante para la economía de Venezuela.

Un método muy utilizado para la preparación de zeolitas es el tratamiento hidrotérmico de geles aluminosilicatos (THGA), obtenidos a partir de soluciones de silicato y aluminato de sodio (Byrappa y col., 2001). La fase final de la síntesis depende de diversos factores físicos y químicos. La naturaleza de los materiales de partida y la composición de la mezcla de síntesis se cuentan entre los parámetros químicos más importantes. En cuanto a los parámetros físicos, el modo de preparación de la mezcla, agitación de la mezcla inicial y durante la cristalización, así como el tiempo del tratamiento hidrotérmico son relevantes. (Zaarour y col., 2014; Liu y col., 2013).

Los trabajos reportados sobre escalamiento en la

síntesis de zeolitas son escasos, al respecto Casci (2005) hizo un análisis de los principales factores que influyen en el escalamiento de la síntesis de zeolitas, indicando lineamientos generales sin proponer una metodología definida. Por otra parte, Farag y col. (2012) realizaron trabajo sobre la simulación de un proceso para síntesis de zeolita A basado en la mejora de la economía y el menor impacto ambiental del proceso. Querol y col. (2001) reportaron un estudio de síntesis de zeolita NaP1 realizado a escala de laboratorio y piloto, sin embargo, no presenta una metodología determinada para realizar el cambio.

El objetivo de este trabajo es describir el escalamiento de la síntesis de zeolita NaA a partir de materiales industriales de empresas venezolanas. Se utilizó la aproximación experimental ajustando las variables en estudio hasta alcanzar el comportamiento requerido en las escalas empleadas, en cuanto a régimen de flujo y uniformidad de temperatura en los recipientes para la cristalización, con volumen de 100 ml a 40 L. A partir de los resultados se define la tendencia de estas variables en las escalas estudiadas, y se compara con valores calculados según ecuaciones de escala propuestas en la literatura.

2 Materiales y métodos

Se utilizó el método de THGA para la síntesis, fijando las condiciones de síntesis con base a estudios previos realizados en nuestro grupo utilizando materias primas venezolanas (García y col., 2016; De Sousa y col., 2015). Para la síntesis de la zeolita, se utilizó una solución de silicato de sodio producida por Glassven S.A, con la siguiente composición: 14,9%p Na_2O ; 33,7%p SiO_2 y 51,4%p H_2O . La solución de aluminato de sodio fue preparada disolviendo alúmina trihidratada (28,9 % p/p) producida por CVG Bauxilum, bajo calentamiento en soda cáustica (50%p/p $NaOH$) producida por Pequiven. Todos los materiales son de empresas venezolanas, y fueron utilizados sin tratamiento previo.

La composición de la mezcla de síntesis fue fijada en las siguientes relaciones molares: $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2$; $\frac{Na_2O}{SiO_2} = 3$ y $\frac{H_2O}{Na_2O} = 20$. La selección de esta composición estuvo basada en buscar el menor contenido de agua y por lo tanto menor volumen de la mezcla inicial. La cantidad y calidad del agua usada es un factor importante en la síntesis, particularmente para escalas de producción grandes por ser el componente mayoritario. Por esta razón se utilizó agua potable para

la síntesis, una vez comprobado que se puede obtener la zeolita A con propiedades adecuadas (De Sousa y col., 2015).

La mezcla fue preparada por adición rápida y simultánea de las soluciones de aluminato y silicato de sodio. Se utilizó un agitador tipo turbina en la preparación de la mezcla para lograr la homogeneidad de esta, y para mantener la temperatura uniforme durante la cristalización (López y col., 2016). El sólido final fue separado por filtración, lavado con agua potable hasta pH entre 7 y 8 para eliminar el exceso de NaOH, secado a 80 °C y almacenado para su caracterización. Los sistemas de filtración fueron diferentes en las tres escalas: un embudo Buchner para el volumen de 1 L, y un filtro prensa para las escalas de 10 y 40 L.

2.1 Definición de las condiciones de síntesis y cambio de escala

En trabajos previos realizados en nuestro laboratorio (López y col., 2016); (De Souza y col., 2015), las soluciones de silicato y aluminato de sodio fueron incorporadas a temperatura ambiente para la preparación de la mezcla de síntesis. En los procesos comerciales, resulta más conveniente alimentar las soluciones de silicato y aluminato de sodio a la temperatura de cristalización de la zeolita, de esta forma se disminuye el tiempo total para el ciclo por carga en la síntesis. Para estudiar el efecto de precalentamiento de las soluciones iniciales hasta 80 °C, se preparó una mezcla de síntesis en un recipiente de 1 L, y luego se dividió la mezcla en 4 recipientes de 100 ml. Cada recipiente fue mantenido por un cierto tiempo (t) a 80 °C para efectuar la cristalización de la zeolita en condiciones sin agitación, y obtener valores de $t = 0$ h (0h) hasta $t = 2$ h (2h). El tiempo 0h se cuenta a partir de haber logrado la homogeneidad en la mezcla, y el tiempo 2h corresponde al tiempo determinado para la composición de la mezcla de síntesis empleada donde se había obtenido la zeolita A (De Souza y col., 2015).

Definidos todos los parámetros y condiciones para el escalamiento se realizaron cuatro síntesis en sistemas de reacción de 1 L, 10 L y 40 L manteniendo en lo posible los criterios de similitud geométrica, dinámica, térmica y química. Se siguió el criterio de agitación sugerido por Casci (2005), y la cristalización se realizó a 80 °C con agitación (velocidad N_3) a fin de garantizar la uniformidad de temperatura en el reactor de síntesis. Para las escalas de 10 y 40 L el sistema de síntesis propuesto se basó en tres

recipientes: dos de ellos funcionan como contenedores de las soluciones de silicato y aluminato de sodio, y el tercero como reactor de síntesis. Las dimensiones de los recipientes fueron seleccionadas cumpliendo con las proporciones geométricas recomendadas para recipientes agitados (Walas, 1990). La temperatura se mantuvo con resistencias eléctricas a 80 °C y agitadores y el tiempo de cristalización según lo obtenido en la experiencia previa con recipientes de 100 ml.

Se utilizaron tres velocidades de agitación, N_1 , N_2 y N_3 , empleando agitadores tipo turbina variando la velocidad, y colocado en una posición descentrada para favorecer la mezcla en el recipiente. El criterio de agitación de la mezcla inicial fue el sugerido por Casci (2005), considerando que: (i) se aumenta la velocidad de agitación (rpm) hasta la necesaria para romper el gel inicial formado al combinar las soluciones de aluminato y silicato de sodio (N_1); (ii) al romper el gel se forma un vórtice, que hace necesario disminuir la velocidad de agitación hasta un valor N_2 , donde desaparece el vórtice formado, y (iii) la agitación requerida para mantener la temperatura constante en el volumen de mezcla de síntesis en la cristalización, verificado midiendo la temperatura en varios puntos del reactor (N_3).

Se midieron las velocidades de agitación en las escalas estudiadas, y se compararon con los valores calculados mediante la ecuación de escala que relaciona este parámetro con el diámetro del reactor o el diámetro del agitador. Para el cálculo de los coeficientes de transferencia de calor (h) fue necesario determinar algunas de las propiedades físicas de los reactivos y mezcla de síntesis: densidad, viscosidad y capacidad calorífica. Otros parámetros necesarios fueron tomados de la bibliografía (Kayode, 2001; Song y col., 2014).

2.2 Caracterización de los sólidos

Los sólidos preparados fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX) en un equipo Bruker AXS D-85, de 5 a 60 °2 θ a una velocidad de 2 °2 θ /min. Esta técnica fue utilizada para identificación de las fases cristalinas, y determinación de la cristalinidad mediante la E_c (1), tomando como referencia la zeolita con mayor intensidad de las líneas de difracción, dentro de una serie sintetizada. Se realizaron análisis por Microscopía Electrónica de Barrido en un equipo Hitachi S-4000, para evaluación

de morfología.

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

La principal aplicación de la zeolita sintetizada es como adsorbente de vapor de agua, por lo que se determinó la capacidad de adsorción de vapor de agua en condiciones estáticas, según el método reportado por San Cristóbal y col., (2010). Este método consiste en tomar un gramo de la muestra sintetizada y calentar a 300 °C por 2 horas, registrando el peso después de este calentamiento (masa B). Luego la muestra es hidratada en una atmósfera de humedad controlada (35% de humedad relativa) por 24 horas, registrando el peso de la muestra después de este tiempo (masa C). La capacidad de adsorción de vapor de agua (% C_{ah}), es determinada como % según la Ec. (2).

$$\%C_{ah} = \frac{(C - B)}{B} \times 100 \quad (2)$$

3 Resultados y discusión

3.1 Determinación del tiempo de cristalización agregando las soluciones iniciales precalentadas

En la Fig. 1 se presentan los patrones de DRX de los sólidos para los tiempos de cristalización evaluados.

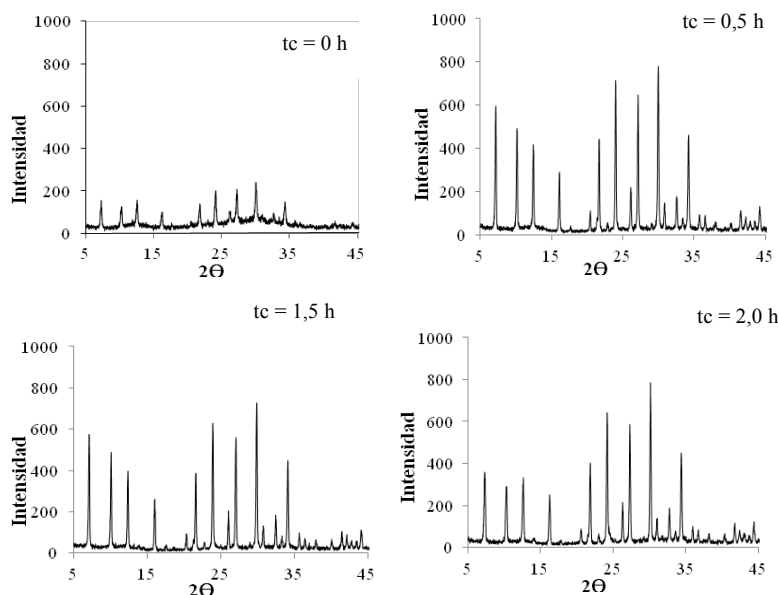


Fig. 1. Patrones de DRX de los sólidos preparados a diferentes tiempos (t_c) en la síntesis con precalentamiento de las soluciones iniciales.

Puede verse que la mezcla inicial a 0 h corresponde a una zeolita A de baja cristalinidad; a los 15 minutos de agitación para homogenizar la mezcla de síntesis se inicia la formación de la zeolita. En los tiempos siguientes hasta 2 h de tratamiento, no se observaron líneas de DRX diferentes a las de zeolita A.

Las principales características de los sólidos se indican en la Tabla 1, se incluye los valores del rendimiento en sólido, expresado como los gramos de sólidos finales por 100 g de mezcla de síntesis. Para el cálculo del porcentaje de cristalinidad (% Cr_{DRX}) se tomó la zeolita obtenida a 0,5 h como referencia. El valor de % Cr_{DRX} tuvo un máximo en 0,5 h, disminuyendo ligeramente después de las 2 h de tratamiento. El máximo de la capacidad de adsorción de vapor de agua (% C_{ah}), coincide con el máximo de % Cr_{DRX} , aunque la disminución hasta 2 h no es marcada. Para todos los tiempos estudiados, el valor del rendimiento en sólido (% Rendimiento) se mantiene en 16 %. Este comportamiento sugiere que desde el inicio de la preparación precipita una cantidad de sólido que se mantiene constante, aunque se modifica la estructura cristalina. Se comprueba que, a tiempos mayores de 2 h, para la composición de mezcla de síntesis empleada, ocurre la transformación de zeolita A en Hidroxisodalita (HSOD), según también ha sido previamente reportado (De Sousa y col., 2015).

Tabla 1. Principales características de los sólidos obtenidos en la síntesis con precalentamiento de las soluciones iniciales a diferentes tiempos.

Tiempo, h	% Cr DRX	%Cah	% Rendimiento	Fase DRX
0	31	10	16	Zeolita A
0,5	100	20	16	Zeolita A
1,5	92	20	16	Zeolita A
2,0	84	19	16	Zeolita A

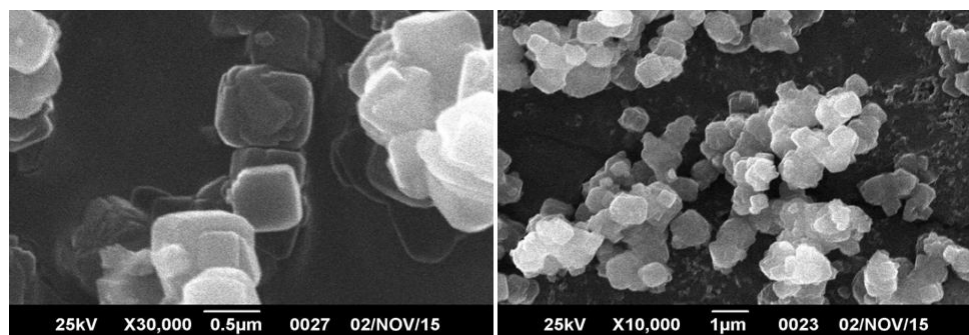


Fig. 2. Imágenes de MEB de la zeolita obtenida a 0,5 h en la síntesis con precalentamiento de las soluciones iniciales.

La morfología de la zeolita obtenida a 0,5 h, observada en la micrografía de la Fig. 2 por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), es de agregados cristalinos cúbicos con bordes biselados y tamaños menores de 1 μm . Estas características pueden estar asociadas a la composición de la mezcla de síntesis de alta alcalinidad ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3$) y baja dilución ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 20$), que aceleran la velocidad de cristalización de la zeolita, aumentando principalmente la nucleación en comparación con el crecimiento del agregado cristalino. En un trabajo anterior, partiendo de una mezcla con relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 100$ y una diferente fuente de aluminio, se obtuvieron agregados cristalinos cúbicos de aristas afiladas y tamaños alrededor de 5 μm , con $C_{ah} = 23\%$ (López y col., 2016). Estas últimas condiciones; sin embargo, requieren de 24 h de tratamiento y de una cantidad de agua 5 veces mayor para obtener zeolita A.

3.2 Escalamiento de la síntesis

A partir de la experiencia anterior se seleccionó un tiempo de cristalización de 0,5 h con precalentamiento y agregado simultáneo de las soluciones iniciales, y composición de la mezcla de síntesis $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2$; $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 3$; $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} = 20$. Los criterios para mantener similitud química, dinámica y térmica en los sistemas

estudiados fueron: (i) igualdad de composición de mezcla y tiempo de cristalización; (ii) igualdad del criterio de agitación para las velocidades N_1 , N_2 y N_3 y (iii) igualdad de la temperatura en varios puntos del reactor durante la cristalización, respectivamente.

Las dimensiones de los reactores usados, longitud (L), diámetro (D), diámetro del agitador de turbina (d), así como las relaciones L/D y d/D se indican en la Tabla 2. Los recipientes que funcionaron como reactores de síntesis y sus respectivos agitadores tipo turbina, en los sistemas de 1, 10 y 40 L fueron seleccionados de acuerdo a sus dimensiones para que cumplieran las especificaciones sobre longitud y diámetro recomendadas por Walas (1990) para recipientes agitados.

En la Tabla 2 se puede ver que efectivamente en los sistemas de 1, 10 y 40 L se mantiene constante la relación d/D, las relaciones L/D difieren en menos de 10%, para los sistemas de 1 y 10 L, y en 15% para el sistema de 40 L. La similitud geométrica se mantuvo en los dos primeros volúmenes, para el volumen de 40 L se considera un sistema con similitud geométrica distorsionada. (Jhonstone, 1957).

En todas las síntesis realizadas en los reactores de diferente tamaño se obtuvo zeolita A como lo indican los patrones de DRX mostrados en la Fig. 3. Todas las zeolitas presentaron alta cristalinidad y un valor prácticamente constante de C_{ah} (Tabla 3).

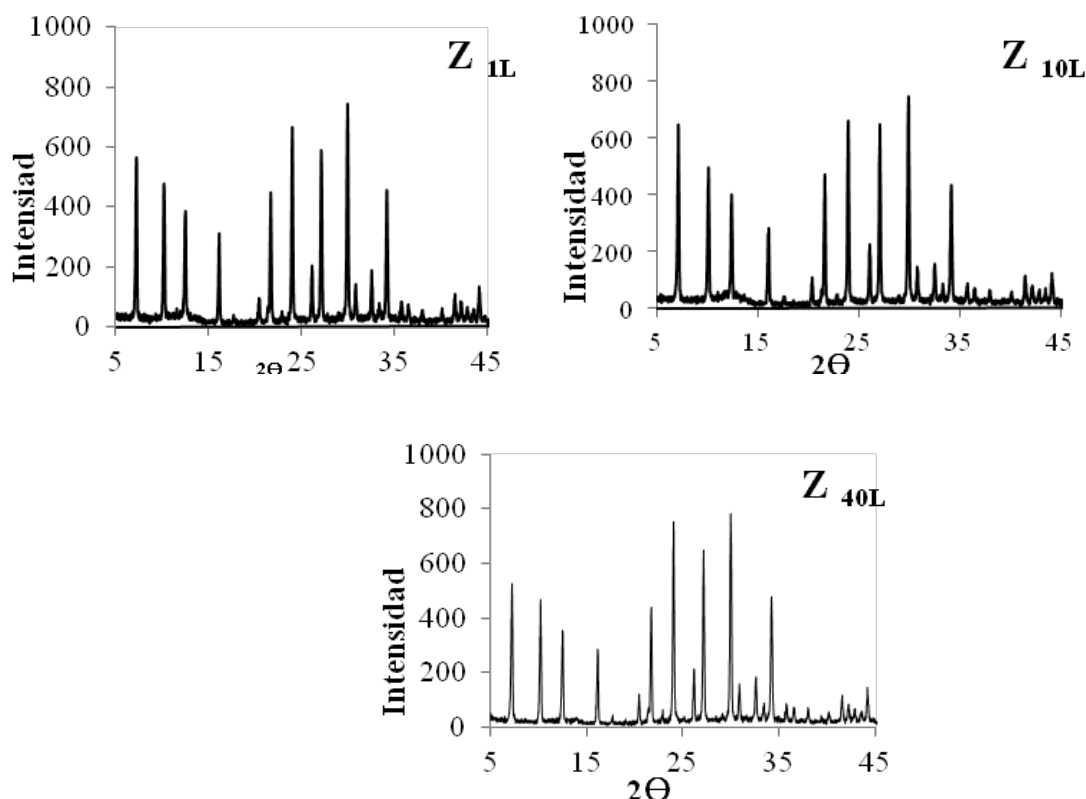


Fig. 3. Patrones de DRX de los sólidos preparados en la síntesis con los reactores de diferentes volúmenes (1, 10 y 40L).

Tabla 2. Dimensiones y relaciones geométricas en los reactores de síntesis usados.

Volumen, litros	L, cm	D, cm	d, cm	L/D	d/D
1	12	11,2	5,7	1,07	0,51
10	26	23,5	11,95	1,11	0,51
40	44	35	17,8	1,26	0,51

Tabla 3. Características de la zeolita obtenida en los reactores de diferentes volúmenes (1, 10 y 40L).

Volumen litros	Zeolita	% Cr DRX	%Cah	% Rendimiento	Fase DRX
1	Z _{1l}	97	20	16	Zeolita A
10	Z _{10l}	100	20	13	Zeolita A
40	Z _{40l}	100	19	12	Zeolita A

El rendimiento de la síntesis tiende a disminuir al aumentar el volumen del reactor de síntesis, sin embargo, esto puede ser debido al cambio del medio de filtración al pasar a los sistemas de mayor volumen. Las micrografías de la Fig. 4 muestran agregados cristalinos cúbicos de tamaño similar para los sistemas de 1, 10 y 40 L.

3.3 Ecuaciones de escala

El reactor de 1 L se tomó como el modelo para la aplicación de las ecuaciones de escala propuestas por Johnstone y *col.*, (1957) basadas en las dimensiones lineales de los reactores. Para equipos con agitación y entrada de potencia por unidad de volumen constante se cumple que

$$N = d^{-2/3} \quad (3)$$

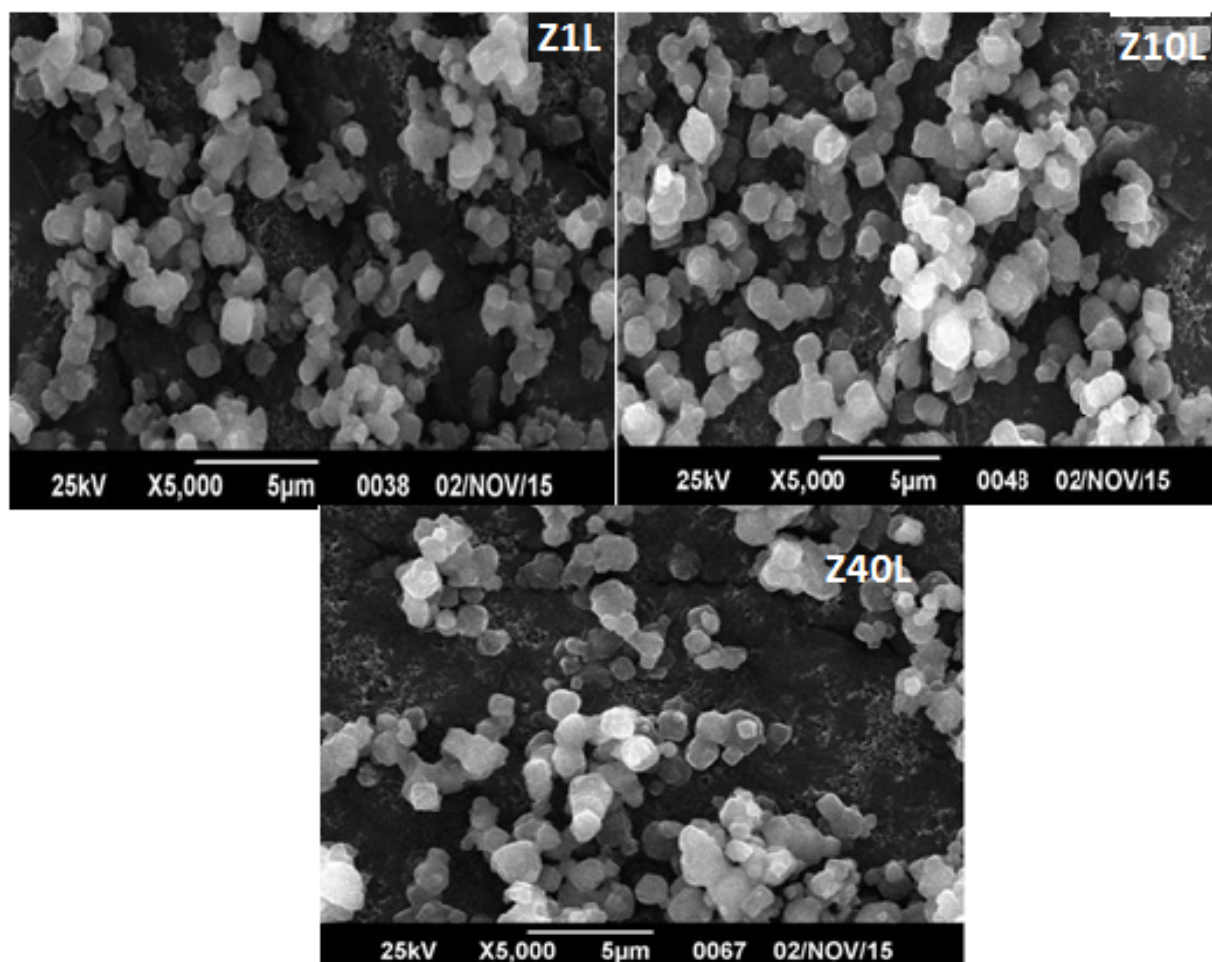


Fig. 4. Imágenes de MEB de los sólidos preparados en la síntesis con los reactores de diferentes volúmenes (1, 10 y 40L).

Tabla 4. Valores medidos y calculados de velocidades de agitación N_1 , N_2 y N_3 en los reactores de síntesis usados.

Volumen (L)	N_1 medido (rpm)	N_2 medido (rpm)	N_2 calculado (rpm)	N_3 medido (rpm)	N_3 calculado (rpm)
1	520	280	280	143	143
10	400	181	171	105	88
40	270	n. d.	131	n. d.	67

n.d.: no determinado

Donde N y d representan las relaciones de velocidades de agitación y de diámetro de los agitadores entre el equipo de escala grande y el equipo tomado como modelo, respectivamente, es decir:

$$N = \frac{N_{\text{escala grande}}}{N_{\text{modelo}}}, \quad y \quad d = \frac{d_{\text{escala grande}}}{d_{\text{modelo}}} \quad (4)$$

La Ec. (3) permite encontrar la relación de la velocidad de agitación a partir de la relación entre los diámetros de los agitadores. Si se toma la escala más pequeña, en este caso de 1 L, como el modelo, se puede calcular las

velocidades en los sistemas de 10 y 40 L, indicadas en la Tabla 4, juntamente con los valores de velocidad de agitación medidos experimentalmente. En el sistema de 40 L no fue posible medir la velocidad de agitación en las etapas 2 y 3, sin embargo, se aseguró en este sistema una mezcla y temperatura homogéneas.

Los valores calculados y medidos disminuyen al aumentar el volumen del reactor, siendo 25% la mayor diferencia encontrada entre ellos. Este resultado indica que el criterio de igual entrada de potencia por unidad de volumen usado en la ecuación de escala se ajusta

Tabla 5. Valores usados para el cálculo de los coeficientes de transferencia de calor (h).

Parámetro	Valor
Densidad (ρ) (experimental)	1270 kg/m ³
Viscosidad (μ), (experimental)	0.00142 kg/ (m s)
Capacidad calorífica (C_p) (experimental)	3230 J/ (K kg)
Conductividad térmica (k) (Song, 2014)	0.153 W/(m K)

Tabla 6. Valores de h_i calculados usando los datos experimentales y la ecuación (5).

Volumen (L)	$h_1^{calculado}$ W/(K m ²)	$h_2^{calculado}$ W/(K m ²)	$h_3^{calculado}$ W/(K m ²)	h_1	h_2	h_3
1	2533	1673	1167	1	1	1
10	2730	1605	1114	1,08	0,96	0,95
40	2403	n. d.	n. d.	0,95	–	–

n.d.: no determinado

bien al sistema experimental de agitación utilizado en la preparación de la zeolita.

3.4 Coeficientes de transferencia de calor

Las propiedades físicas de la mezcla de síntesis, densidad (ρ), viscosidad (μ) y calor específico (c_p), fueron determinadas experimentalmente, con el objetivo de estimar el coeficiente de transferencia de calor individual en el tanque agitado. Para esto se seleccionó la ecuación reportada por Kayode (2001), para tanques agitados sin baffles y sin limitación de número de Reynolds, asumiendo que la relación μ/μ_w es igual a 1. El valor de la conductividad térmica fue tomado de la bibliografía (Song y col., 2014). En la Tabla 5 se presentan los valores medidos experimentalmente y el valor de la conductividad térmica (k).

Los coeficientes de transferencia de calor para las etapas de preparación (h_1 , h_2 y h_3) fueron calculados mediante la Ec. (5), usando los valores de N_1 , N_2 y N_3 en las tres etapas de preparación, respectivamente y los valores de las propiedades de la mezcla (Tabla 5). Se puede ver en la Tabla 6, que los valores de los coeficientes de transferencia de calor h_i calculados son similares en los tres sistemas. Esto implica que, bajo las condiciones de trabajo, se puede alcanzar similares propiedades de transferencia de calor, independiente del volumen. Tomando como modelo el reactor de 1 L, se calculó la relación de escala h mediante la Ec. (6), resultando valores cercanos a 1, en todos los casos como se puede apreciar en la Tabla 6.

$$\frac{hD}{k} = 0,68 \left(\frac{\rho N d^2}{\mu} \right)^{0,67} \left(\frac{c_p \mu}{k} \right)^{0,32} \quad (5)$$

Conclusiones

Los resultados indican que la metodología empleada de relaciones de escala resulta adecuada para el escalamiento de la síntesis en sistemas de 1 hasta 40 L, tomando como modelo el reactor de 1 L. Para escalamientos a mayores escalas, se recomienda usar el reactor de 40 L como modelo.

En los sistemas estudiados, fue posible obtener zeolita A de alta pureza y cristalinidad, constituida por agregados cristalinos cúbicos de bordes biselados menores de 1 μ m, con una capacidad de adsorción de vapor de agua de 20%, adecuada para su aplicación en deshidratación de gas natural.

Las ecuaciones de escala propuestas para estimar valores de velocidad de agitación y coeficientes de transferencia de calor, permiten predecir estos valores con desviaciones menores de 20%, lo que las hace adecuadas para su uso en escalas mayores de producción, contribuyendo a definir las bases para un futuro desarrollo comercial de síntesis de zeolita NaA en Venezuela.

Se determinaron las condiciones generales de síntesis, en cuanto al acondicionamiento de los materiales de partida, que pueden conducir a un proceso comercial con factibilidad técnica y económica, considerando que las materias primas son de bajo costo y propiedad del Estado Venezolano.

Nomenclatura

% Cr _{DRX}	% de cristalinidad determinado por DRX
Int _{muestra analizada}	intensidad de las líneas de DRX de la muestra analizada

Int _{muestra de referencia}	intensidad de las líneas de DRX de la muestra de referencia
%C _{ah}	% de Capacidad de adsorción de vapor de agua
C	masa de zeolita después de hidratación (kg)
B	masa de zeolita después de calentamiento a 300 °C por 2 h (kg)
N	velocidad de agitación, rpm
N	relación de velocidad de agitación, escala grande y modelo
D	diámetro del recipiente de síntesis
d	diámetro del agitador, m
d	relación entre los diámetros de agitador, escala grande y modelo
c _p	capacidad calorífica de la mezcla, kg/(m s ⁻¹)
h	relación entre los coeficientes de transferencia de calor, escala grande y modelo
h	coeficiente de transferencia de calor, W K ⁻¹ m ²
<i>Símbolos griegos</i>	
ρ	densidad de la mezcla, kg m ⁻³
μ	viscosidad de la mezcla, kg m ⁻¹ s ⁻¹

Agradecimientos

El primer autor agradece el apoyo al Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela por el soporte técnico prestado en el Laboratorio de Tamices Moleculares. Los autores agradecen a INTEVEP S.A por el permiso concedido para publicar la presente contribución.

Referencias

Andrade L., da Silva R., Mascarenhas L., Gomes J. y Marinho F. (2016). *Proposal of an innovative environment for supporting production scale-up, including design, prototyping, manufacturing, assembly, testing,*

and certification of products that require special conditions. Procedia CIRP, 41, 177-182. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2015.08.029>

Bisio A., Kabel R. (1985). *Scaleup of Chemical Processes Conversion from Laboratory Scale Tests to Successful Commercial Size Design.* John Wiley & Sons. United States of America.

Byrappa K., Yoshimura M. (2001). Hydrothermal synthesis and growth of zeolites. En: *Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing.* Pp. 315-398. Noyes Publication. New Jersey.

Cardona-Palacio L. (2016). Cálculo de la viscosidad de hidrocarburos a partir de la ecuación cubica de estado de Jarrahian-Heidaryan. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 15, 1019-1025.

Casci J. (2005). Zeolite molecular sieves: preparation and scale-up. *Microporous and Mesoporous Materials* 82, 217-226. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.01.035>.

De Sousa R. y Flores L. (2015). Evaluación del potencial uso de silicato de sodio y alumina trihidratada producidos en el país para la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al. Trabajo Especial de Grado (Ingeniero Químico) Caracas, Universidad Central de Venezuela, Venezuela. <http://saber.ucv.ve/handle/123456789/12680>.

Dias G., de Lima L., Mitchell D. y Krieger N. (2017). Scale up of biodiesel synthesis in a closed-loop packed-bed bioreactor system using the fermented solid produced by Burkholderia lata LTEB 11. *Chemical Engineering Journal* 316, 341-349. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.106>.

Farag I. y Zhang J. (2012). Simulation of synthetic zeolites 4A and 5A manufacturing for green processing. *Engineering Science and Technology: An International Journal* 2,188-195.

Gaceta Oficial (2007). Normas técnicas para el aseguramiento de la calidad del gas N°38771. Republica Bolivariana de Venezuela.

García A., López C. M., García L., Casanova J. y Goldwasser M. (2016). Improvements

- in the synthesis of zeolites with low Si/Al ratio from Venezuelan sodium silicate for an environmentally friendly process. *Ingeniería e Investigación* 36, 62-69. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v36N1.52855>.
- Garofalo A., Carnevale M., Donato L., Drioli E., Alharbi O., Aljlil S., Criscuoli A. y Algieri C. (2016). Scale-up of MFI zeolite membranes for desalination by vacuum membrane distillation. *Desalination* 397, 205-212. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.07.010>.
- Giannetto G., Montes A. y Rodríguez G. (1989). *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones*. EdIT UCV, Venezuela.
- Harmsen J. (2013). *Industrial Process Scale-Up: A Practical Innovation Guide from Idea to Commercial Implementation*. Elsevier, Oxford.
- Johnstone R., Thring M. (1957). *Pilot Plants, Models and Scale-up Methods in Chemical Engineering*. McGraw-Hill. United States of America.
- Kayode C. A. (2001). *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design*. Gulf Professional Publishing. United States of America.
- Liu X., Wang Y., Cui X., He Y., y Mao J. (2013). Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals. *Powder Technology* 243, 184-193. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.03.048>
- López C.M., García A., Ríos M., Rondón N., García L., Casanova J. y Contreras K. (2016). Determinación de parámetros físicos aplicables en el escalamiento de la síntesis de zeolita NaA, a partir de geles aluminosilicato. *Ingeniería y Desarrollo* 34, 420-440. <http://dx.doi.org/10.14482/inde.33.2.6368>.
- PDVSA. www.pdvs.com. Recuperado el 25 de 07 de 2015, de http://www.pdvs.com/PESP/Pages_pesp/aspectostecnicos/gasnatural/reservas_gasiferas.html, 2013.
- Qian M., Li R., Li J., Wedwitschka H., Nelles N., Stinner W. y Zhou H. (2016). Industrial scale garage-type dry fermentation of municipal solid waste to biogas. *Bioresource Technology* 217, 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.076>.
- Quintana-Hernández P., Poot-Aguilar L., Martínez González G., Castro-Montoya A. (2006). Escalamiento del proceso de secado de bagazo de caña. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5 (Supl. 1), 57-66.
- Querol X, Umaña J., Plana F., Alastuey A., López A., Medinaceli A., Valero A., Domingo M. y Garcia E. (2001). Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. *Fuel* 80, 857-865. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00156-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00156-3).
- Rodríguez R., Niño Z. (2016). Evaluación de herramientas computacionales gratuitas para la simulación de procesos de combustión en motores de encendido por chispa. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 15, 977-984.
- Russo L., Sorrentino M., Polverino P. y Pianese C. (2017). Application of Buckingham π theorem for scaling-up oriented fast modelling of proton exchange membrane fuel cell impedance. *Journal of Power Sources* 353, 277-286. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.116>.
- San Cristobal A., Castelló R., Martin M. y Vizcayno C. (2010). Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins: a comparative study. *Applied Clay Science* 49, 239-246. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.012>.
- Sievers S., Seifeit T., Schembecker G. y Bramsiepe C. (2016). Methodology for evaluating modular production concepts. *Chemical Engineering Science* 155, 153-166.
- Song H., Zheng N., Xue F. y Cheng F. (2014). Study on thermal insulation zeolite by coal flash. Hindawi Publishing Corporation. *Journal of Nanomaterials* 2014, Article ID 875940, 6 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2014/875940>
- Sormoli M. y Langrish T., (2016). The use of a plug-flow model for scaling-up of spray drying bioactive orange peel extracts. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 37 (Part A), 27-36.
- Walas S. (1990). *Chemical Process Equipment: Selection and Design*. Butterworth-Heinemann, Boston.

- Wei M., Ren Y., Liu C., Liu R., Zhang P., Wei Y., Xu T., Wang F., Tan T. y Liu C. (2016). Fermentation scale-up for α -arbutin production by *Xanthomonas* BT-112. *Journal of Biotechnology* 233, 1-5.
- Wodolazski A. (2017). CFD population balance modelling of catalyst particles in solid-liquid Rushton turbine-agitated tank reactor in scale-up study. *Powder Technology* 313, 312-322.
- Yin Q., Du W., Ji X. y Cheng L. (2016), Optimization design and economic analyses of heat recovery exchangers on rotary kilns. *Applied Energy* 180, 743-756.
- Zaarour M., Dong B., Naydenova I., Retoux R., y Mintova S. (2014). Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous and Mesoporous Materials* 189, 11-21.