

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**DISEÑO DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS PARA LA  
DESHIDRATACIÓN DE GAS**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br. Guédez Peralta, Oswellin M.  
Para optar al Título  
De Ingeniera Química

Caracas, 2011

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **DISEÑO DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS PARA LA DESHIDRATACIÓN DE GAS**

TUTORA ACADÉMICA: Prof<sup>a</sup>. Adriana García  
TUTORA ACADÉMICA: Prof<sup>a</sup>. Johliny Casanova

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br Guédez Peralta, Oswellin M.  
Para optar al Título  
De Ingeniera Química

Caracas, 2011

Caracas, Junio de 2011

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Oswellin M. Guédez Peralta, titulado:

**“Diseño de adsorbentes estructurados para la deshidratación de gas”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Jurado  
Prof. López Carmen M

Jurado  
LLamedo Mary



Tutor Académico  
Prof<sup>a</sup>. García Adriana

Tutor Industrial  
Prof<sup>a</sup>. Casanova Johliny

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por regalarme esta maravillosa vida. Tu mi alfa y mi omega, EN TI CREO.

A la Universidad Central de Venezuela, por abrirme las puertas a nuevos e incalculables conocimientos, y por permitirme la oportunidad de disfrutar lo que hasta ahora han sido los mejores años de mi vida.

A mi tutora Profa Adriana García, por darme la oportunidad de desarrollar este tema y por guiarme de la mejor manera con paciencia y siempre con un buen trato hacia mí, para que cumpliéramos este maravilloso objetivo.

A mi tutora Profa Johliny Casanova, por sus valiosas sugerencias y acertados aportes durante el desarrollo de este trabajo.

A mi madre, porque siempre con amor ha sabido guiarme y ayudarme a ser más fuerte, sin tu ayuda mami esto no habría sido posible, TE AMO.

A mi hermano, mi orgullo y mi ejemplo a seguir. Gracias por estar allí siempre, apoyándome y sobretodo dándome confianza. Eres el mejor hermano mayor de todo el mundo y sé que puedo contar contigo.

A mi Nena, mas que mi madrina eres otra de mis madres, siempre allí dándonos a mi hermano y a mí lo que está al alcance de tus posibilidades, no sé como agradecer tanto.

A mi Tia Maritza, por ser una excelente madre, que supo siempre demostrarme su amor, ayudándome, apoyándome y sobre todo dándome mucho cariño. Para ti todo tiita.

A la señora Gladys, porque sé que siempre ha velado por mí y por los míos, gran parte de este éxito se lo debo a usted. Gracias.

A la Profa Anubis, por mostrar tanta disposición aun sin conocerme y por tanta paciencia conmigo cuando más lo necesité.

Al Prof. Luis y al Prof. Kum porque siempre hubo una palabra de aliento y una explicación cargada de conocimientos y capacidad científica. Que orgullo recibir sus clases.

A Andrea, por ser un apoyo incondicional todos estos años, me has soportado tanto y has estado allí en las buenas y en las malas. Más que una compañera de carrera has sido mi familia, mi hermana. Te quiero.

A Wendy, Kharlys, Sofia, Maria Eugenia y Francis, por ser unas excelentes amigas, gracias doy por todas las buenas experiencias que hemos compartido. Chicas su compañía ha sido lo máximo.

A Munir, definitivamente mi mejor amigo, siempre allí para escucharme o simplemente para pasar el rato, no tengo palabras para agradecer tanto de lo que has hecho por mí. Te quiero.

A Manuel Lárez porque me enseñaste que la vida no es blanco y negro, sino que está llena de matices. Para mí tú también eres autentico.

A Freddy e Ismael por ser una calidad de personas conmigo inigualables, siempre existió un chiste o una palabra de aliento cuando la necesité.

A mi abuelita Esther por abrirme las puertas de su casa y tratarme siempre como si yo también fuera su nieta. La quiero muchísimo.

A Miguel Ríos, por ser una excelente persona, me ayudaste tanto cuando fuiste mi preparador y luego con mi tesis, que decir gracias no es suficiente, pero es un comienzo.

A todos aquellos que no he nombrado, pero que de alguna manera han contribuido no solo en la realización de este Trabajo de Grado sino en todo el transcurso de mi vida, familia, amigos, profesores.

En fin... Gracias a todos de corazón, este triunfo y los que vienen si Dios lo permite, es de ustedes también.

Oswellin Guédez

**Guédez P., Oswellin M.**

## **DISEÑO DE ADSORBENTES PARA LA DESHIDRATACIÓN DE GAS**

**Tutoras Académicas: Prof<sup>a</sup>. Adriana García y Prof<sup>a</sup>. Johliny Casanova**

**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.  
Año 2011, 87 p.**

**Palabras Claves:** Zeolitas, Adsorbentes estructurados, Deshidratación de gases.

### **Resumen.**

En el presente Trabajo Especial de Grado fueron planteadas las bases teóricas y la metodología para lograr el diseño de adsorbentes estructurados cerámicos y metálicos, con el fin de emplearlos como deshidratadores de gases. Los adsorbentes se prepararon partiendo de un soporte metálico y un material de poliuretano como plantilla en el caso de los cerámicos, ambos se recubrieron con soluciones a base de alúmina y zeolita comercial tipo faujasita como material sólido desecante, con esto se combina la gran capacidad de adsorción que poseen los tamices moleculares con las bondades que ofrecen los estructurados debido a su estructura superficial. Con el fin de obtener desecantes que posean propiedades que favorezcan la adsorción, se variaron diferentes parámetros entre los cuales se encuentran, para los estructurados cerámicos la temperatura de desaparición de la esponja y la composición del slurry teniendo como criterio de selección la mayor área superficial, la mayor resistencia mecánica y la mayor capacidad de adsorción. Se seleccionó como temperatura más favorable para la calcinación de la espuma, 990 °C. Aunque con esta temperatura se obtuvo como resultado un área específica menor en comparación con los monolitos sintetizados a temperaturas por debajo de 990 °C, la resistencia mecánica que poseía el adsorbente cerámico correspondió con lo requerido en cuanto a dureza y resistencia al descascarillado. En el caso los estructurados metálicos se prepararon tres «slurries» para recubrir la superficie de las mallas de aluminio previamente tratadas, variando el tipo de agente aglutinante: uno con proporciones sólidas definidas de zeolita-alúmina, otro con zeolita-almidón y finalmente uno solo de zeolita. Se obtuvo que empleando almidón como agente aglutinante según estudios previos realizados la mínima viscosidad requerida (5 cP), se alcanzó en aproximadamente 4 días, mientras que las otras dos dispersiones cruzan este valor mínimo en 10 días. Después de efectuar el recubrimiento de los monolitos metálicos de aluminio se realizaron pruebas de capacidad de adsorción, obteniendo para el desecante recubierto con zeolita-almidón la mejor capacidad de adsorción de agua, alrededor de 449 mg de H<sub>2</sub>O/ g de adsorbente. Finalmente se comparó el comportamiento de los estructurados versus el sólido en su forma comercial en un sistema continuo teniendo como variable de comparación la caída de presión, reportándose que tanto para los adsorbentes estructurados cerámicos como para los metálicos haciendo pasar un caudal de aire a través de ellos, la caída de carga es menor con respecto a la zeolita faujasita comercial.

## ÍNDICE GENERAL

### CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO I.....	3
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	3
I.2.- OBJETIVOS.....	5
CAPÍTULO II .....	7
MARCO REFERENCIAL.....	7
II. 1 MATERIALES SÓLIDOS ADSORBENTES.....	7
II. 2 ZEOLITAS.....	7
II. 3 SOPORTES ESTRUCTURADOS .....	9
II. 4 PREPARACIÓN DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS METÁLICOS	11
II. 5 PREPARACIÓN DE MONOLITOS ESTRUCTURADOS CERÁMICOS.....	13
II.6 PREPARACIÓN DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS EN GENERAL	13
II. 7 CAÍDA DE PRESIÓN .....	16
CAPÍTULO III.....	17
METODOLOGÍA .....	17
III. 1 TRATAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN ZEOLITA X DE PARTIDA ...	21
III. 2 ELABORACIÓN Y TRATAMIENTOS DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS TIPO ESPONJA.....	23
III. 2.1 Determinación de la temperatura más favorable para la calcinación de la estructura tipo esponja.....	23
III. 2.2 Determinar la relación más favorable de alúmina-adsorbente, a fin de mejorar la resistencia mecánica y el área superficial del estructurado.....	26
III. 3 ELABORACIÓN Y TRATAMIENTO DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS METÁLICOS.....	27
III. 3. 1 Evaluación de la influencia de incorporación de agente aglutinante-adsorbente en el tiempo de agitación y la viscosidad del sustrato adsorbente. ....	30

III.4 CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS ESTRUCTURADOS ADSORBENTES.....	31
III.5 COMPARACIÓN DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS CON RESPECTO A DESECANTES SÓLIDOS COMERCIALES, SEGÚN LA EFICIENCIA DE LA ETAPA DE DESHIDRATACIÓN DEL GAS.....	33
CAPITULO IV.....	35
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	35
IV. 1 CARACTERIZACIÓN DE LA FAUJASITA (ZEOLITA X) DE PARTIDA.....	35
IV. 2 ESTRUCTURAS CERÁMICAS.....	41
IV. 3 ESTRUCTURAS METÁLICAS.....	53
IV. 4 CAÍDA DE PRESIÓN DE LOS ESTRUCTURADOS ADSORBENTES.....	67
CONCLUSIONES.....	70
RECOMENDACIONES.....	72
BIBLIOGRAFÍA.....	73
APÉNDICES.....	76
APÉNDICE A. ANGULO $2\theta$ E INTENSIDADES DE LA MUESTRA ZEOLITA X CARACTERIZADA.....	76
APÉNDICE B. CÁLCULO DE PARÁMETRO DE CELDA Y RELACIÓN SILICIO-ALUMINIO PARA LA MUESTRA DE ZEOLITA X ANALIZADA.....	76
APÉNDICE C. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO PARA LA MUESTRA ANALIZADA DE ZEOLITA X.....	79
APÉNDICE D. PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE MASA LUEGO DEL ANODIZADO DE LAS TIRAS DE ALUMINIO.....	80
APÉNDICE E. BARRIDO DE VELOCIDADES VERSUS VISCOSIDADES PARA LAS DISPERSIÓN ZEOLITA- ALMIDÓN, QUE RECUBRE LOS MONOLITOS METÁLICOS.....	80
APÉNDICE F. PORCENTAJE DE SÓLIDOS DESPRENDIDOS POSTERIOR AL TEST DE ADHERENCIA SOBRE LOS MONOLITOS METÁLICOS RECUBIERTOS DE MATERIAL ADSORBENTE.....	81
APÉNDICE G. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.....	82
APÉNDICE H. RESISTENCIA MECÁNICA DE LAS ESTRUCTURAS CERÁMICAS.....	82



## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. SOPORTE ESTRUCTURADO METÁLICO CON DEPOSICIONES SOLIDAS DE ADSORBENTE EN SU SUPERFICIE.....	10
FIGURA 2. METODOLOGÍA PARA EL PRETRATAMIENTO DEL MATERIAL DE PARTIDA.....	18
FIGURA 3. METODOLOGÍA PARA LA PREPARACIÓN DE ADSORBENTES TIPO ESPONJA. ....	19
FIGURA 4. ESQUEMA PARA LA PREPARACIÓN DE ADSORBENTES CON SOPORTE METÁLICO DE ALUMINIO. ....	20
FIGURA 5. (A) SCANNING ELECTRON MICROSCOPE HITACHI S-2400. (B) MICROGRAFÍA QUE ARROJA EL DISPOSITIVO. ....	23
FIGURA 6. (A) FORMA GEOMÉTRICA CILÍNDRICA. (B) CILINDRO ELABORADO A PARTIR DE MATERIAL DE GOMA ESPUMA.....	23
FIGURA 7. PERFIL DE TEMPERATURA PARA LA CALCINACIÓN DEL ADSORBENTE ESTRUCTURADO CERÁMICO. ....	26
FIGURA 8. (A) MICROMERITICS TRISTAR 300. (B) PESAS DE UNA BALANZA DIGITAL. ..	27
FIGURA 9. MALLA METÁLICA DE ALUMINIO EMPLEADA COMO FILTRO DE AIRE ACONDICIONADO. ....	28
FIGURA 10. FUENTE DE PODER: HEWLETT PACKARD 723A UBICADA EN EL LABORATORIO DE TRATAMIENTO DE METALES EN LA ESCUELA DE MECÁNICA, FACULTAD DE INGENIERÍA DE LA UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA. ....	29
FIGURA 11. (A) BOMBA PERFUSORA. (B) INMERSIÓN DEL MONOLITO DENTRO DE LA DISPERSIÓN EMPLEANDO LA BOMBA PERFUSORA. ....	31
FIGURA 12. (A) DESECADOR EMPLEADO COMO ADSORBEDOR ESTÁTICO. (B) DISPOSICIÓN DE LAS ESPUMAS CERÁMICAS DENTRO DEL DESECADOR. (C) DISPOSICIÓN DE LAS ESTRUCTURAS METÁLICAS Y LA ZEOLITA X DENTRO DEL DESECADOR. ....	32
FIGURA 13. A) MONTAJE DE ESTRUCTURA SISTEMA EN BAÑO ULTRASONIDO. B) BAÑO ULTRASONIDO C) VIBRACIÓN EN ULTRASONIDO. ....	33
FIGURA 14. (A) MONTAJE REALIZADO PARA DETERMINAR LA CAÍDA DE PRESIÓN DE LAS ESTRUCTURAS. (B) ESTRUCTURA DENTRO DEL SISTEMA. ....	34

FIGURA 15. DIFRACTOGRAMA: MUESTRA DE ZEOLITA X ANALIZADA.....	36
FIGURA 16. MICROGRAFÍA DE LA MUESTRA DE ZEOLITA X ANALIZADA.....	38
FIGURA 17. (A) ISOTERMA DE ADSORCIÓN CARACTERÍSTICA DE LA ZEOLITA X DE PARTIDA. (B) MODELOS DE ISOTERMAS DE BET (IZA, 2011).....	40
FIGURA 18. A) GOMA ESPUMA DE TAPICERÍA: AZUL. B) ESPONJA LAVA PLATOS: VERDE. C) ESPONJA BLANCA.....	43
FIGURA 19. ESPUMA CERÁMICA COMPUESTA DE ALFA-ALÚMINA.....	44
FIGURA 20. RESISTENCIA MECÁNICA Y LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE LAS ESPUMAS CERÁMICAS SINTETIZADAS.....	45
FIGURA 21. RELACIÓN ENTRE EL ÁREA ESPECÍFICA Y LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE LAS ESPUMAS CERÁMICAS SINTETIZADAS. ....	46
FIGURA 22. CAMBIOS DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA ALÚMINA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN. (MARTÍNEZ, 2008).....	47
FIGURA 23. RELACIÓN ENTRE LA RESISTENCIA MECÁNICA Y EL ÁREA ESPECÍFICA VERSUS RELACIÓN ALÚMINA- ZEOLITA X PARA LA ESPONJA VERDE. ....	49
FIGURA 24. RELACIÓN ENTRE RESISTENCIA MECÁNICA Y ÁREA ESPECÍFICA VERSUS RELACIÓN ALÚMINA- ZEOLITA X PARA LA ESPONJA BLANCA. ....	50
FIGURA 25. GRAFICO DE VISCOSIDAD VERSUS TIEMPO DE LAS DISPERSIONES PREPARADAS PARA EL RECUBRIMIENTO DE LA MALLA METÁLICA DE ALUMINIO....	58
FIGURA 26. (A) Y (B) SUPERFICIE DE LA MALLA DE ALUMINIO SIN TRATAMIENTO. (C) Y (D) SUPERFICIE DE LA MALLA DE ALUMINIO POSTERIOR AL PROCEDIMIENTO DE ANODIZADO. ....	61
FIGURA 27. SUPERFICIE DE LA MALLA DE ALUMINIO RECUBIERTO CON: (A), (B) Y (C) ZEOLITA FAUJASITA TIPO X. (D), (E) Y (F) ZEOLITA X Y ALÚMINA. (G), (H) E (I) ZEOLITA X Y ALMIDÓN. (J), (K) Y (L) SUPERFICIE DE MALLA DE ALUMINIO ANODIZADA. ....	63

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. PARÁMETRO DE CELDA Y RELACIÓN SILICIO-ALUMINIO DE LA MUESTRA ANALIZADA. ....	37
TABLA 2. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE AGUA DE LA MUESTRA DE ZEOLITA FAUJASITA X. ....	39
TABLA 3. COMPOSICIÓN DE LOS «SLURRIES» PREPARADOS PARA LA PREPARACIÓN DE LAS ESPUMAS CERÁMICAS DE ALÚMINA. ....	42
TABLA 4. COMPOSICIÓN DE LOS «SLURRIES» PREPARADOS PARA LA PREPARACIÓN DE LAS ESPUMAS CERÁMICAS DE ALÚMINA- ZEOLITA X. ....	48
TABLA 5. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE ESTRUCTURAS CERÁMICAS. ....	51
TABLA 6. RESISTENCIA MECÁNICA Y CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LOS ADSORBENTES COMPUESTOS DE DIFERENTES PROPORCIONES DE ZEOLITA X Y ALÚMINA. ....	53
TABLA 7. PORCENTAJE DE LA MASA DESPRENDIDA DE LAS TIRAS DE ALUMINIO POSTERIOR AL PROCEDIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ANODIZADO. ....	54
TABLA 8. CARACTERÍSTICAS Y COMPOSICIONES DE LAS DISPERSIONES PREPARADAS PARA LA IMPREGNACIÓN DE LOS MONOLITOS METÁLICOS DE ALUMINIO. ....	55
TABLA 9. VISCOSIDAD DE LAS DISPERSIONES PREPARADAS PARA LA IMPREGNACIÓN DE LOS MONOLITOS METÁLICOS DE ALUMINIO. ....	57
TABLA 10. PORCENTAJE DE CARGA DE SÓLIDOS SOBRE LA SUPERFICIE METÁLICA Y PORCENTAJE DE DESPRENDIMIENTO DE MATERIAL ADSORBENTE POSTERIOR AL TEST DE ADHERENCIA. ....	60
TABLA 11. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LOS MONOLITOS METÁLICOS RECUBIERTOS CON DIFERENTES DISPERSIONES COMPUESTAS DE MATERIAL ADSORBENTE. ....	65
TABLA 12. COMPARACIÓN DE LOS ANÁLISIS QUÍMICOS DE LAS ESTRUCTURAS DE ALUMINIO ....	66
TABLA 13. CAÍDA DE PRESIÓN DE LAS ESTRUCTURAS SINTETIZADAS USANDO AIRE COMO FLUIDO DE PROCESO. ....	68

### INTRODUCCIÓN

El uso de zeolitas naturales o sintéticas en la industria como adsorbentes ha tenido una gran evolución en los últimos años, debido a que estos aluminosilicatos poseen características afines con el proceso de adsorción como por ejemplo, una elevada superficie interna, que está alrededor de varios cientos de metros por gramo de zeolita, para aquellas que tienen una baja relación aluminio-silicio. En otra instancia se han desarrollado catalizadores basados en este tipo de compuestos pero en forma de monolito o estructurados y se ha demostrado en múltiples investigaciones que estas estructuras ofrecen múltiples ventajas desde el punto de vista energético y de eficiencia en cuanto al proceso se trata.

La necesidad de desarrollar técnicas que permitan efectuar un mejor proceso de adsorción de algunos compuestos contenidos en corrientes gaseosas como es el caso del Gas Natural, procesamiento en el cual es necesario realizar como una de las etapas iniciales una deshidratación con el objetivo de prevenir la aparición de hidratos en las líneas de tratamiento, así como también evitar la corrosión de equipos. Esto último conlleva a la elaboración del presente Trabajo Especial de Grado, en el cual se tiene como objetivo general, desarrollar un método de preparación de desecantes sólidos estructurados, para su empleo como deshidratadores de gas.

El presente trabajo consta de cinco capítulos en los cuales se fundamenta la investigación llevada a cabo. En el capítulo I se plantean los fundamentos de la investigación en donde se trazan tanto el planteamiento del problema como los objetivos que delimitan la investigación, en esta sección se plantea la importancia de la síntesis de materiales desecantes adsorbentes para ser empleados en la deshidratación del gas natural. El capítulo II está constituido por los antecedentes que sustentan el desarrollo de este trabajo investigativo, debido a que existen algunos trabajos en los cuales se han sintetizado materiales catalíticos estructurados como los realizados por Orlando González (2005) y Olga Martínez (2008) entre otros, se

permitió tomar algunos parámetros como base referencial para la síntesis de los adsorbentes estructurados.

En el capítulo III se encuentran descritas las etapas llevadas a cabo para la preparación y caracterización de los materiales adsorbentes tipo espuma cerámica y tipo metálicos, así como también la caracterización por diferentes métodos de la zeolita faujasita tipo X, tomada como material de partida. El capítulo IV por su parte, consta de los resultados y discusiones realizadas tomando en consideración los parámetros más importantes con relación a la síntesis y caracterización de los adsorbentes de este tipo, tales como: la resistencia mecánica, el área específica del sólido y la capacidad de adsorción de agua. Para el caso de las espumas cerámicas se obtuvo que la MEJOR temperatura de calcinación fue de 990 °C y adicionalmente el mejor adsorbente cerámico obtenido fue el preparado con una relación de zeolita X – alúmina de 2:1, que posee una resistencia mecánica de 0,50 MPa y una capacidad de adsorción de agua de 449 mg H<sub>2</sub>O/ g de adsorbente. En cuanto a las estructuras metálicas el mejor de los «slurries» preparados con el fin de efectuar el recubrimiento del monolito de aluminio, fue el preparado con zeolita-almidón ya que, alcanzó la mínima viscosidad requerida en menor tiempo con respecto a las otras dos dispersiones estudiadas, y adicionalmente se logró un mayor anclaje de los sólidos adsorbentes en la superficie del metal. En consideración con la caída de presión, se obtuvo que para el caso de los estructurados tanto metálicos como cerámicos, la pérdida de carga fue menor con respecto al sólido en su presentación comercial.

Finalmente se presenta el capítulo V, en el cual se encuentran las conclusiones y recomendaciones para la realización de trabajos posteriores. Entre una de las recomendaciones que se plantean, es la utilización de un sistema dinámico para la evaluación de la capacidad de adsorción de las estructuras adsorbentes sintetizadas.

## CAPÍTULO I

### FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En el presente capítulo se muestra el planteamiento del problema y los objetivos propuestos para el desarrollo del Trabajo Especial de Grado.

#### I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad, la creciente demanda energética alrededor del mundo, los problemas causados al ambiente debido a la combustión de combustibles fósiles y hallazgos de importantes fuentes gasíferas, han motivado a la búsqueda de nuevas alternativas energéticas diferentes al petróleo, como es el caso del Gas Natural.

El gas natural es la fuente de energía fósil que ha tenido un gran auge en los últimos años, debido a sus ventajas económicas y ecológicas. Este producto presenta entre sus características, más resaltantes, un reducido intervalo de combustión, haciendo de esta fuente energética una de las más seguras del momento. Actualmente se conoce que el gas natural representa la segunda fuente de energía más empleada a nivel mundial, después del petróleo (BP, 2006). Adicionalmente los avances tecnológicos mejoran constantemente la eficacia de las técnicas de extracción, de transporte y de almacenamiento así como el rendimiento energético de los equipos que funcionan con gas natural.

Considerando que Venezuela es el octavo país a nivel mundial con mayores reservas probadas de gas natural (por el orden de 170,9 BPC), y el primero de América latina (ENAGAS, s.f.), el Estado Venezolano ha promovido múltiples proyectos (CIGMA, Proyecto gas Anaco, Proyecto auto gas, electrificación nacional, entre otros) relacionados con la explotación de gas natural con el fin de cubrir la mayor parte de la demanda nacional en este rubro, además de mejorar la calidad de vida empleando un tipo de energía más limpia y de bajo costo. También se pretende la

comercialización externa de este recurso, en un futuro próximo, contemplado entre 2013 y 2014 (Nathan, 2009).

Una de las etapas más importantes en el procesamiento del gas natural implica la remoción de agua del mismo, con el fin de evitar la formación de hidratos a través de las tuberías y prevenir la corrosión de equipos. Existen diversas técnicas para efectuar dicha operación como la absorción con glicol y la adsorción con desecantes sólidos como por ejemplo la alúmina activa, sílica gel y los tamices moleculares. En Venezuela dicha operación de deshidratación se realiza mediante la adsorción con glicol (ENAGAS, s.f).

En la actualidad se ha incrementado el uso de tamices moleculares tipo zeolitas, principalmente como catalizadores en la industria petroquímica y procesos como la desulfuración de la gasolina, tecnologías que aprovechan las propiedades catalíticas de dichos sólidos. Sin embargo, las zeolitas de baja relación Si/Al como: zeolitas tipo A y zeolitas tipo faujasita (X y Y), también poseen propiedades adsorbentes, ya que tienen una alta área interna, lo que permite adsorber moléculas como las de agua (Giannetto, 2000). Esto juega un papel fundamental por ejemplo en la deshidratación de gases, como es el caso del gas natural.

En la Escuela de Ingeniería Química, junto con aportes de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias, ambas pertenecientes a la Universidad Central de Venezuela se han estructurado catalizadores a base de diversos materiales reportándose resultados positivos al incorporar la estructura (García, 2005). Tomando en cuenta lo antes expuesto se concibe la idea de crear estructuras adsorbentes a base de zeolitas, con el fin de resolver diversos inconvenientes ligados al empleo de este tipo de adsorbentes en forma de polvo, como por ejemplo la caída de presión en la torre, la eficiencia del adsorbente y transferencia de masa y calor. De igual forma se espera una mejora en cuanto a la regeneración del adsorbente si el mismo se encuentra estructurado, en comparación con la presentación comercial, logrando disminuir los costos energéticos.

Aunque existen trabajos de investigación que consideran la utilización de tamices moleculares en polvo para la deshidratación de gas, en la actualidad no se han desarrollado investigaciones que abarquen la preparación y el empleo de estos desecantes sólidos estructurados para llevar a cabo la experiencia. En función de lo planteado anteriormente, se tiene como finalidad para este trabajo especial de grado, preparar y evaluar la efectividad de emplear tamices moleculares, específicamente zeolitas X, estructurados de dos tipos: en forma de esponjas y con la fase zeolítica soportada sobre una estructura metálica, para llevar a cabo la deshidratación de gas.

## **I.2.- OBJETIVOS**

### **Objetivo General:**

Desarrollar un método de preparación de desecantes sólidos estructurados, para ser empleados como deshidratadores de gas.

### **Objetivos específicos:**

1. Caracterizar la zeolita X a ser utilizada como adsorbente, a fin de determinar sus principales características y compararlas con las obtenidas en los adsorbentes estructurados.
2. Elaborar adsorbentes estructurados metálicos y tipo esponja empleando diferentes métodos de preparación.
3. Determinar la temperatura de calcinación y de la relación alúmina- zeolita X más adecuadas, que permitan obtener una favorable resistencia mecánica y área superficial del adsorbente estructurado tipo esponja.
4. Evaluar la incorporación de un agente aglutinante en la mezcla de impregnación de las estructuras metálicas, tomando en cuenta el tiempo de agitación y la viscosidad, a fin de obtener un recubrimiento adecuado.



5. Caracterizar las estructuras preparadas mediante técnicas apropiadas que permitan determinar sus propiedades físicas y químicas.
6. Comparar la utilización de adsorbentes estructurados con respecto a desecantes sólidos comerciales, tomando en cuenta la eficiencia de la etapa de remoción de agua de la corriente gaseosa.

## CAPÍTULO II

### MARCO REFERENCIAL

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material, la adsorción de una sustancia es su acumulación en una determinada superficie interfacial entre dos fases. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido. Y los materiales sólidos son aquellos materiales que tienen la capacidad de retener en su interfase cierta sustancia con la cual hayan sido puesto en contacto (Treybal, 1996).

#### **II. 1 MATERIALES SÓLIDOS ADSORBENTES.**

Los materiales sólidos empleados como adsorbentes son productos de tipo natural o de tipo sintético. En cualquier caso, el proceso de fabricación ha de asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad. Existe una gran variedad de adsorbentes comúnmente utilizados en la industria, y la aplicación de estos desecantes en algún proceso industrial depende de las propiedades y los requerimientos de adsorción.

Generalmente se usan en la industria adsorbentes tales como: tierras de fuller, alúmina, carbón activado de malla molecular, sílica gel, tamices moleculares, etc (Treybal, 1996). Entre los tamices moleculares más comunes se encuentran las zeolitas.

#### **II. 2 ZEOLITAS.**

Las zeolitas son sólidos naturales o sintéticos que presentan como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversible del agua. Constan de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central ( $TO_4$ ) que generalmente es silicio o aluminio. Poseen una estructura microporosa, dentro de la cual, se

encuentran eventualmente los cationes de compensación que pueden ser,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^+$  y que permite la transferencia de materia entre el espacio cristalino y el medio que lo rodea (Giannetto, 2000).

Las zeolitas además de adsorbentes pueden ser empleadas como intercambiadores iónicos, catalizadores y soportes de catalizadores (Giannetto, 2000):

- **Intercambiadores iónicos**

Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En este aspecto de intercambio iónico se tiene entonces aplicaciones industriales tales como la remoción de metales tóxicos tales como Ni, Co y  $\text{NH}_4$  empleando para ello zeolitas naturales como clinoptilolita (CLI), mordenita (MOR) y phillipsita (PHI).

- **Catalizadores y Soporte de catalizadores**

Múltiples procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina usan catalizadores a base de zeolita. La sustitución de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos se debe a mejoras en la actividad y en la selectividad. Dichas mejoras están vinculadas a una mayor acidez y/o a estructuras cristalinas que, por el tamaño de sus poros y cavidades, ejercen una selectividad geométrica o de forma, tanto a los reactivos y productos como a los estados de transición (Giannetto et al, 2000).

Las reacciones más importantes por ejemplo son las que producen el craqueo, la isomerización y la síntesis de hidrocarburos.

- **Adsorbentes (Baja relación Si/Al)**

Puesto que la capacidad de adsorción de las zeolitas depende del volumen poroso y del diámetro de los poros, las mismas pueden ser empleadas como adsorbentes en procesos de purificación, así como también de separación (Giannetto et al, 2000).

Las zeolitas son adsorbentes selectivos altamente efectivos debido a que (Hernández 1994, Rosquil 1988):

- Separan moléculas en base al tamaño y geometrías de las mismas, relacionadas al tamaño y geometrías de las principales aberturas de la estructura de la zeolita (efecto del tamiz molecular)
- Adsorben moléculas, en particular aquellas que presentan momentos dipolares ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), cuadripolares ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) y enlaces  $\pi$ , los cuales presentan otro efecto de interacción, con una selectividad no encontrada en otros adsorbentes (libre penetración de compuestos).

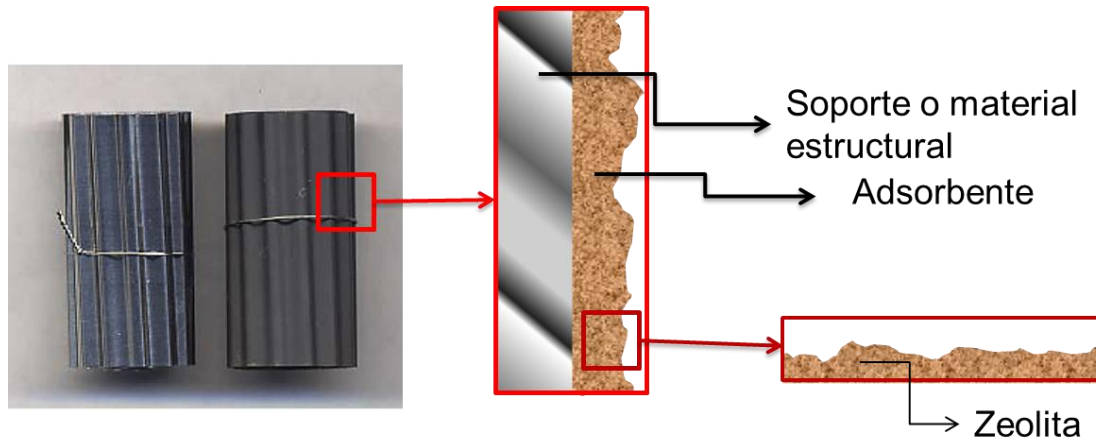
Sin embargo no todo son ventajas para las zeolitas, pues estos adsorbentes presentan inconvenientes en cuanto a su presentación comercial que en general son en bolas pequeñas, por ejemplo en los lechos fijos empleados convencionalmente para llevar a cabo una adsorción, este sistema de PSA (Pressure Swing Adsorption), que consta de un lecho en el cual se efectúa la adsorción y otro lecho en el cual se realiza la regeneración del desecante) formados por partículas del adsorbente.

### **II. 3 SOPORTES ESTRUCTURADOS**

Los lechos fijos empleados convencionalmente para llevar a cabo una adsorción, formados por partículas del desecante, presentan problemas al momento de fijar las variables de proceso y el efecto que tendrán sobre parámetros como la caída de presión, además de las limitaciones difusionales (velocidad de fluido y tamaño de partícula del adsorbente). Es debido a la necesidad de resolver la mencionada problemática que se diseñaron soportes rígidos tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga y que exponen una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una delgada capa de adsorbente, estos son denominados soportes estructurados.

Los soportes más utilizados son los denominados estructuras monolíticas, o monolitos formados por canales longitudinales paralelos de pequeña sección,

separados por finas paredes que se denominaron “panal de abeja” por su parecido estructural a dichos elementos (Burgos y Montes, 2001).



**Figura 1.** Soporte estructurado metálico con deposiciones solidas de adsorbente en su superficie.

Por ejemplo en la Figura 1 puede visualizarse lateralmente un monolito o adsorbente metálico y haciendo un zoom pueden diferenciarse dos etapas que lo conforman, una de ellas es el soporte o material estructural y la otra es la capa del adsorbente que perfectamente puede ser zeolita. Es importante destacar que no solamente los monolitos pueden ser metálicos, también existen del tipo cerámico y en general este tipo de estructuras son fabricadas por extrusión de pastas elaboradas a partir de diversos minerales.

### **Soportes Estructurados Cerámicos (Monolitos Cerámicos)**

Están formados por canales longitudinales paralelos de pequeña sección separados por finas paredes. El número de canales, su diámetro y el espesor de pared determinan la densidad de la celda de estos materiales expresados en c.p.s.i (“cell per square inch”). En general este tipo de estructuras son fabricadas por extrusión de pastas elaboradas a partir de diversos minerales (González, 2005).

### **Soportes Estructurados Metálicos (Monolitos Metálicos)**

Este tipo de materiales tienen características similares a los monolitos cerámicos, sin embargo estos ofrecen otro tipo de ventajas relacionadas a sus propiedades de resistencia térmica y mecánica. Entre las grandes ventajas de los sustratos metálicos como monolitos esta la posibilidad de reducir el espesor de pared entre las celdas y el disminuir la sección transversal de estas. El resultado es una menor pérdida de carga con aumento en la superficie lateral expuesta por unidad de volumen. (González, 2005).

## **II. 4 PREPARACIÓN DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS METÁLICOS**

Las técnicas para estructurar catalizadores y adsorbentes son estrategias que se han ido desarrollando en los últimos años, sin embargo los detalles de estos procedimientos se mantienen en secreto por las industrias que se encargan de su comercialización, motivo por el cual en la literatura existe una escasa información relacionada con metodologías de preparación de adsorbentes de tipo estructurados.

Por ejemplo, González (2005) desarrolla un método de impregnación de soportes metálicos que consiste en una estrategia de deposición húmeda mediante la cual sobre una superficie porosa de una estructura rígida con una geometría definida, es depositado un material adsorbente, esto se logra en varias etapas:

- Inmersión de la estructura rígida en un coloide o dispersión acuosa preparada con el material adsorbente.
- Eliminación del excedente de material o solución preparada con el adsorbente, utilizando el método de separación por escurrido.
- Secado y/o calcinado a altas temperaturas de la estructura recubierta.

Además en esta tesis doctoral se toman en consideración múltiples variables asociadas a la preparación y tratamiento de las estructuras catalíticas con el fin de optimizar parámetros como área superficial y resistencia mecánica de los monolitos sintetizados y adicionalmente permitan garantizar la necesaria reproductibilidad del método.

Entre unos de los pretratamientos sugeridos por González (2005), se encuentra la anodización de monolitos de aluminio, que consiste en tomar en cuenta la capacidad que tiene este elemento en oxidarse cuando se somete a un proceso electroquímico de anodizado, que a su vez permite crear sobre la superficie una capa de alúmina extremadamente adherente, porosa y con buenas propiedades mecánicas (resistencia térmica y mecánica). Ese procedimiento consiste en introducir el aluminio en un tanque que contiene una solución con una concentración en general muy pequeña (entre 2 y 15%) de ácido. El aluminio es el ánodo y el cátodo puede ser un material inatacable (níquel o plomo). El voltaje aplicado a través del ánodo y cátodo causa negatividad en los aniones cargados a migrar al ánodo donde el oxígeno en los aniones se combina con el aluminio para formar oxido (González, 2005).

Este es un procedimiento realizado también por Linche y Vergara (2005), quienes llevaron su investigación un poco más a fondo en cuanto anodización de monolitos de aluminio se trata, puesto que trabajaron a diferentes condiciones de voltaje (20,30 y 40 voltios) y tiempo (5,10 y 15 minutos), de forma tal de obtener una capa de alúmina que permitiera una mejor fijación de la fase activa.

En el trabajo de Sanz (2009) se demuestra que la morfología de la capa de alúmina generada depende del tiempo, temperatura, densidad de corriente y concentración del electrolito seleccionado. Cuando es aplicado el proceso de anodización a condiciones extremas (30°C, 50min, 2 A dm<sup>-2</sup> y 2,6 M de ácido sulfúrico) se obtienen significativas grietas que posteriormente se recubren con el material catalítico.

Otras de las variables tomadas en consideración por González para la preparación de catalizadores estructurados son las propiedades físico-químicas del material catalítico a dispersar, las cuales a su vez están delimitadas por: tamaño de partícula del material a dispersar, selección del agente aglutinante, composición del “slurry” y las propiedades físicas de la dispersión o “slurry”.

González (2005) además, tomó en consideración condiciones de deposición del catalizador o “washcoating” del soporte estructurado donde se involucran variables experimentales relevantes que se deben tomar en cuenta para llevar una deposición de calidad del material adsorbente sobre la estructura, tales como: la velocidad de

inmersión y retiro de la estructura, eliminación del exceso de material adsorbente en suspensión, deposiciones múltiples, temperatura de secado y temperatura de calcinación.

## **II. 5 PREPARACIÓN DE MONOLITOS ESTRUCTURADOS CERÁMICOS**

Martínez (2008) trabajó con estructurados de tipo cerámicos, sintetizados a partir una lámina de espuma de poliuretano impregnada con un lodo de alúmina, el cual estuvo constituido por 15% de alúmina, 10% de agua destilada y 60% de ácido clorhídrico. La lámina impregnada fue soplada con aire comprimido para eliminar el exceso y seguidamente fue llevada a calcinación a 1200°C en una mufla aumentando la temperatura en 4°C/min. Obteniendo así una esponja de  $\alpha$  alúmina del mismo tamaño y forma de la esponja de poliuretano inicial. La lámina de alúmina fue cortada en cilindros con dimensiones determinadas.

## **II.6 PREPARACIÓN DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS EN GENERAL**

En líneas generales tanto para la elaboración de monolitos metálicos como cerámicos se deben tomar en cuenta una serie de factores para obtener adsorbentes de calidad con condiciones controladas que permitan reproducir el método de fabricación. Entre los aspectos importantes a tomar en cuenta se encuentran: La preparación superficial del soporte, las propiedades físico-químicas del “slurry” adsorbente, los cuales son aspectos donde se busca mejorar la superficie de la estructura y la afinidad entre la superficie el adsorbente, y por último se toma en cuenta el método de recubrimiento de tal manera que se produzca una carga homogénea del adsorbente sobre el soporte.

Ahora bien, en el caso de la preparación y tratamiento del soporte estructurado el objetivo es proporcionar rugosidad o porosidad de la superficie del soporte a fin asegurar el anclaje del material adsorbente y se toma en cuenta la naturaleza del soporte. En el caso de los soportes cerámicos como las espumas de poliuretano se mejora la hidrofiliidad de la superficie logrando una mejor humectación del sustrato con el slurry haciendo un lavado con acetona y secando a una temperatura menor a la



de ambiente. Para el tratamiento de los monolitos metálicos, se buscan retirar algunas impurezas de la superficie que puedan interferir con el anclaje del adsorbente haciendo un lavado con ácido nítrico, hidróxido de sodio y agua destilada.

El punto crítico en la preparación de catalizadores estructurados consiste en la adherencia de la película de material catalítico sobre una superficie carente de rugosidad. En este sentido se han desarrollado algunas estrategias que permiten aportar rugosidad a la superficie metálica como por ejemplo el procedimiento electroquímico de anodizado antes comentado.

Tomando en consideración las propiedades fisicoquímicas del material a dispersar (adsorbente) sobre el soporte intrínsecamente este factor lleva consigo ligadas algunas otras variables que controlar, tales como (González, 2005):

- Disminución del tamaño de partícula: el objetivo en este punto es lograr la preparación de una dispersión adsorbente homogénea y estable en el tiempo mediante la cual se pueda efectuar el recubrimiento sin la aparición de sedimentos del material durante el recubrimiento.
- Selección del agente aglutinante: sirve como agente para unir la superficie de un sustrato estructurado con las partículas del material catalítico, además de generar la consistencia adecuada del slurry.
- Composición del slurry: la dispersión es obtenida mediante una proporción adecuada del material adsorbente, el agente aglutinante y un balance en agua en general el material sólido representa un 30 a 50 % en sólidos.
- Propiedades físicas de la dispersión: medidas mediante variables como pH (entre 3 y 6), viscosidad (entre 5-15 cP) y la densidad (entre 1,1 y 1,2 g/cm<sup>3</sup>).

### **Método de recubrimiento.**

Otro punto importante en la síntesis de materiales adsorbentes estructurados es el método de impregnación del soporte seleccionado, dicho factor representa un marcado efecto sobre la calidad del recubrimiento obtenido, que se evalúa por la homogeneidad, carga y grado de adherencia de la película de adsorbente. Se encuentra ligado a la velocidad de inmersión y retiro de la estructura, es decir, la

velocidad de difusión con la que serán llenados los canales influirá en la calidad del recubrimiento obtenido. Y se toman en cuenta la velocidad de inmersión y retiro de la estructura y tiempo de permanencia de la estructura dentro de la dispersión una vez sumergida totalmente (Valentini y col, 2001).

#### **Eliminación del exceso de material adsorbente en suspensión:**

Dependiendo de la viscosidad de la dispersión se pueden generar problemas de obstrucción de canales, es por ello que debe realizarse una eliminación del exceso de material proveniente del slurry y rico en material sólido. Existen algunas técnicas para realizar este procedimiento como sostener el adsorbente luego de impregnado como en una especie de columpio, utilizando la fuerza gravedad para el retiro del material, además también se conocen técnicas como el soplado con aire, aplicación de vacío y centrifugado. (González, 2005)

#### **Deposiciones múltiples.**

Algunas veces la deposición del material sólido adsorbente no se lleva a cabo de manera efectiva, dejando fragmentos de superficie vacíos, o generando poca área superficial, es por ello que se realizan deposiciones múltiples de la pieza dentro del slurry. Se ha estudiado en trabajos como el de Martínez (2008), que la aplicación de deposiciones múltiples sobre estructurados de alúmina, incrementa el área superficial específica y a su vez esto genera una disminución del tiempo de contacto en un proceso debido al incremento de la masa catalítica.

#### **Temperatura de secado:**

La temperatura de secado influye en la morfología de la película o recubrimiento obtenido y en el grado de adherencia. Efectuar un secado rápido a temperaturas mayores de 120 °C conlleva a una evaporación violenta del solvente y ocasiona fracturas de la película de sólidos depositada, induciendo al descascarillado del material sólidos (Gonzales, 2005).

**Temperatura de calcinación.**

En cuanto a la temperatura de calcinación se tiene que en general aporta al estructurado una mayor adherencia del material sólido que se desea depositar sobre la superficie, ya que en líneas generales se da una transformación de los componentes sólidos, por ejemplo la gamma-alúmina se transforma en alfa-alúmina a temperaturas por encima de 1150 °C.

**II. 7 CAÍDA DE PRESIÓN**

En general los adsorbentes estructurados se caracterizan por poseer una baja caída de presión a través de su estructura. Es por ello que se busca evidenciar estas capacidades. Martínez (2008) realizó pruebas de caída de presión empleando los monolitos de alúmina recortados, para lo que dispuso de un sistema cilíndrico en el cual se ajustó el catalizador estructurado y se le hizo pasar aire o agua. Conectado al cilindro se encontraba un manómetro que se encargaba de reportar la caída de presión cuando era pasado el fluido por el estructurado. A partir de los datos obtenidos, se construyeron graficas de caída de presión en función de velocidad lineal y se compararon con los valores reportados en la bibliografía (Martínez, 2008) para este tipo de estructuras.

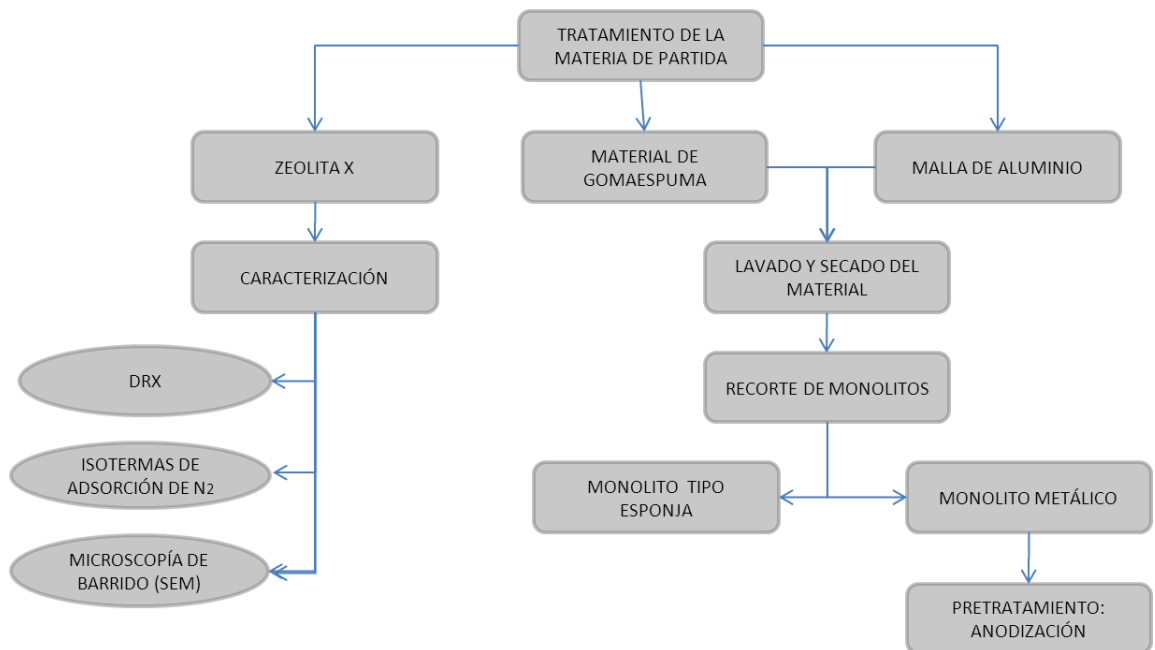
### **CAPÍTULO III**

### **METODOLOGÍA**

En este capítulo se presenta la metodología llevada a cabo para el logro de los objetivos propuestos.

Básicamente la metodología implementada está compuesta de tres etapas fundamentales: la primera etapa consistió en la caracterización de la zeolita faujasita tipo X, la cual constituye el material sólido desecante de partida a ser usado para la síntesis de los adsorbentes estructurados. La segunda etapa fue la elaboración de las espumas cerámicas partiendo de un soporte de poliuretano (goma espuma). Por último en la tercera etapa se sintetizaron los monolitos metálicos soportados en una malla de aluminio recubierta con material adsorbente.

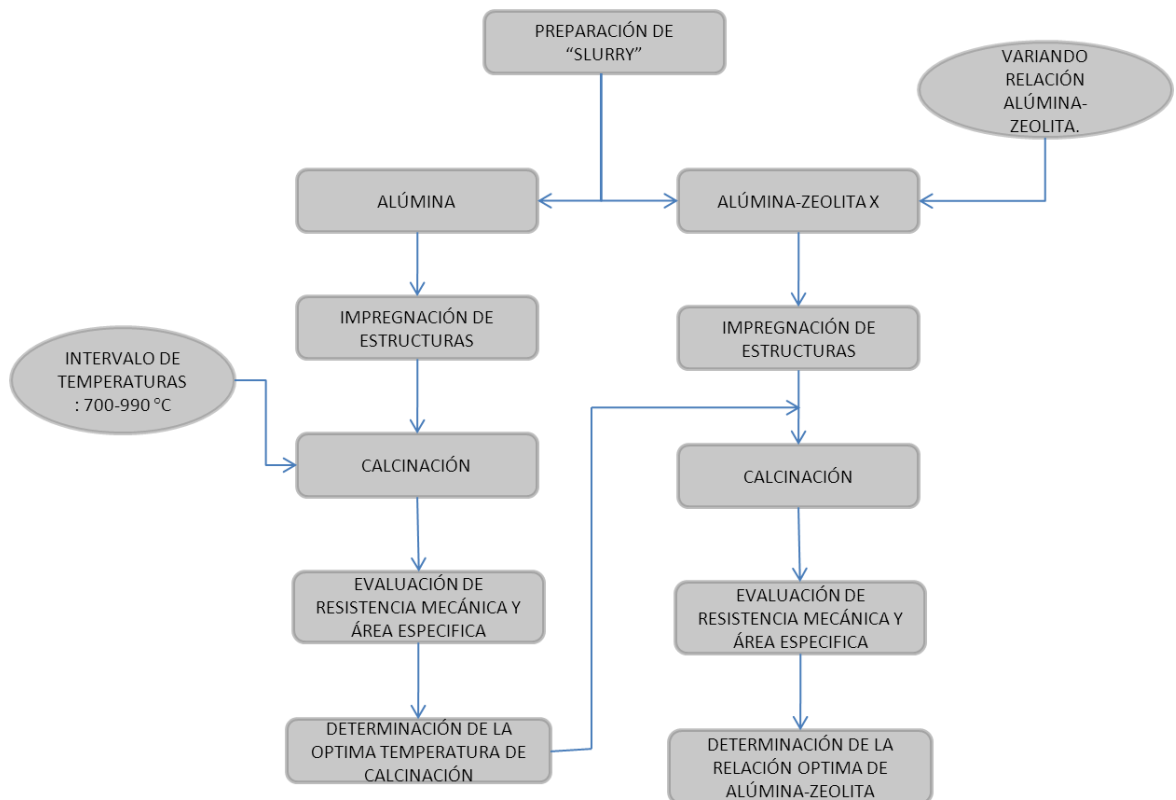
Se tomaron en consideración diversos factores ligados a la síntesis de dichas estructuras con el fin de obtener adsorbentes con una gran resistencia mecánica y una gran área específica de manera tal de lograr la deshidratación de una corriente gaseosa. En la figura 2 se muestra uno de los esquemas que sintetiza la metodología propuesta:



**Figura 2.** Metodología para el pretratamiento del material de partida.

En la figura 2, se puede visualizar los primeros pasos realizados a la materia de partida: zeolita X, gomaespuma y la malla de aluminio. Así como también la caracterización a la que es sometida la zeolita X, también se consideró el recorte de los monolitos y el proceso de anodizado que es realizado sobre la superficie de la malla de aluminio.

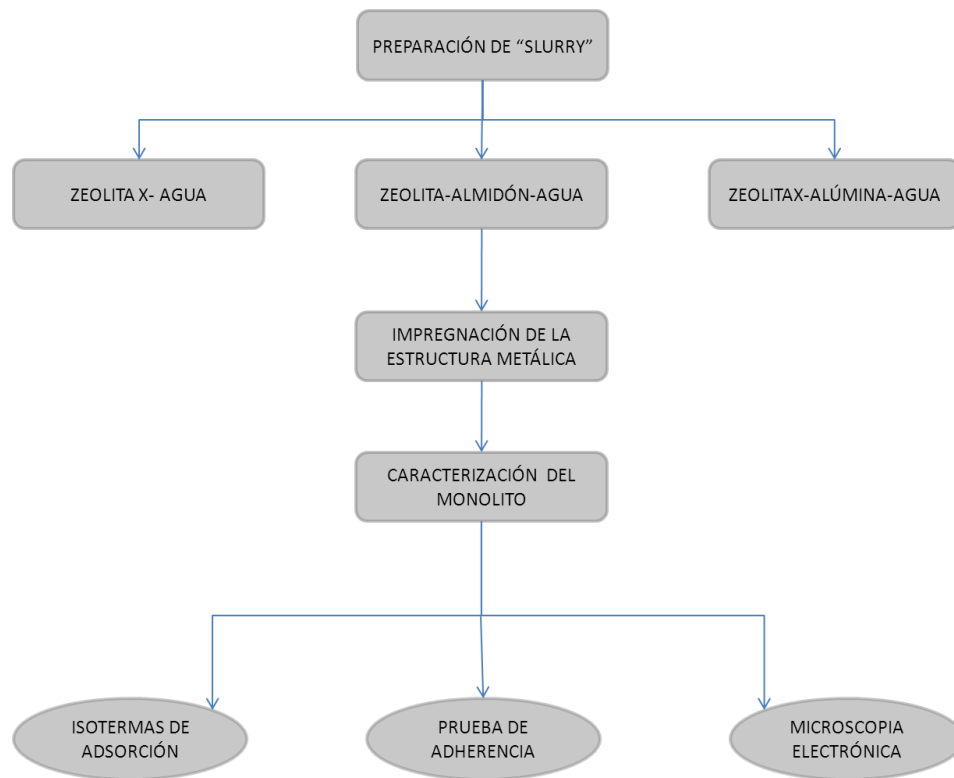
A continuación en la figura N°2, se presenta el esquema de la metodología realizada para las estructuras o monolitos de gomaespuma:



**Figura 3.** Metodología para la preparación de adsorbentes tipo esponja.

La figura 3 representa el esquema metodológico llevado a cabo con el fin de sintetizar los adsorbentes cerámicos. La parte izquierda del esquema corresponde con la síntesis del estructurado considerando la temperatura de calcinación como una de las variables a manipular, de manera tal de obtener una temperatura de calcinación que permitiera crear un adsorbente con buenas propiedades de resistencia mecánica y área específica. Por otro lado, la parte derecha representa la preparación del monolito cerámico variando la relación alúmina-zeolita X, en este particular se tomó la temperatura de calcinación más favorable tomando como criterio la de mayor área y mayor resistencia mecánica obtenida en la parte anterior y lograr así determinar la mejor relación de sólidos adsorbentes en la preparación del slurry y posterior impregnación de la gomaespuma.

Por último se muestra la metodología llevada a cabo para la estructura metálica en cuanto a impregnación con "slurry" y caracterización de las estructuras finales. El esquema metodológico que se toma en cuenta para la preparación de adsorbentes con soporte metálico de aluminio se presenta a continuación en la figura 4:



**Figura 4.** Esquema para la preparación de adsorbentes con soporte metálico de aluminio.

Básicamente esta metodología presentada en la Figura 4 consistió en la preparación de 3 dispersiones o «slurries» diferentes compuestos por: zeolita X y agua, zeolita X-almidón-agua y por último zeolita X-alúmina y agua. Posteriormente ajustado las dispersiones al valor de la viscosidad requerida se procede a realizar la impregnación de los monolitos de aluminio previamente anodizados, y por último se caracterizan por microscopia electrónica e isotermas de adsorción y se le aplican pruebas de adherencia. Finalmente luego de analizar los resultados de mencionadas pruebas se determinó el mejor monolito preparado y por tanto la mejor dispersión.

A continuación, se desglosan las etapas que comprenden la metodología esquematizada con anterioridad:

### III. 1 TRATAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN ZEOLITA X DE PARTIDA

El tratamiento de la zeolita de partida consistió en realizar una trituración y posterior tamizado del material adsorbente, obteniendo un tamaño de partícula dentro de un intervalo comprendido entre: 32 a 38  $\mu\text{m}$ .

Se llevó a cabo una caracterización del adsorbente de partida mediante las siguientes técnicas:

- Difracción de rayos X
- Microscopía electrónica de barrido (MEB)

#### **Difracción de rayos X (DRX).**

La difracción de rayos X proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. El método de la difracción de rayos X de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cuantitativa y cualitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida.

Los métodos de rayos X se basan en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra fiable, se puede dar por sentada su identidad química (Skoog, Holler y Nieman, 2001).

En general, para realizar la técnica de DRX a una muestra se emplea un difractómetro que cuenta con una lámpara, y un rango de barrido. Se utilizó un difractómetro de rayos X marca Bruker AXS modelo D-8 ubicado en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la UCV. El análisis de los sólidos se realizó entre 4 y 40°  $2\theta$ , éste es el intervalo en el cual se encuentran los picos característicos de las zeolitas. La identificación de especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de líneas en términos de  $\theta$  y  $2\theta$ . (Skoog, Holler y Nieman, 2001). Básicamente lo que se realiza es una comparación entre el patrón de DRX de referencia de la zeolita



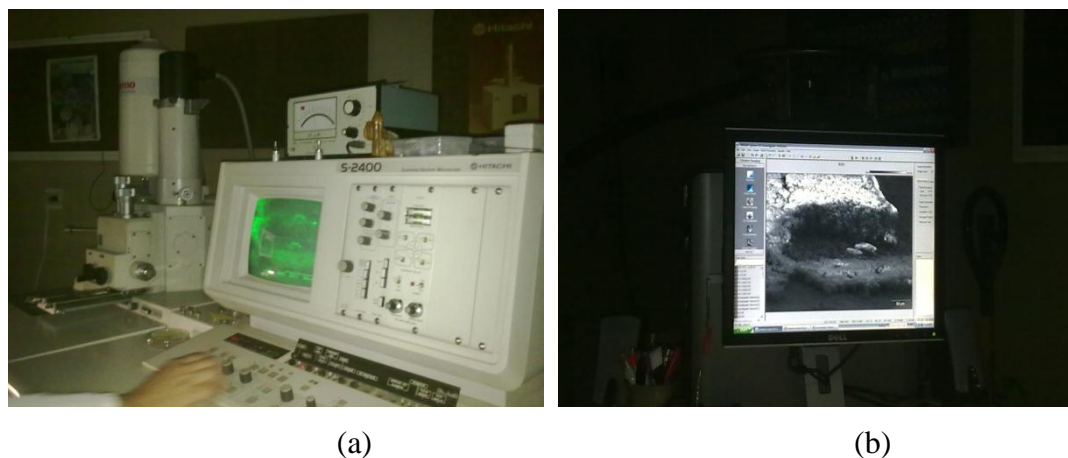
faujasita con respecto al patrón de DRX de la muestra analizada, la cual se desea verificar su identidad, y se comprueba la posición de los picos en ambos casos.

Empleando el patrón de DRX de la muestra analizada se seleccionan aquellos picos característicos, alrededor de cinco de ellos, y se realizan cálculos utilizando algunas ecuaciones empíricas reportadas en la bibliografía, para determinar parámetro de celda y la relación Si/Al (véase apéndice B).

### **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

En un microscopio electrónico de barrido se cubre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia se produce en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han usado en estudio de superficies, pero las más usuales son las que corresponden: (a) electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones y (b) la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones (Skoog, Holler y Nieman, 2001).

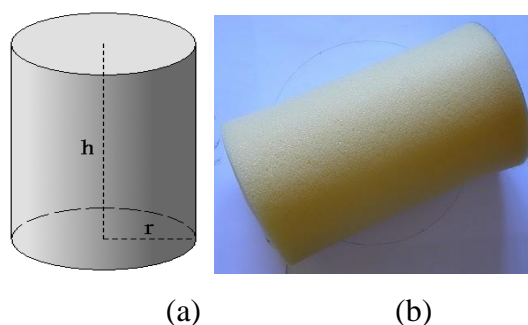
La microscopia de barrido SEM, se realizó a la zeolita de partida con el fin de conocer la estructura morfológica que posee. Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi S-2400, ubicado en la Escuela de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela (Figura 5).



**Figura 5.** (a) Scanning Electron Microscope Hitachi S-2400. (b) Micrografía que arroja el dispositivo.

### III. 2 ELABORACIÓN Y TRATAMIENTOS DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS TIPO ESPONJA

En esta etapa se elaboraron los estructurados a partir de una esponja de poliuretano (goma espuma), empleando un troquelador se procedió a recortar trozos con una forma cilíndrica definida, y con unas dimensiones de: 1 cm de alto y 1 cm de diámetro, pueden visualizarse un en la Figura 6 una muestra del cilindro de goma espuma recortado.



**Figura 6.** (a) forma geométrica cilíndrica. (b) cilindro elaborado a partir de material de goma espuma

#### III. 2.1 Determinación de la temperatura más favorable para la calcinación de la estructura tipo esponja.

La correcta elaboración y posterior reformulación de un adsorbente estructurado bien sea de tipo cerámico o de tipo metálico, conlleva a desglosar cada una de sus etapas, es por ello que es necesario estudiar a fondo los parámetros más

importantes que influyen, por ejemplo en la preparación de la dispersión y en la forma de realizar la impregnación de la goma espuma, así como también en el procedimiento empleado para efectuar el secado y la calcinación del monolito.

En esta etapa se determinó la temperatura más adecuada para llevar a cabo la preparación del adsorbente en forma de esponja, y sus etapas se amplían a continuación:

### **Preparación del slurry de alúmina**

Para la preparación del sustrato o “slurry” compuesto de alúmina se tomó en consideración las disoluciones reportadas por González (2005), Linche y Vergara (2005) y Vásquez (2009). Sin embargo, al principio del estudio no se logró una buena reproducción de las mismas según los parámetros que fueron reportados por los autores antes mencionados, es por ello que se realizaron algunos ajustes del método como agregar un agente aglutinante (fructosa) y dejar destapado a la atmosfera durante la agitación de la mezcla.

La preparación del slurry empleado para la impregnación de las esponjas consistió en mezclar en un beaker 10g de alúmina con un tamaño de partícula de 38  $\mu\text{m}$  que representa un 48,78% en la dispersión, 0,5 g de ácido acético y 8 ml de agua destilada durante 20 horas, empleando agitación a velocidad constante y destapado a la atmósfera.

Nota: La temperatura ambiente en la época de experimentación estuvo comprendida entre 27 a 29°C.

### **Impregnación de la estructura de gomaespuma con el slurry de alúmina**

- Con una pinza se tomó el monolito de goma espuma, se comprimió y se introdujo dentro del beaker con slurry de alúmina preparado previamente, durante 30 segundos hasta que se notó que el fragmento de esponja se cargó totalmente de la dispersión.
- Se retiró la estructura de la solución de alúmina por unos segundos, y se volvió a introducir en el slurry. Esta experiencia se realizó de 3 a 4 veces,

hasta notar que la esponja estuvo completamente impregnada por la solución.

- Las estructuras impregnadas se introdujeron en una estufa precalentada a 80°C por espacio de 15 minutos.

Se llevó a cabo una segunda impregnación dentro del slurry y un secado posterior de la esponja a las mismas condiciones de 80 °C, con el fin de garantizar que la estructura ha sido bien cargada con la dispersión.

#### **Proceso de variación de la temperatura de calcinación de la estructura.**

Se desea obtener una estructura adsorbente que cumpla tanto con condiciones adecuadas de resistencia mecánica como de área superficial específica, de forma tal de sintetizar un desecante capaz de realizar una buena adsorción y al mismo tiempo cuente con una estructura mecánica apropiada para su manejo.

El proceso de variación de temperatura de calcinación de la estructura consistió en introducir el fragmento de esponja bien impregnado dentro de la mufla y establecer una rampa de calentamiento que consistió en elevar la temperatura en una tasa de 2°C/min hasta la temperatura seleccionada por ejemplo en primera instancia se seleccionó 700°C durante un periodo de tiempo de 4 horas (ver Figura 7). Terminado el tiempo establecido se retiró la estructura de la mufla y se observó su grado de calcinación.

Se llevó a cabo el mismo procedimiento para temperaturas de 700, 800, 900 y 990°C con el fin de determinar la mejor temperatura de calcinación de las estructuras adsorbentes, impregnadas con alúmina.

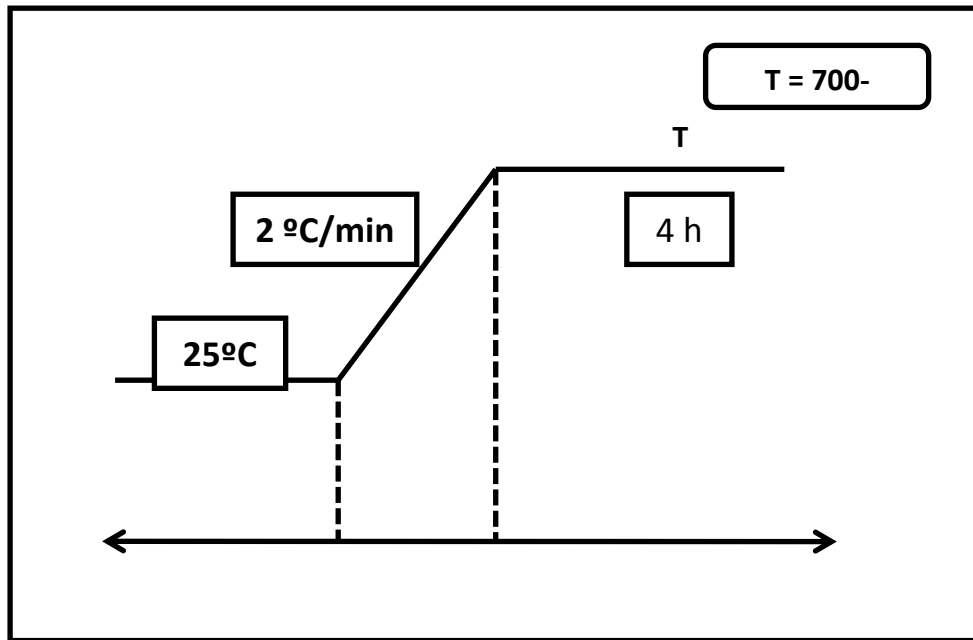


Figura 7. Perfil de temperatura para la calcinación del adsorbente estructurado cerámico.

### III. 2.2 Determinar la relación más favorable de alúmina-adsorbente, a fin de mejorar la resistencia mecánica y el área superficial del estructurado.

Se requiere obtener una relación alúmina-adsorbente con la cual se logre optimizar la resistencia mecánica y a su vez se garantice un área superficial específica adecuada para llevar a cabo la adsorción.

En general esta etapa consistió en preparar un conjunto de disoluciones con las mismas proporciones en adsorbentes (48,78%) que en el caso anterior cuando se requería obtener la temperatura de calcinación. El contenido sólido adsorbente fue distribuido en una relación de alúmina-zeolita X: 1:1, 1:2 y 2:1 y se mantuvieron igual las proporciones de agua, ácido acético y fructosa.

La estructura se impregnó con la disolución de alúmina-adsorbente siguiendo el procedimiento antes descrito para la impregnación de la estructura con “slurry” de alúmina, y se calcinó a la temperatura óptima, obtenida en la etapa anterior.

### Evaluación de la resistencia mecánica y determinación de área específica de la estructura de gomaespuma

Esta sub-etapa se realiza con el fin de evaluar el grado de resistencia mecánica propio de las estructuras impregnadas con “slurry” de alúmina-adsorbente antes mencionado, de igual manera es importante destacar que se requiere un área específica alta para llevar adecuadamente un proceso de adsorción, por tal motivo se determina el área específica mediante la utilización de la técnica de adsorción y desorción de nitrógeno a 77K empleando un equipo de adsorción-desorción de nitrógeno Micromeritics Tristar 3000 (Figura 8), ubicado en el centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Facultad de Ciencias en la Universidad Central de Venezuela.

En el caso de la evaluación de la resistencia mecánica se emplean pesos de diferentes masas y se colocan sobre la estructura adsorbente preparada, de forma tal de determinar el peso con el cual la estructura colapsa o se fractura y por tanto conocer la magnitud de la mencionada resistencia del material.



(a)



(b)

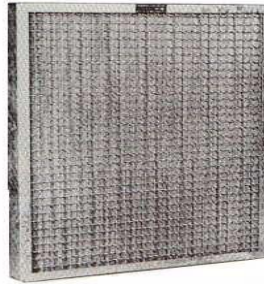
**Figura 8.** (a) Micromeritics Tristar 300. (b) Pesas de una balanza digital.

### **III. 3 ELABORACIÓN Y TRATAMIENTO DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS METÁLICOS.**

En esta etapa se prepararon las estructuras tipo monolitos a partir de una malla metálica de aluminio comúnmente empleada como filtro para aires

acondicionados. A continuación se muestran detalladamente los pasos empleados para la elaboración de las estructuras metálicas:

- Se cortaron fragmentos de la malla de aluminio con las dimensiones: 10cm de largo y 3cm de ancho.



**Figura 9.** Malla metálica de aluminio empleada como filtro de aire acondicionado.

- Las tiras recortadas de la malla de aluminio fueron lavadas con una solución jabonosa y enjuagadas con abundante agua para remover todo el jabón.
- Las estructuras se lavaron con acetona, agua destilada, hidróxido de sodio y ácido nítrico siguiendo el procedimiento Wang,L., Sakurai, M. y Kameyama, H. 2004) que consistió en:
  - Sumergir las estructuras en acetona para desgrasarlas, y en una solución acuosa de 20% p/p de NaOH por 1,5 minutos, para decaparla.
  - Posteriormente se lavaron con agua destilada.
  - Seguidamente se sumergieron en una solución 30% p/p HNO<sub>3</sub> por un minuto.
  - Se lavaron nuevamente con agua destilada.
  - Fueron secadas por 10 minutos en la estufa a 120°C.
- Se retiraron de la estufa y se dejaron enfriar a temperatura ambiente
- Se pesaron y etiquetaron las estructuras

Nota: deben manipularse las estructuras durante todo el tiempo con guantes, con el fin de evitar la contaminación de las mismas.

### **Pretratamiento de estructuras metálicas para mejorar la adherencia del adsorbente, aumentando la rugosidad del soporte metálico.**

El pretratamiento del monolito metálico, consistió en someter a la pieza de aluminio a un proceso electroquímico de anodizado de forma tal de aumentar la rugosidad superficial de la estructura y por tanto mejorar la capacidad de adherencia del sustrato adsorbente sobre la misma. En líneas generales se siguió el procedimiento mencionado a continuación:

- Preparación de una solución electrolítica al 2% de ácido fluorhídrico (Botto e Iglesias, 2004; Linche y Vergara, 2005).
- Se pesaron las tiras de aluminio.
- Se conectó la tira de aluminio (ánodo) al extremo positivo de la fuente de poder.
- Se dispuso de un cátodo inatacable de titanio que fue conectado al extremo negativo de la fuente de poder (Figura 10).
- Se sumergieron los electrodos (ánodo y cátodo) dentro de la solución electrolítica.
- Se ajustó el voltaje en 40V (Vásquez. 2009) .
- Se esperaron 15 minutos para retirar los electrodos de la solución electrolítica.
- Finalmente de pesaron las tiras de aluminio anodizadas.



**Figura 10.** Fuente de poder: Hewlett Packard 723A ubicada en el laboratorio de tratamiento de metales en la escuela de Mecánica, Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela.



Adicionalmente se llevó a cabo la elaboración de un “primer”, el cual sirve como interfase de enlazamiento entre el material adsorbente a depositar y la superficie del sustrato (González, 2005). Esto se realiza con el fin de garantizar la mejor impregnación de las estructuras con la dispersión a base de adsorbente. Las condiciones de preparación del “primer” consta de la agitación a 80°C de una mezcla 4% p/p de polvo de Disperal®, 16% p/p de HNO<sub>3</sub> concentrado y balance en agua destilada (González, 2005).

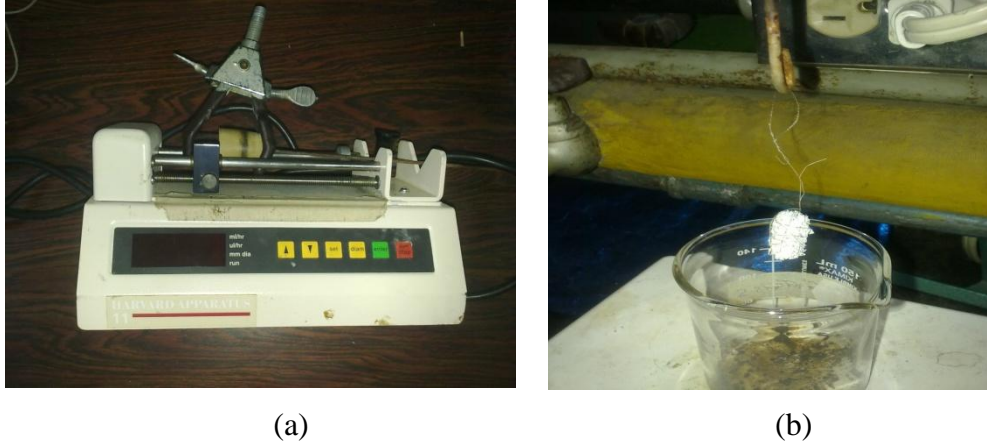
### **III. 3. 1 Evaluación de la influencia de incorporación de agente aglutinante-adsorbente en el tiempo de agitación y la viscosidad del sustrato adsorbente.**

En esta parte del estudio se requirió determinar la influencia en el tiempo de agitación y la viscosidad, que ejerce la adición de un agente aglutinante, para lo cual se prepararon tres disoluciones o sustratos adsorbentes, los cuales se encuentran constituidos por un 30% en sólidos distribuidos en material adsorbente (zeolita X) y agente aglutinante, siendo este último alúmina o almidón. La primera disolución que se evaluó fue la conformada solo por el material adsorbente, la segunda estuvo constituida por alúmina y adsorbente y por último se obtiene la disolución compuesta por almidón como aglutinante y zeolita X como adsorbente. Se requiere que las disoluciones alcancen un valor de viscosidad contenido en un rango de 5 a 15cP (González, 2005), por tanto se someten a agitación continua y se monitorea la viscosidad cada 24 horas hasta que se alcance un valor dentro del intervalo requerido.

### **Impregnación de los monolitos metálicos con las dispersiones compuestas de material adsorbente**

Con el fin de lograr una carga homogénea sobre la superficie de la pieza metálica hecha de aluminio, se utiliza una bomba perfusora (Figura 11-a), empleada generalmente para llevar a cabo inyecciones a una velocidad gradual, a este dispositivo se le realizó una modificación de manera tal de poder colocar la estructura metálica en un extremo y realizar la impregnación de la misma en las

dispersiones dispuestas. La velocidad establecida para la inmersión y retiro de la estructura fue de 3mm/s, y se dejó sumergida durante 5 minutos.



**Figura 11.** (a) Bomba perfusora. (b) Inmersión del monolito dentro de la dispersión empleando la bomba perfusora.

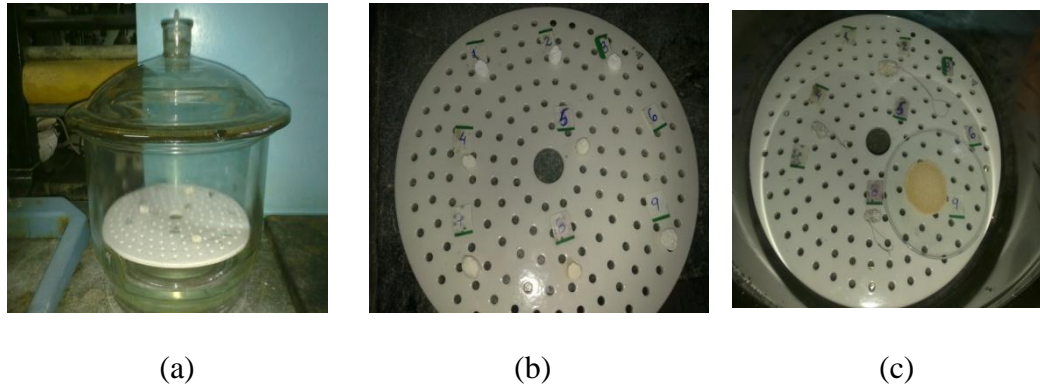
#### III.4 CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS ESTRUCTURADOS ADSORBENTES

Luego de seleccionar las estructuras que arrojen mejores resultados en cuanto a las evaluaciones antes expuestas, se debe llevar a cabo un proceso de caracterización de acuerdo a las siguientes técnicas:

- Prueba de adherencia por baño de ultrasonido
- Microscopia electrónica
- Pruebas de caída de presión

##### **Evaluación de la capacidad de adsorción**

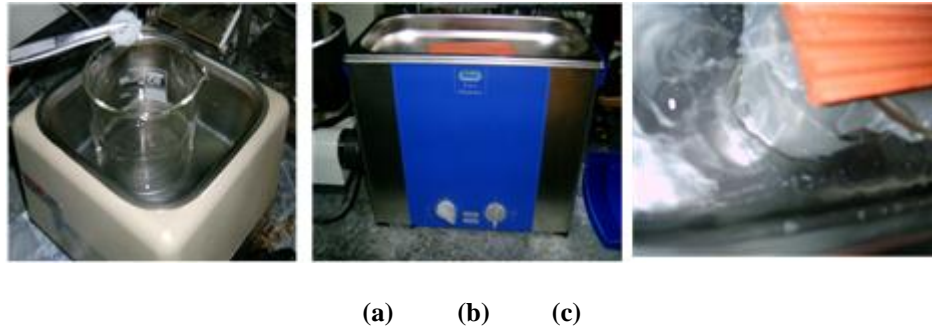
Para la evaluación de la capacidad de adsorción que poseen las estructuras adsorbentes tipo espuma cerámica como primer paso se deshidrataron las muestras en una mufla a 300 °C durante 1 hora y se determinó su masa. Seguidamente, se dispuso de un desecador en el cual se colocó en el fondo una cantidad de agua a temperatura ambiente, y en la rejilla se colocaron las estructuras previamente identificadas, posteriormente se ajustó la tapa del desecador y se pesaron las muestras en una balanza día tras día hasta que a variación de la masa fue despreciable o se mantuvo constante.



**Figura 12.** (a) Desecador empleado como adsorbedor estático. (b) Disposición de las espumas cerámicas dentro del desecador. (c) Disposición de las estructuras metálicas y la zeolita x dentro del desecador.

### Prueba de adherencia por baño de ultrasonido

Con el fin de obtener un promedio de la resistencia mecánica al descascarillado del material en la estructura se llevó a cabo una prueba de adherencia que consiste en someter la pieza al efecto de vibraciones proporcionadas por un baño de ultrasonido. En este caso se considera sumergir la pieza recubierta con el “slurry” y posteriormente calcinada, dentro de un beacker que contiene una solución de etanol con el fin de lograr una evaporación rápida del solvente. A su vez dicho beacker fue colocado dentro de un equipo de ultrasonido por alrededor de 30 minutos, de forma tal de crear las condiciones de vibración antes mencionada. Se pesó la estructura antes y después de realizar la experiencia ya que la diferencia de masa fue la que indicó el porcentaje de adherencia que tuvo el material adsorbente depositado sobre la estructura de metal. El equipo de ultrasonido empleado para llevar a cabo esta técnica es un Ultrasonic cleaner Modelo 8845-30 Cole-Parmer mostrado en la Figura 13 (Olejnik, 2010).



**Figura 13.** a) Montaje de estructura sistema en baño ultrasonido. b) Baño ultrasonido c) Vibración en ultrasonido.

### **Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

Se llevó a cabo esta técnica a las estructuras luego del proceso de anodización realizado a la superficie metálica, de manera de visualizar el grado de rugosidad que adquirió la estructura, debido a la deposición de alúmina.

Por otro lado también es necesario aplicar la técnica de microscopía a las estructuras recubiertas con el mejor sustrato adsorbente obtenido, con el fin de observar la morfología de las estructuras analizadas. Se empleó el Scanning Electron Microscope Hitachi S-2400 el cual se encuentra en la Escuela de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela.

### **III.5 COMPARACIÓN DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS CON RESPECTO A DESECANTES SÓLIDOS COMERCIALES, SEGÚN LA EFICIENCIA DE LA ETAPA DE DESHIDRATACIÓN DEL GAS**

En esta etapa se realizó una comparación entre las características más resaltantes en cuanto a las estructuras de metal y gomaespuma que presenten los mejores resultados, tomando en consideración parámetros tales como: resistencia mecánica, área superficial y capacidad de adsorción, empleando las metodologías y equipos antes mencionados.

Adicionalmente se realiza otro tipo de comparación entre los desecantes en forma estructurada sintetizados y el adsorbente en su forma comercial, que consiste en evaluar la caída de presión que generan estos desecantes, para lo cual se dispone de un sistema comprendido por un manómetro con agua como fluido

manométrico, dos tubos con dos orificios para hacer las conexiones entre el manómetro y la línea de aire que será el fluido de proceso. A cada tubo con dos orificios se le adaptó una malla en cada extremo con el fin de crear una especie de capsula en la cual se pudiera colocar el material desecante. Adicionalmente, se utilizó un burbujometro para determinar el caudal de aire que atravesó el sistema. El dispositivo creado se presenta en la Figura 13 a continuación:



(a)



(b)

**Figura 14.** (a) Montaje realizado para determinar la caída de presión de las estructuras. (b) Estructura dentro del sistema.

**CAPITULO IV****RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la investigación y sus respectivos análisis.

**IV. 1 CARACTERIZACIÓN DE LA FAUJASITA (ZEOLITA X) DE PARTIDA.**

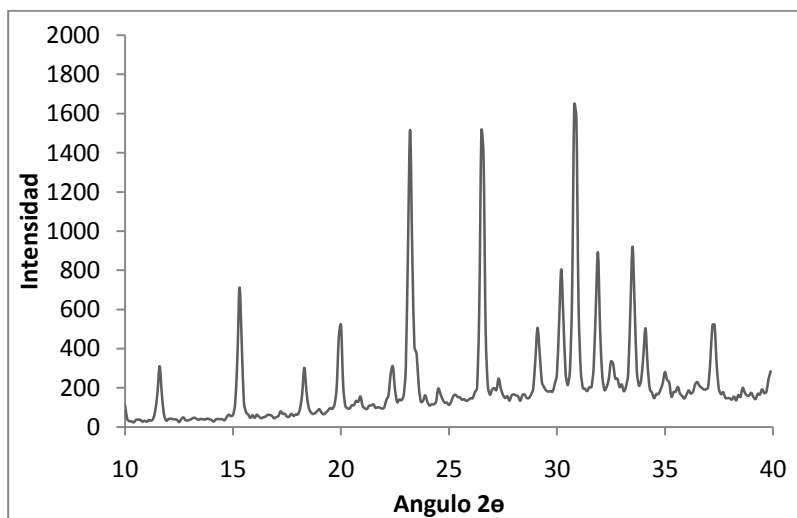
Tal como fue descrito en la sección de metodología la zeolita comercial, se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), área específica y microscopia electrónica de barrido (MEB).

**Difracción de rayos X.**

Las zeolitas son sólidos cristalinos que presentan patrones de difracción de rayos X característicos, los mismos pueden ser empleados tanto cualitativamente para identificar la zeolita, así como también ser utilizados cuantitativamente para determinar el grado de pureza y los parámetros de celda unitaria.

La zeolita empleada para la preparación de los estructurados adsorbentes desarrollados en el presente Trabajo Especial de Grado, corresponde a zeolita faujasita, específicamente a zeolita tipo X comercial, sin embargo se quiso verificar mediante una caracterización algunas de sus propiedades fisicoquímicas, debido a que la muestra tenía alrededor de 10 años almacenada en el Laboratorio de Tamices Moleculares ubicado en la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

La muestra de zeolita comercial fue analizada en un difractómetro de rayos X marca Bruker AXS modelo D-8 ubicado en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. A continuación se presenta la Figura 14, en la cual puede visualizarse el difractograma del sólido analizado.



**Figura 15. Difractograma: Muestra de zeolita X analizada**

Se evidencia que hay una gran similitud entre el ángulo de aparición de los picos con las intensidades más elevadas presentados en la figura 14 y el patrón reportado por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA), es decir, los ángulos de difracción en un intervalo comprendido entre 10 y 40, donde la muestra patrón simulada presenta de igual manera las intensidades más altas, lo cual permite afirmar que se trata de zeolita faujasita tipo X hidratada.

Adicionalmente, los picos de mayor intensidad fueron utilizados a través de los índices de Miller para determinar la longitud del lado de la red cubica o parámetro de celda y la relación Si/Al estructural, este es un factor clave para la definición del tipo de zeolita.

A fin de obtener un valor promedio de la relación Si/Al se emplearon diferentes ecuaciones empíricas propuestas por Gianneto (2000) (véase apéndice B) y se presentan dichos resultados a continuación, en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Parámetro de celda y relación Silicio-Aluminio de la muestra analizada.

Parámetro de celda (Å)	Parámetro de celda (Giannetto, 2000) (Å)	Ecuaciones empíricas	Relación Si/Al	Promedio de las relaciones Si/Al calculadas	Relación Si/Al (Giannetto, 2000)
25,0	24 - 18	Breck y Flanigen	0,97	1,03	1,0 – 1,5
		Fichtner y col	1,05		
		Sohn y col	1,10		
		Gao y Tang	0,98		
		Kerr	1,04		

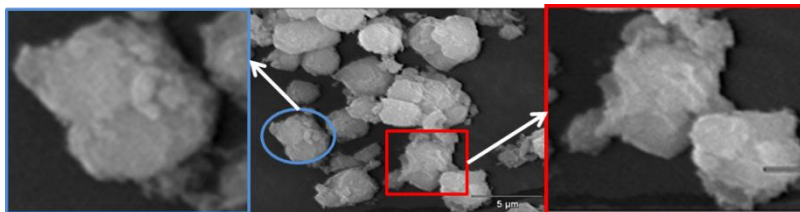
Los picos de mayor intensidad empleados para la comparación de la muestra analizada con el patrón de la estructura sólida cristalina, fueron utilizados para determinar la longitud del lado de la red cubica cristalina y a su vez calcular la relación silicio- aluminio, relación que representa un parámetro característico del tipo de zeolita que se analiza. En la Tabla 1 se puede notar que tanto el parámetro de celda como la relación Si/Al, parámetros característicos de estos sólidos cristalinos se ajustan a lo esperado según datos bibliográficos (Giannetto, 2000), donde para la zeolita Faujasita tipo X se trata de intervalos, tanto para el parámetro de celda como para la relación Si/Al que van de 24 a 18 Å y de 1,0 a 1,5, respectivamente. Entonces, es por tanto que se puede afirmar que la zeolita caracterizada si corresponde con zeolita X.

#### **Microscopia electrónica de barrido MEB de la zeolita X analizada**

Otro de los análisis realizados para la caracterización de la muestra sólida analizada es la microscopía electrónica de barrido. En la Figura 15 se presenta la imagen correspondiente con la muestra de zeolita faujasita tipo X suministrada. Puede notarse que aunque la forma no está bien definida, se visualizan ángulos, lo cual permite afirmar la cristalinidad de la muestra. Se ha reportado que la forma de este tipo de zeolita es cubica (Giannetto, 2000). Sin embargo, los agregados no tienden a crecer de forma ordenada por lo que la forma cubica no se distingue



fácilmente, de poder hacer un mayor aumento, posiblemente, se observaría que los agregados están conformados por diminutos cubos.



Voltaje: 20kV Aumento: 6000

**Figura 16.** Micrografía de la muestra de zeolita X analizada.

Adicionalmente se le efectuó análisis químico para determinar las proporciones de los elementos presentes, se obtuvo que había un porcentaje en peso aproximadamente de 15,57 % de sodio (Na) aparte de los porcentajes de silicio y aluminio de 46,51% y 25,09% respectivamente, de tal manera que se concluye que se trata de zeolita faujasita tipo X, sódica.

De igual forma se determinó el porcentaje atómico a fin de calcular a través de esta técnica, la relación Si/Al, obteniendo una relación Si/Al promedio de 1,70. Este resultado no concuerda con lo antes planteado; sin embargo, se debe tomar en cuenta que para la preparación previa de la muestra se realizó un recubrimiento con oro (Au) y paladio (Pd) para poder tomar la imagen.


Al comparar los pesos moleculares del Au y el Si 27 y 28 g/mol respectivamente, se puede observar que son elementos más pesados, esto hace que la señal emitida por estos elementos al ser leída por el detector sea mucho más intensa y opaque la señal emitida por el Si y el Al; por otra parte aun cuando se está leyendo es la relación, no se podría afirmar que la señal del Al y el Si, se ven disminuidas en la misma proporción por lo que este valor solo se tomara en cuenta a fin de comparar con la relación Si/Al de a zeolita soportada en la estructura

### **Capacidad de adsorción de la zeolita faujasita tipo X.**

Uno de los parámetros más importantes que se debe tomar en consideración al momento de seleccionar un material adsorbente, es la capacidad de adsorción. Cumpliendo con este aspecto, se llevó a cabo el procedimiento expuesto en la

sección metodológica para determinar la capacidad de adsorción de la zeolita X en su forma comercial y se obtuvieron los resultados reflejados en la Tabla 2 presentada a continuación:

**Tabla 2.** Capacidad de adsorción de agua de la muestra de zeolita Faujasita X.

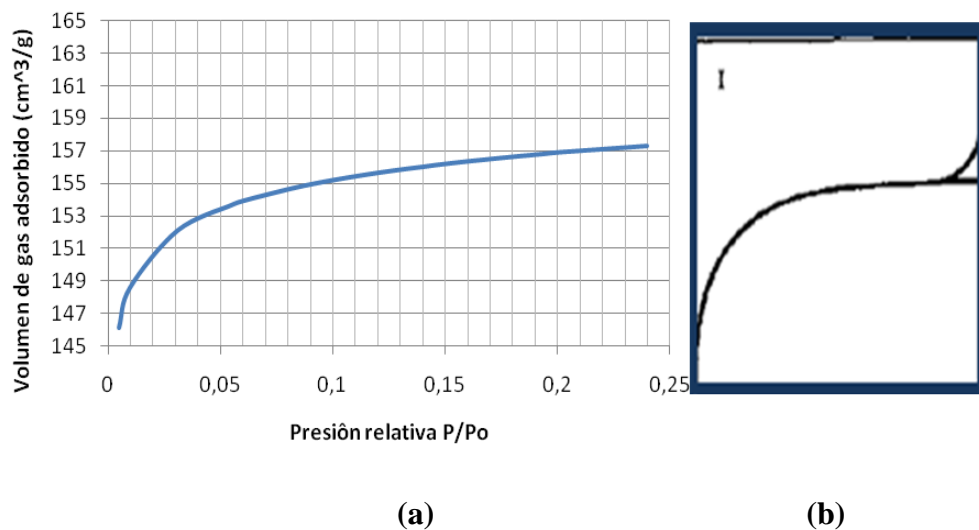
Muestra	Masa de sólido deshidratada (md $\pm 0,0001$ ) (g)	Masa de sólido hidratada (mh $\pm 0,0001$ ) (g)	Capacidad de adsorción (mg H <sub>2</sub> O/g zeolita)
Zeolita faujasita: tipo X 	1,51	2,16	430

En líneas generales las zeolitas de baja relación Si/Al poseen dentro de sus características una gran capacidad para adsorber moléculas que presentan momentos dipolares como el agua. Se puede notar, empleando un procedimiento estático reportado en la sección metodológica, que la capacidad de adsorción es de 430 mg de H<sub>2</sub>O por gramo de zeolita, y la bibliografía (Kohl, 1997) reporta que para la zeolita X el valor aproximado de capacidad de adsorción es superior a 280mg/g zeolita, entonces se evidencia que la muestra analizada presenta una capacidad en el intervalo reportado en la bibliografía (Kohl, 1997).

### Área específica

A partir de las isotermas obtenidas para la muestra analizada de zeolita, en el equipo Micromeritics Tristar 3000, el cual se ubica en el Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Facultad de Ciencias de la UCV. Y empleando mencionadas isotermas de BET (Brunauer, Emmett y Teller) , se obtuvo un valor de 535,01 m<sup>2</sup>/g. Adicionalmente, el análisis reporta un volumen de microporo de 0,23 cm<sup>3</sup>/g magnitud que se encuentra en el rango de lo estipulado para zeolitas de este tipo (Corona, Hernández y Campos Reales, 2007).

Cabe destacar que las zeolitas X están catalogadas como sólidos microporosos, estos sólidos tienen unas isothermas características. Al analizar la forma de la isoterma se puede observar en la Figura 17 que la curva obtenida corresponde a una isoterma tipo I, la cual es característica de isoterma de adsorción que arroja el análisis hecho para la determinación de área puede ser empleado para corroborar que la zeolita analizada concuerda con lo esperado para este tipo de materiales microporosos, los cuales están representados por la isoterma de BET tipo I, la cual es característica de sólidos microporosos (IZA, 2011).



**Figura 17.** (a) Isotherma de adsorción característica de la zeolita X de partida. (b) Modelos de isothermas de BET (IZA, 2011).

## IV. 2 ESTRUCTURAS CERÁMICAS

### **Síntesis de espumas cerámicas de alúmina y zeolita X-Alúmina.**

Para la preparación de los sistemas estructurados adsorbentes partiendo de esponjas de poliuretano existen algunos factores presentes que se deben tomar en consideración para obtener un diseño reproducible de estos sólidos, y entre los factores mas importantes se encuentran: la preparación del slurry para realizar las impregnaciones de la esponja, así como también las temperaturas de calcinación empleadas y los parámetros de selección característicos del desecante, como área superficial y resistencia mecánica. Es importante destacar que los procedimientos antes comentados se realizan primeramente con la  $\gamma$ - alúmina, con el fin de establecer condiciones que luego fueron extrapoladas en la preparación de adsorbentes empleando zeolita X. A continuación se amplían los resultados de interés obtenidos.

### **Preparación y propiedades del slurry.**

En esta etapa de investigación se llevó a cabo la preparación de una serie de dispersiones compuestas de proporciones definidas de los sólidos adsorbentes a dispersar sobre la esponja de poliuretano. A continuación se presentan en la Tabla 3 los «slurries» preparados siguiendo las condiciones que se reportan en la bibliografía para la preparación de estructurados en general.

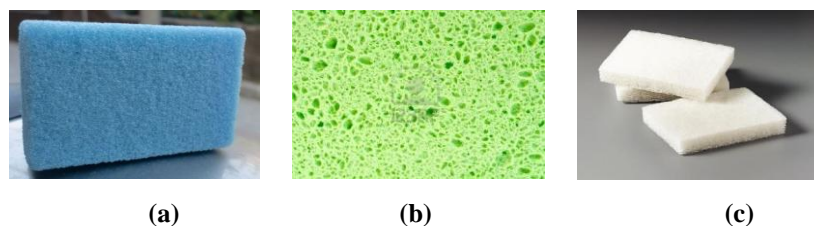
**Tabla 3.** Composición de los «slurries» preparados para la preparación de las espumas cerámicas de alúmina.

Dispersión n°	Contenido (g)	Composición (%)	pH	Observaciones
A1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 10 H <sub>2</sub> O = 15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 40 H <sub>2</sub> O = 15 (Vásquez, 2009)	6,01	Se observaba una rápida sedimentación de la alúmina en el fondo del beaker al detener la agitación.
A2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5,75 H <sub>2</sub> O = 11,5 Almidón = 2,75	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 28,75 H <sub>2</sub> O = 57,50 Almidón = 13,75	6,35	En un periodo corto de tiempo, luego de detener la agitación ocurre una separación de fases. Alúmina en el fondo, almidón-agua en una capa intermedia y, agua y almidón en menos proporción en la capa superior.
A3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 15 H <sub>2</sub> O = 10 HNO <sub>3</sub> = (3gotas) LUDOX® = 35ml	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 25 H <sub>2</sub> O = 16,67 LUDOX® = 58,33 (González, 2005)	5,89	Tiene un aspecto brillante de color blanco, parecido a un gel. Aspecto viscoso pero no recubría bien las paredes del beaker.
A4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 10 H <sub>2</sub> O = 40 HNO <sub>3</sub> = 5gotas	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 19,61 H <sub>2</sub> O = 78,43 HNO <sub>3</sub> = 1,96 (Vásquez, 2009)	4,68	Poco viscoso no pinta bien las paredes del beaker. Sedimentación rápida de alúmina en el fondo del beaker.
A5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 10 H <sub>2</sub> O = 20 Fructosa = 10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 25 H <sub>2</sub> O = 50 Fructosa = 25	6,10	Poco viscoso no pinta bien las paredes del beaker. Sedimentación rápida de alúmina en el fondo del beaker.
A6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 10 H <sub>2</sub> O = 8 Fructosa = 2 CH <sub>3</sub> COOH = 0,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 48,78 H <sub>2</sub> O = 39,02 Fructosa = 9,76 CH <sub>3</sub> COOH = 2,44	5,86	Lodo medianamente viscoso, que pinta bien las paredes del beaker. Tarda en producirse la decantación.

Cada uno de los «slurries» mostrados en la Tabla 3, se utilizaron para impregnar los cilindros de la esponja de poliuretano previamente recortados, seguidamente

fueron calcinados para eliminar la matriz orgánica aumentando la temperatura 2°C/min hasta alcanzar los 700 °C, y esta última se mantuvo durante 4 horas. Exceptuando los monolitos elaborados con el slurry A6, las demás estructuras preparadas no cumplieron con los requerimientos en cuanto a resistencia mecánica, pues después de la calcinación lo que se obtenía era el sólido pulverizado en el fondo del recipiente sin ninguna forma definida. Por el contrario el slurry A6 presentó una adecuada consistencia que se mantuvo en un tiempo prudencial que permitió llevar a cabo una buena impregnación y posteriormente obtener una esponja de  $\alpha$ -alúmina del mismo tamaño y forma de la esponja inicial de poliuretano. Posteriormente de haber obtenido un slurry que cumpliera con las condiciones necesarias para realizar la síntesis de espumas cerámicas, como es el caso del slurry A6, se procedió a variar el tipo de esponja y las temperaturas de calcinación.

Una de las esponjas usadas es la goma espuma de tapicería que fue denominada azul, una esponja suave bastante porosa usada comúnmente para lavar platos que fue llamada verde y finalmente una esponja con poros mas grandes parecida al cedaso, designada como blanca.



**Figura 18.** a) goma espuma de tapicería: azul. b) Esponja lava platos: verde. c) Esponja blanca

La variación de la esponja se realizó con el fin de elegir aquella que se impregnara mejor con el slurry y por tanto garantizar la adecuada formación de la estructura adsorbente. En general la diferencia entre las esponjas empleadas radica en la porosidad y en la dureza, por ejemplo en el caso de la esponja verde (Figura 18-b) tiene en comparación con las demás esponjas un tamaño intermedio de poro además al tacto es suave y se notó que al realizar la impregnación se lograba que la esponja adsorbiera una buena cantidad de suspensión, mientras que en el caso de la esponja azul (poro más pequeño) y de la esponja blanca esto no se lograba

sino luego de hacer de 2 a 3 inmersiones dentro del slurry. Sin embargo empleando las esponjas blanca y verde se lograron obtener unas estructuras enteras, mientras fue con la esponja azul no fue posible consolidar la estructura.

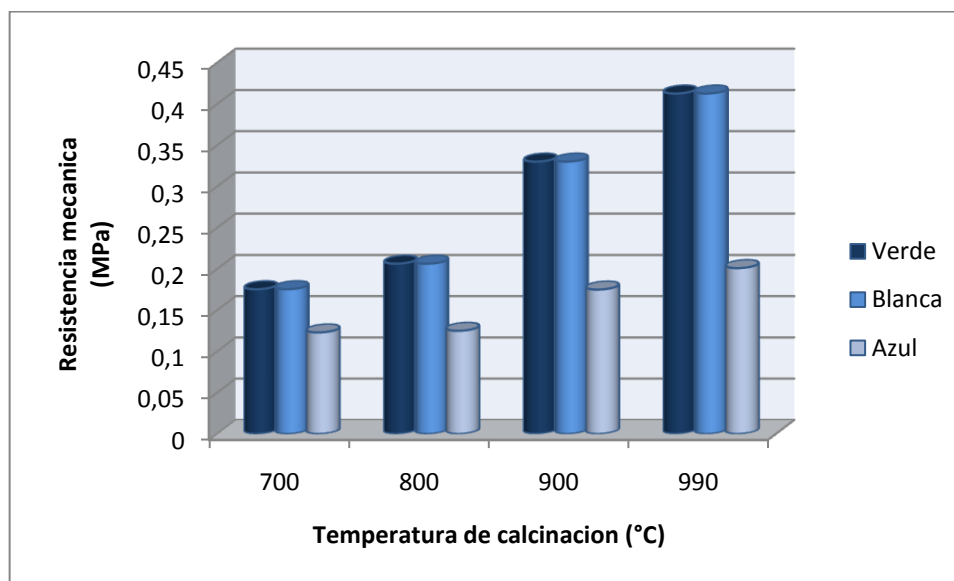
**Influencia de la temperatura de calcinación en el área específica y resistencia mecánica de las espumas cerámicas de alúmina.**

Las temperaturas de calcinación estudiadas, fueron establecida en: 700, 800, 900 y 990 °C y se determinó la resistencia mecánica y el área superficial específica. Los adsorbentes estructurados, presentaron una forma cilíndrica con 1 cm de diámetro y de 1 cm de altura, tal como puede observarse en la Figura 19:



**Figura 19.** Espuma cerámica compuesta de alfa-alúmina.

Los resultados de la prueba de resistencia mecánica se pueden observar en la Figura 20, que se presenta a continuación:



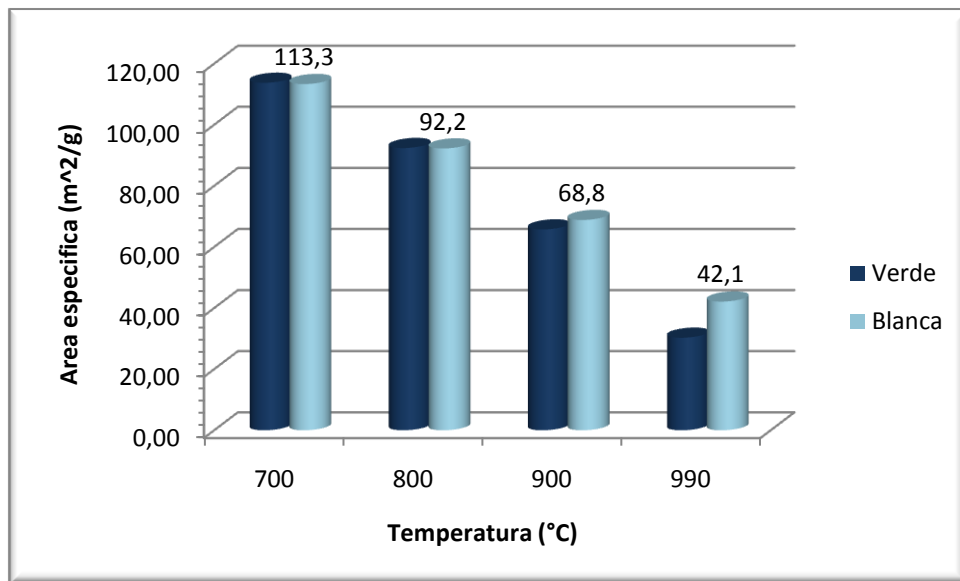
**Figura 20.** Resistencia mecánica y la temperatura de calcinación de las espumas cerámicas sintetizadas.

La resistencia mecánica es un factor de peso al momento de sintetizar y seleccionar algún material adsorbente, puesto que es necesario que este último sea capaz de soportar la manipulación, la operación y el peso dentro de la columna de adsorbente en la cual será dispuesto.

Observando la Figura 19, se hace evidente que la resistencia mecánica para las tres estructuras adsorbentes sintetizadas se incrementan conforme incrementa la temperatura de calcinación, las espumas cerámicas que partieron de las esponjas verde y blanca tiene un comportamiento similar con respecto a la evolución de este parámetro conforme el cambio de temperatura alcanzando un valor aproximado de 0,40 MPa para una temperatura de 990°C. Sin embargo también puede notarse que para el caso de la esponja azul el incremento no es tan representativo en comparación con los otros dos tipos de esponjas, este inconveniente que pudiera atribuirse a que al momento de realizar la impregnación de la esponja azul no se lograba una buena permeabilidad del slurry a través de la esponja debido a que los poros de la espuma eran muy pequeños. Tomando lo anteriormente expuesto, se descarta el uso de la esponja azul en la preparación de estructurados empleando zeolita X como material sólido adsorbente.



Otro análisis realizado a los monolitos cerámicos fue el de área superficial específica empleando el método de BET a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno graficada para las muestras, este valor es reportado en los resultados del análisis. La Figura 20, muestra el área específica de los tipos de esponjas impregnados versus las diferentes temperaturas a la cual dichos monolitos fueron calcinados:



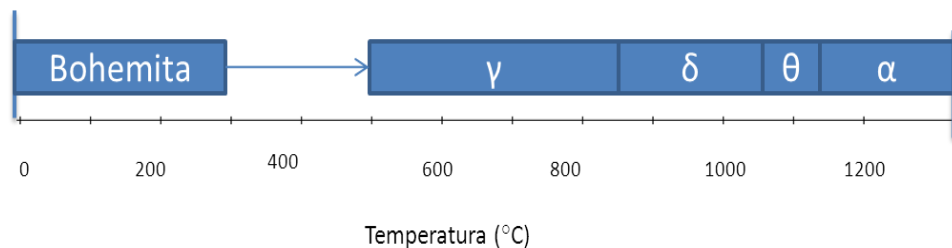
**Figura 21.** Relación entre el área específica y la temperatura de calcinación de las espumas cerámicas sintetizadas.

En la Figura 21 se observa una tendencia contraria a la observada para la resistencia ya que conforme se incrementa la temperatura de calcinación el área específica disminuye. Las estructuras construidas a partir de las esponjas verde y blanca presentan un comportamiento bastante similar en cuanto a magnitud, se obtiene un valor por encima de 100 m<sup>2</sup>/g de área a una temperatura de 700 °C y decrece a 42 m<sup>2</sup>/g aproximadamente a una temperatura de 990 °C. Se tiene entonces que la temperatura seleccionada como óptima para realizar la calcinación de los estructurados es de 990°C.

El hecho que se produzca una variación tan importante en el área específica conforme aumenta la temperatura de calcinación, tiene que ver con la

transformación que se produce cuando la  $\gamma$ -alúmina es sometida a un cambio de temperatura, véase la Figura 22, se muestra un esquema de evolución de la alúmina conforme aumenta la temperatura, en este se observa que existe una transformación de la  $\gamma$ -alúmina, a la temperatura de trabajo aproximadamente de 1000 °C. La Figura 22 reporta la formación de  $\delta$ - alúmina. La  $\gamma$ -alúmina tiene una superficie específica de alrededor de 100 m<sup>2</sup>/g. a medida que aumenta la temperatura, la estructura se compacta.

En general la transformación de la gamma-alúmina a alfa-alúmina aporta al compuesto una mayor resistencia térmica y mecánica, pero a su vez genera un decrecimiento importante en el área específica del material (Martínez, 2008). Haciéndose más estable y disminuyendo el área específica, este fenómeno puede explicar los resultados obtenidos.



**Figura 22.** Cambios de las características de la alúmina en función de la temperatura de calcinación. (Martínez, 2008)

En el trabajo desarrollado por Yuan, 2008, también se realizó una síntesis de estructurados cerámicos empleando zeolita, y se reportó un fenómeno similar al presentado en esta investigación con respecto al comportamiento de la resistencia mecánica y el área superficial específica. El autor reporta, para temperaturas de síntesis de 600 °C, el área de superficial fue de 228 m<sup>2</sup>/g y la resistencia a la compresión fue de 0,123 MPa, al aumentar la temperatura 1300 °C se obtuvo 5 m<sup>2</sup>/g y 3,081 MPa para el área específica y resistencia mecánica, respectivamente.

### **Síntesis de estructurados adsorbentes de Zeolita X- Alúmina**

Una vez determinado el tipo de esponja a utilizar y la temperatura de calcinación.

En esta etapa, se adiciona zeolita faujasita tipo X a la suspensión preparada solo con alúmina con el fin de evaluar los aportes que ejerce este nuevo material adsorbente sobre la elaboración de las espumas cerámicas.

Considerando los parámetros establecidos con anterioridad para las espumas cerámicas preparadas tales como la composición de la dispersión y la temperatura de calcinación, se procedió a la elaboración de 3 «slurries» a los cuales se les incorporó zeolita y se varió la relación de partida. La composición y algunas características de los «slurries» con contenido sólido de alúmina- zeolita X se presentan a continuación en la Tabla 4.

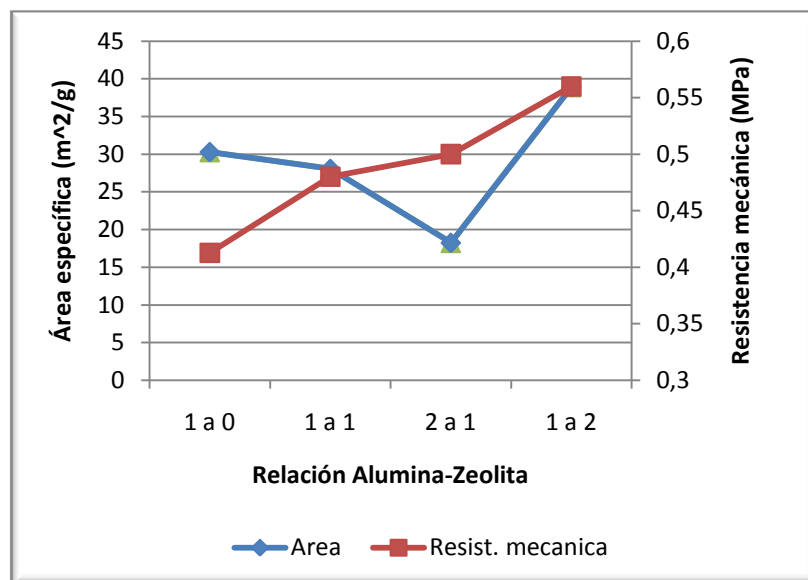
**Tabla 4.** Composición de los «slurries» preparados para la preparación de las espumas cerámicas de alúmina- zeolitaX.

Dispersión	Relación Alúmina: zeolita X	Contenido (g)	Composición (%)	pH	Observaciones
Z1	1:1	ZeoX = 5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5 H <sub>2</sub> O = 8 Fructosa = 2 CH <sub>3</sub> COOH = 0,5	ZeoX =24,39 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =24,39 H <sub>2</sub> O =39,02 Fructosa =9,76 CH <sub>3</sub> COOH=2,43	5,76	Presentó buena consistencia y recubría bien el beaker.
Z2	1:2	ZeoX = 3,33 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 6,66 H <sub>2</sub> O = 8 Fructosa = 2 CH <sub>3</sub> COOH = 0,5	ZeoX =16,24 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =32,49 H <sub>2</sub> O =39,02 Fructosa =9,76 CH <sub>3</sub> COOH=2,43	5,84	Presentó un aspecto viscoso, que recubrió bien el beaker. No decantaba en periodos cortos sin agitación.
Z3	2:1	ZeoX = 6,66 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 3,33 H <sub>2</sub> O = 8 Fructosa = 2 CH <sub>3</sub> COOH = 0,5	ZeoX =32,49 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =16,24 H <sub>2</sub> O = Fructosa = CH <sub>3</sub> COOH =	5,96	Lodo consistente. Se logró un buen recubrimiento del beaker.

Es importante poner en manifiesto que este tipo de dispersiones en las cuales se trabaja con sólidos que no se solubilizan fácilmente con agua exhiben un comportamiento reológico característico de los plásticos de Bingham. Sin embargo, en líneas generales las 3 dispersiones luego de transcurridas las 20 horas de agitación presentaron unas características físicas muy apropiadas en cuanto a

viscosidad y homogeneidad para realizar la impregnación de las esponjas. Luego de impregnación, secado y calcinado de las esponjas, se obtuvieron pequeñas esponjas adsorbentes compuestas de zeolita X y Alúmina, de forma cilíndrica y de dimensiones: 1 cm de alto y 1 cm de diámetro.

Ahora bien, para los estructurados compuestos de zeolita X y alúmina están en discusión los mismos parámetros de área específica y resistencia mecánica, pero en este particular se analiza con respecto a la relación de los sólidos adsorbentes involucrados, Figuras 23 y 24:

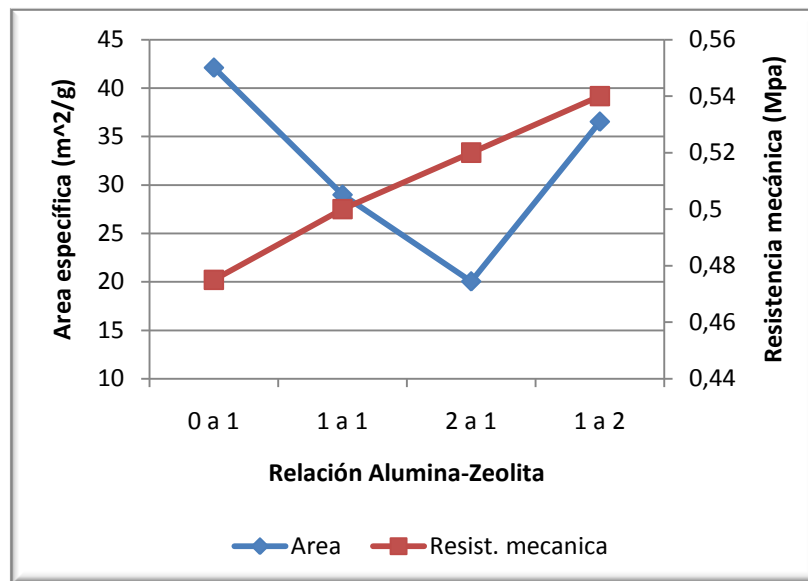


**Figura 23.** Relación entre la resistencia mecánica y el área específica versus relación Alúmina-Zeolita X para la esponja verde.

En la Figura 23, se observan que para los parámetros de resistencia mecánica y área específica en función de las diferentes relaciones zeolita- alúmina los resultados muestran que para la relación Alúmina- Zeolita 1:2 es decir, mayor proporción de zeolita, hay un mejor balance de los dos parámetros involucrados, la resistencia mecánica esta alrededor de 0,50 MPa y el área específica es de 38,91 m<sup>2</sup>/g. Otro de los sólidos que presenta un buen equilibrio que se puede tomar en consideración es el de proporción 1:1, el cual está asociado con un valor de área

específica de  $28,05 \text{ m}^2/\text{g}$  y una magnitud de resistencia a la compresión de  $0,48 \text{ MPa}$ .

Un comportamiento similar es el que presentan los sólidos creados a partir de la esponja blanca, en el cual los estructurados que presentan un mejor balance de las propiedades de área superficial y resistencia mecánica son aquellos cuyas relaciones de Alúmina y zeolita son 1:2 y 1:1.



**Figura 24.** Relación entre resistencia mecánica y área específica versus relación Alúmina- Zeolita X para la esponja Blanca.

En este particular también se evidencia que los sólidos predominantes en cuestión de balance de los parámetros de resistencia mecánica y área superficial son aquellos con relación alúmina-zeolita 1:2 seguido de aquellos sintetizados bajo la relación 1:1. Cabe destacar que estos sólidos presentaron en general una resistencia mecánica y área específica mayor con respecto a los sólidos sintetizados a la misma temperatura pero compuestos solo de alúmina, comportamiento que era de esperarse con respecto al área específica puesto que la zeolita faujasita tipo X posee un valor de este parámetro de  $535,01 \text{ m}^2/\text{g}$ , el cual es mayor que para el caso de la alúmina que tiene un área específica de  $164,02 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### Capacidad de adsorción.

Uno de los parámetros más importantes que deben tomarse en cuenta a la hora de sintetizar un material desecante corresponde con el desarrollo de la capacidad de adsorción que además de estar relacionada con la fisionomía del material, también está ligada a la relación de equilibrio entre las fases (Treybal, 1996).

Una vez obtenidas las espumas cerámicas con dimensiones definidas las cuales fueron sometidas a un proceso de adsorción estático, explicado en la sección metodológica, que consistió básicamente en realizar un seguimiento del material desecante durante 3 semanas mientras estos eran sometidos a una hidratación en un desecador, y se detuvo el proceso cuando se notó que la masa ya no tenía una variación significativa. Teniendo la diferencia de masas antes y después del procedimiento de hidratación se determinó la capacidad de adsorción estática de las estructuras cerámicas preparadas. A continuación se muestra la Tabla 5, en la cual se encuentran los valores obtenidos para mencionada experiencia.

**Tabla 5.** Capacidad de adsorción de estructuras cerámicas.

Nº	Slurry	Relación	Muestra deshidratada (md $\pm 0,0001$ )(g)	Muestra hidratada (mh $\pm 0,0001$ )(g)	Capacidad de adsorción (mg H <sub>2</sub> O/g adsorbente) (base seca)
1	Alúmina	-	0,6246	0,8296	323
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeox	1:1	0,3660	0,7198	404
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeox	2:1	0,3652	0,5463	414
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeox	1:2	0,5515	0,7993	449

Como puede observarse en la Tabla 5 la cantidad de agua adsorbida por las estructuras supera los 300 mg de H<sub>2</sub>O/ g de adsorbente para el caso del monolito

de alúmina y mayor de 400 mg de H<sub>2</sub>O/ g de adsorbente para todos los casos manejados con los «slurries» empleado proporciones de zeolita y alúmina, para la preparación de los mismos y tomando en consideración que para el caso de la zeolita X en su forma comercial la capacidad de adsorción fue de 430 mg de H<sub>2</sub>O/ g de zeolita. Se puede apreciar que para las relaciones 1:1 y 1:2 de alúmina-zeolita no se pierden en gran medida las propiedades de adsorción del compuesto por el hecho que sea transformada en un estructurado. Por el contrario, en el caso de la relación alúmina-zeolita 1:2 la capacidad de adsorción aumenta, lo que hace pensar que la alúmina en esa proporción de alguna manera contribuye a mejorar la capacidad de adsorción de la zeolita por sí sola. Adicionalmente, se puede apreciar que en el caso del adsorbente compuesto solo de alúmina la capacidad de adsorción es representativamente menor con respecto a los preparados combinando alúmina con zeolita, esto pudiera explicarse por la gran diferencia de magnitud con respecto al área específica que poseen la zeolita y la alúmina, y que al ser la zeolita X un compuesto con baja relación Si/Al tiene mayor polaridad y por ende mayor afinidad con moléculas polares como el agua.

Por otro lado, también puede observarse que la presencia de zeolita mejora notablemente la capacidad de adsorción, por tanto se puede afirmar que la presencia de zeolita contribuye con las propiedades de adsorción de agua del material sintetizado.

Ahora bien, para seleccionar cual de los materiales desecantes compuestos de zeolita X- alúmina es el mejor, se deben tomar en cuenta tanto la capacidad de adsorción como la resistencia mecánica que presentan dichos sólidos y efectuar un balance de dichas propiedades. A continuación se presenta la Tabla 6, en la cual se encuentran reportados, la resistencia mecánica y la capacidad de adsorción de los desecantes estructurados compuestos de zeolita- alúmina:

**Tabla 6.** Resistencia mecánica y capacidad de adsorción de los adsorbentes compuestos de diferentes proporciones de zeolita X y alúmina.

Relación Alúmina-Zeolita X	Resistencia mecánica (MPa)	Capacidad de adsorción (mg H <sub>2</sub> O/g zeolita)
1:1	0,48	404
1:2	0,50	449
2:1	0,56	414

Se tiene que para el análisis de las estructuras adsorbentes sintetizadas partiendo de la variación de las proporciones de zeolita-alúmina, el mejor balance se obtiene para el material desecante de relación alúmina-zeolita 1:2 con mayor cantidad de zeolita X, ya que el mismo posee la mayor capacidad de adsorción de agua y una resistencia intermedia con respecto a los otros dos adsorbentes. Seguidamente, la otra espuma cerámica que también presenta buenas características es la que tiene como relación alúmina- zeolita 2:1 con mayor proporción de alúmina, la cual posee una capacidad de adsorción intermedia y la mayor resistencia mecánica en comparación con las demás especies. Cabe destacar, que la resistencia mecánica que desarrolló este desecante, debe ser producto del favorecimiento de la alúmina estando en mayor proporción y mejorando sus propiedades con respecto al aumento de la temperatura, cuando se efectuó la calcinación.

Para finalizar con el estudio de los adsorbentes estructurados se puede decir que la síntesis de los mismos permitió obtener desecantes con características que se encuentran dentro de lo estipulado a nivel industrial, por ejemplo para el caso de las zeolitas la capacidad de adsorción es aproximadamente de 220 mg de H<sub>2</sub>O/g (Corona, 2007), y en este Trabajo Especial de Grado se desarrollaron espumas adsorbentes por encima de 400 mg de H<sub>2</sub>O/g de adsorbente.

### IV. 3 ESTRUCTURAS METÁLICAS

Se elaboraron tiras a partir de la malla metálica de aluminio, las cuales fueron lavadas siguiendo el procedimiento descrito en la metodología y posteriormente fueron sometidas a un proceso electroquímico de anodizado con el fin de mejorar



sus características y permitir una mejor deposición del adsorbente. Este procedimiento se llevó a cabo a 40V durante 15 minutos (Vásquez, 2009).

Las tiras fueron pesadas antes y después de haber realizado el procedimiento de anodizado y se notó que parte del material se desprende en la solución electrolítica, y esto se debe básicamente a que los procesos de oxidación anódica son considerados como una combinación de formación y disolución de alúmina (Vásquez, 2009). A continuación, en la Tabla 7 se presenta el peso de las muestras antes y después de la oxidación.

**Tabla 7.** Porcentaje de la masa desprendida de las tiras de aluminio posterior al procedimiento electroquímico de anodizado.

Probeta	Masa antes del proceso de anodizado ( $m_a \pm 0,0001$ )(g)	Masa después del proceso de anodizado ( $m_p \pm 0,0001$ )(g)	Porcentaje de pérdida de masa (%)
1	0,4640	0,3758	2
2	0,3913	0,2935	3
3	0,5213	0,4379	2
4	0,3536	0,2935	2
5	0,5206	0,4217	2
6	0,3261	0,2739	2
7	0,4986	0,3490	3
8	0,4387	0,3071	3
9	0,3373	0,2361	3

Seguidamente de llevar a cabo el procedimiento de lavado y anodizado de las tiras de aluminio, se procedió a enrollarlas y atarlas dándoles un acabado en forma de cilindros, que posteriormente fueron inmersos dentro del “primer” elaborado a partir de Disperal® y calcinados a 800 °C para mejorar la superficie con el slurry adsorbente. Luego de la deposición del “primer”, se elaboraron los tres «slurries» compuestos del material sólido adsorbente de interés (zeolita X) a fin de observar la influencia del agente aglutinante, y se estudió su comportamiento reológico (González, 2005).

Las composiciones y algunas características iniciales de las tres dispersiones preparadas se presentan a continuación en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Características y composiciones de las dispersiones preparadas para la impregnación de los monolitos metálicos de aluminio.

Dispersión	Contenido (g)	Composición (%)	Observaciones
M1	Zeolita X=18 Almidón= 2 Agua= 46,5	Zeolita X = 27,06 Almidón = 3,01 Agua = 69,92	Al dejar de agitar se separa en 2 fases bien diferenciadas, una inferior de zeolita X-agua y una capa superior más pequeña de almidón y agua
M2	Zeolita X= 13,33 Alúmina= 6,66 Agua= 46,5	Zeolita X = 20,05 Alúmina = 10,02 Agua = 69,92	Esta dispersión al detener la agitación se separa en 2 fases.
M3	Zeolita X= 20 Agua= 46,5	Zeolita X= 30,07 Agua= 69,92	Se homogeniza fácilmente, al dejar de agitar se nota poca sedimentación de los sólidos.

Sabiendo que para realizar el recubrimiento o deposición de sólidos sobre la superficie de los cilindros de aluminio, es necesario contar con un slurry con características físicas necesariamente definidas en cuanto a estabilidad, es decir se requiere que los sólidos contenidos en la disolución preparada no sedimenten al momento de efectuar la impregnación de la pieza, así como también que la viscosidad no sea tan elevada que se produzca una deposición del material sólido de forma no uniforme, o por el contrario no se produzca un buen anclaje del adsorbente debido a que la viscosidad de la dispersión es muy baja. D.J. Liu y col,

en el 2003 obtuvieron «slurries» estables de  $\gamma$ -alúmina adecuados para efectuar pruebas de recubrimiento sobre sustratos metálicos en un rango de viscosidad comprendido entre (5-15) cP. Es importante destacar que en general el comportamiento de un fluido tipo “slurry” entra en una clasificación de fluido no-Newtoniano (Reed, 1998), en el cual no puede hablarse de un valor único de viscosidad, debido a que éste parámetro característico de los fluidos en dispersión, no permanece constante cuando se les aplica un esfuerzo para generar su fluencia, y la velocidad de corte no responde de manera lineal a mencionado esfuerzo.

Tomando esto último en consideración se realizó una prueba reológica a los «slurries» preparados empleando un reómetro BROOKFIELD DV-III ULTRA dispuesto por el Departamento de Cosmetología en la Facultad de Farmacia de la Universidad Central de Venezuela. Debido a que no se tenía ningún reporte acerca de un valor aproximado de la viscosidad a ciertos RPM para dispersiones de este tipo, se realizó un barrido de velocidades de giro de la aguja seleccionada, que en este caso fue de cono y platos tipo CP40, aguja que cuenta con una detección de viscosidades comprendidas entre 1,7 cP a 32 cP (BROOKFIELD, s.f). El barrido de velocidades es llevado a cabo con el fin de fijar la velocidad de la aguja según el porcentaje de paridad o torque, que arroja el software y el cual debe estar comprendido entre 0 y 100% cabe destacar que el porcentaje que se le asigna a una buena medición es aquel más cercano a 100%.

El barrido de viscosidades fue realizado de 5 a 250 RPM y se apreció que en las 3 dispersiones el mejor porcentaje de paridad se obtuvo para el caso cuando se ajustó la aguja a 250 RPM, donde mencionado porcentaje alcanzaba valores comprendidos entre 20 y 30%, lo cual se tomó como aceptable para continuar el estudio reológico bajo la fijación de la velocidad de giro de la aguja. Posteriormente al fijar la velocidad en 250 RPM se procedió a medir la viscosidad aparente de las dispersiones cada 24 horas hasta que se lograra ajustarla dentro del rango reportado en la bibliografía (5-15 cP) (González, 2005). Finalmente luego de 10 días de estudio se obtuvieron los siguientes resultados reportados en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Viscosidad de las dispersiones preparadas para la impregnación de los monolitos metálicos de aluminio.

Monolito	Viscosidad inicial ( $V_i \pm 0,001$ ) (cP)	Porcentaje de paridad (%)	Viscosidad final ( $V_i \pm 0,001$ ) (cP)	Porcentaje de paridad (%)
Zeolita-Alúmina	4,28	32,73	5,64	43,12
Zeolita- Agua	3,92	30,02	5,18	39,65
Zeolita-Almidón	3,38	25,89	10,18	77,82

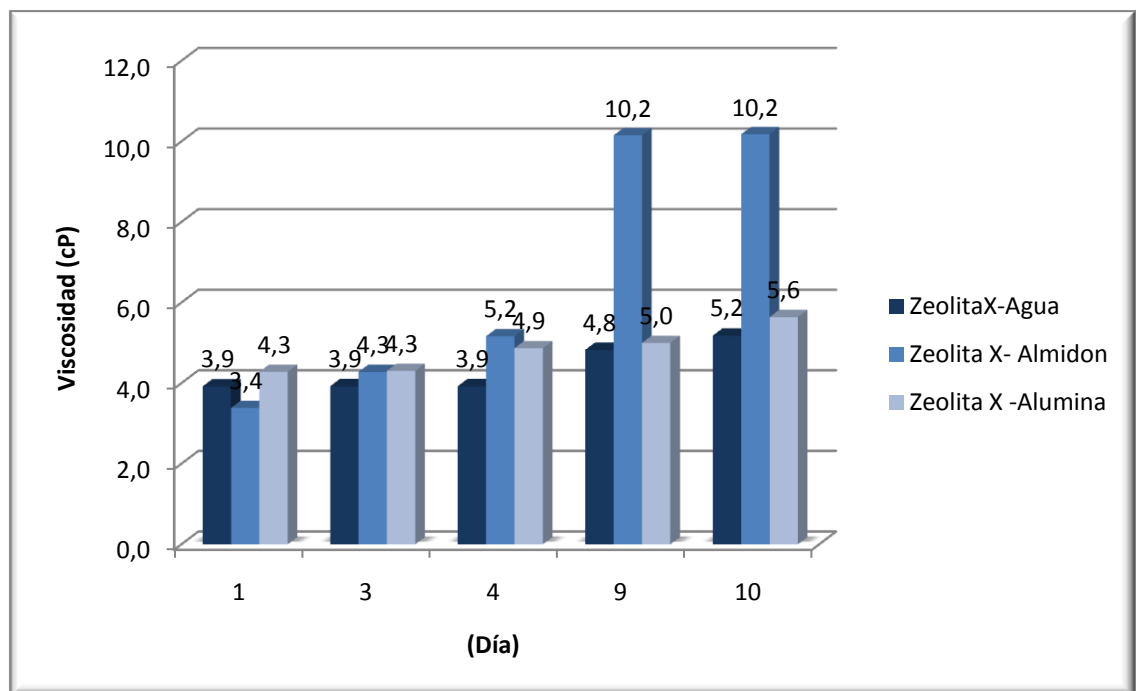
Se puede notar en la Tabla 9 tanto la viscosidad al comenzar la experiencia como la viscosidad luego de transcurridos 10 días con sus respectivos porcentajes de paridad. En el caso de la dispersión de Zeolita-Alúmina y Zeolita-Agua estas presentaron una evolución pequeña en cuanto al aumento de viscosidad con agitación, aunque de igual manera se logró ajustar dentro del intervalo requerido para efectuar la impregnación. Lo contrario ocurrió con el slurry preparado con zeolita y almidón el cual si tuvo un cambio representativo de viscosidad pasando de 3,38 cP a 10,18 cP, lo cual se debe a las propiedades de espesante y aglutinante que presenta el almidón de maíz.

Adicionalmente se puede visualizar que con el paso del tiempo los porcentajes de paridad aumentaron para todos los casos, lo cual corresponde con mediciones más confiables que se debían a la estabilidad que iban adquiriendo las dispersiones con la agitación implementada.

Es importante destacar que el comportamiento de un fluido tipo slurry apto para realizar pruebas de recubrimiento por lo general se ajusta al modelo Plástico de Bingham (D.J. Liu y col, 2003), en el caso de estas dispersiones preparadas con desecantes sólidos se obtuvo en los tres casos una buena aproximación a este modelo plástico, mayor al 90%.

Adicionalmente, es importante destacar el comportamiento de estas dispersiones frente a otro parámetro importante en la elaboración de estas estructuras, como es el tiempo. En la Figura 25 puede observarse que la viscosidad de las dispersiones de zeolita-agua y zeolita-alúmina presentaron un comportamiento bastante similar

con respecto al tiempo en el cual la muestra permanece en una sola fase o tiempo de estabilidad, es decir el incremento de la viscosidad fue lento para ambas dispersiones además que el valor final obtenido está bastante aproximado al límite inferior requerido. Ahora bien, en el caso de la dispersión compuesta de zeolita-almidón es fácil notar en la misma figura que la viscosidad para este lodo preparado se incrementa rápidamente y se logra ajustarla en el valor mínimo requerido en el día 4, sin embargo se dejó en agitación y se siguió monitoreando la viscosidad hasta el día 10 con el fin de verificar si este comportamiento se mantenía, efectivamente se evidencia que para el último día la viscosidad alcanzó un valor de 10,2 el cual aun se encuentra en el intervalo sugerido en la bibliografía (González, 2005) (5-15 cP).



**Figura 25.** Grafico de viscosidad versus tiempo de las dispersiones preparadas para el recubrimiento de la malla metálica de aluminio.

Con lo anterior expuesto se puede afirmar que el almidón de maíz es un buen agente aglutinante en la preparación de las dispersiones para el recubrimiento de las superficies metálicas de aluminio ya que, aporta una buena consistencia al

lodo y optimiza el tiempo de agitación de la dispersión. Lo contrario se obtiene con la utilización de alúmina como agente aglutinante, puesto que no se logra disminuir el tiempo de agitación lográndose una viscosidad adecuada, en lugar de eso esta dispersión presentó un comportamiento similar al slurry en el que solo se empleo zeolita, es por lo que se concluye que la utilización de alúmina no genera un aporte significativo en la preparación del slurry, para la posterior impregnación de las estructuras metálicas, en cuanto a viscosidad y tiempo de agitación se trata.

Posteriormente al obtener dispersiones con la viscosidad requerida se procedió a elaborar la impregnación de los monolitos elaborados con la malla metálica de aluminio, para lo cual se hizo uso de una bomba perfusora para garantizar que la inmersión se hiciera a una velocidad baja y controlada (3 mm/s) y por tanto se llevara una carga homogénea del material adsorbente sobre la superficie metálica. Seguidamente se lleva a cabo el secado y posterior calcinación a 800 °C de las estructuras para fijar el material desecante.

#### **Test de adherencia.**

Es importante realizar un test de adherencia a las estructuras metálicas con el fin de conocer cuál es la efectividad de la fijación de los sólidos sobre la superficie metálica o su resistencia al desprendimiento. Es por ello que los monolitos fueron sometidos, como se reporta en la metodología a ciertas condiciones severas de vibración en un ultrasonido durante 30 minutos.

Se pesaron las muestras antes y después de la experiencia y se calculó el porcentaje de pérdida, tales resultados se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Porcentaje de carga de sólidos sobre la superficie metálica y porcentaje de desprendimiento de material adsorbente posterior al test de adherencia.

Monolito	Porcentaje de carga de adsorbente (%)	Monolito impregnado ( $m_i \pm 0,0001$ )(g)	Monolito luego del test ( $m_f \pm 0,0001$ )(g)	Porcentaje de sólidos adheridos (%)
Zeolita-Almidón	94,17	0,7297	0,7085	94,01
Zeolita-Alúmina	74,17	0,5112	0,4278	61,69
Zeolita- Agua	64,58	0,5744	0,5339	82,03

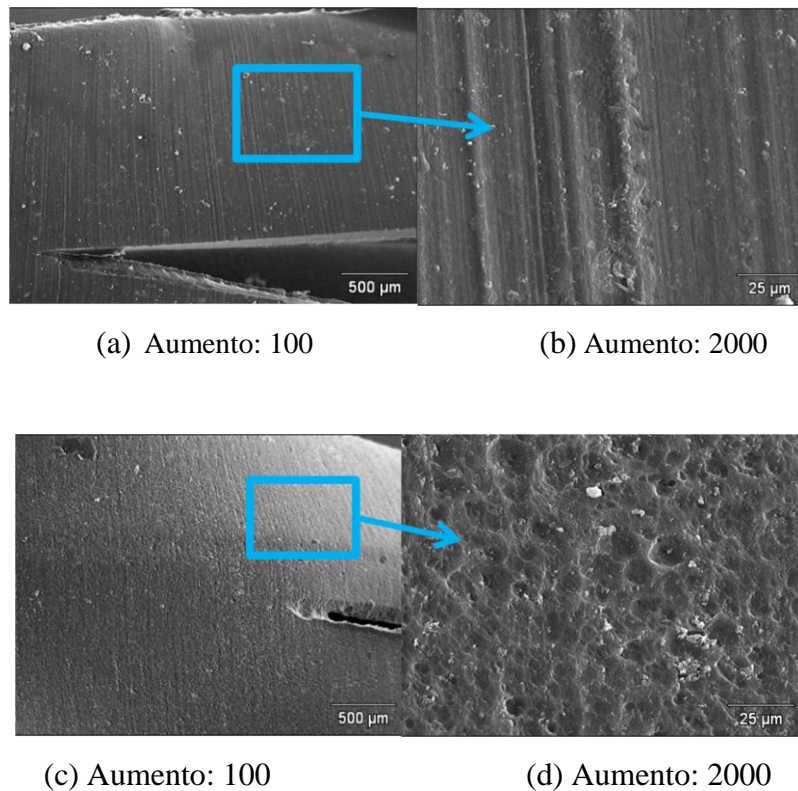
Como puede observarse en la Tabla 10, los monolitos metálicos tuvieron una carga de material adsorbente por encima del 60%, logrando un mayor porcentaje para la estructura recubierta con el slurry compuesto de zeolita y almidón que casi duplica su peso inicial. En cuanto al porcentaje de adherencia de sólidos adsorbentes luego de someter las piezas a un procedimiento severo de vibraciones, se obtiene que para la estructura recubierta con el slurry de zeolita-alúmina se alcanza el valor mayor de 38%, seguida de la estructura con recubrimiento solido de zeolita con un 18% y finalmente el monolito que obtuvo un menor desprendimiento del material desecante fue aquel impregnado con la dispersión compuesta de zeolita-almidón, con un porcentaje de 6%.

Por tanto, puede afirmarse que la estructura que mejor comportamiento presentó en cuanto a carga y menor desprendimiento de sólidos fue aquella recubierta con la dispersión compuesta de Zeolita y almidón, además esta dispersión se ajustó en menor tiempo a la viscosidad requerida.

### **Microscopia electrónica de barrido**

Se realiza la caracterización de las estructuras preparadas empleando el método de microscopía electrónica de barrido Scanning Electron Microscope Hitachi S-2400, equipo disponible en la Escuela de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela.

En principio se procesaron dos fragmentos de la malla de aluminio, uno sin ningún tratamiento previo y otro posterior al procedimiento electroquímico de anodizado que se presentan en la Figura 25.



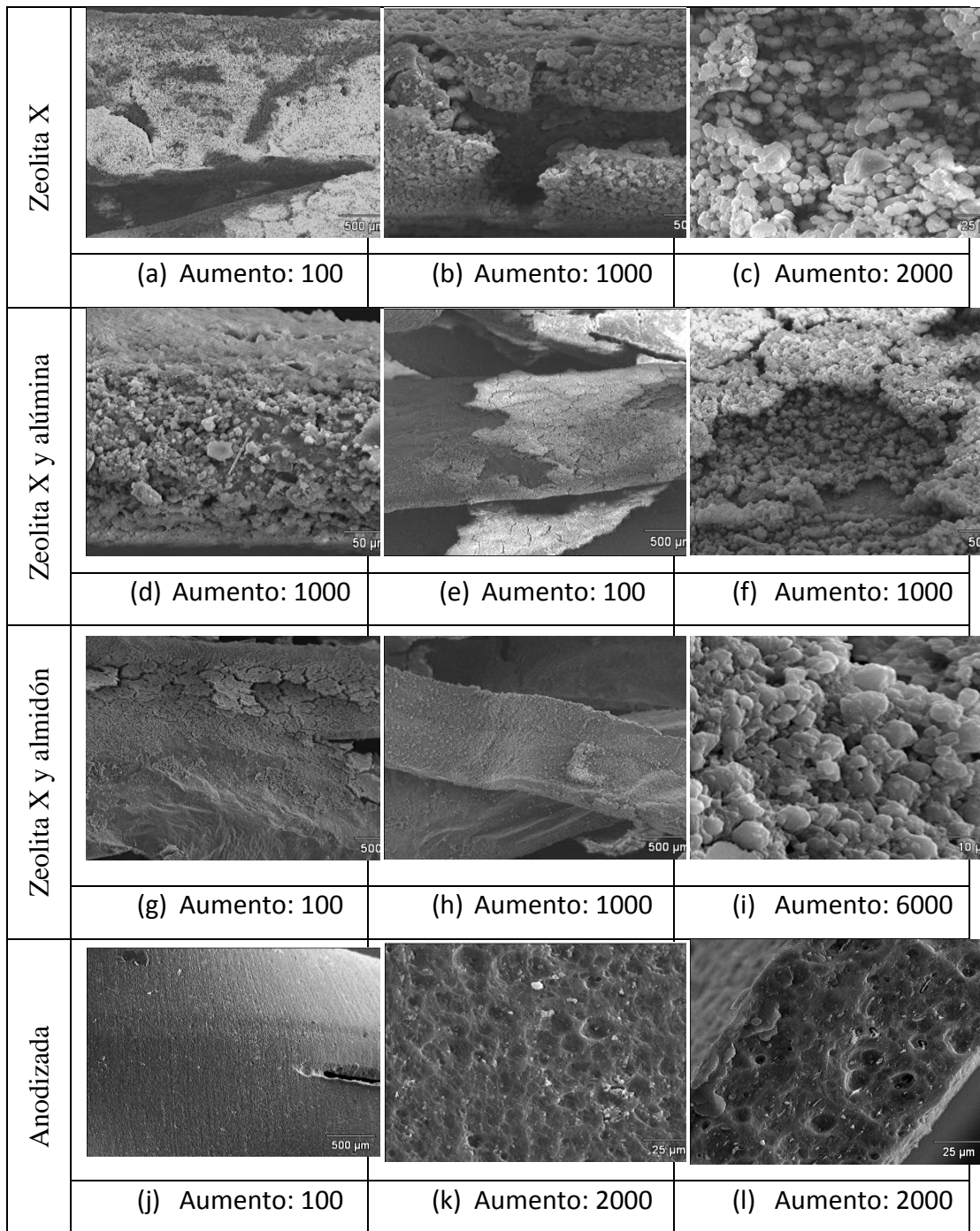
**Figura 26.** (a) y (b) superficie de la malla de aluminio sin tratamiento. (c) y (d) Superficie de la malla de aluminio posterior al procedimiento de anodizado.

Puede notarse que en las Figuras 26-(a) y 26-(b) la presencia de una superficie lisa propia de este metal, líneas verticales que corresponden con el corte o manufactura industrial. En el caso de las Figuras 26-(c) y 26-(d) se visualizan una especie de poros producto del ataque electroquímico al cual fue sometido el material, aunque no se detecta homogeneidad en la distribución de los poros obtenidos, indiscutiblemente se creó una capa superficial mucho más rugosa, en comparación con la misma superficie sin tratamiento. La capa que se formó en la superficie, se esperaba que correspondiera en su totalidad en la formación de alúmina producto del procedimiento electroquímico en el cual el oxígeno migrado a la superficie y ocasionaría la oxidación, sin embargo al hacer análisis químico



por EDX se encontró que la cantidad de oxígeno es apenas apreciable. Este resultado pudiera ser atribuido por ejemplo al funcionamiento de la fuente de poder, el cual es un equipo bastante antiguo y que se usa en general muy poco. Se cree que lo que ocasionó la porosidad que se aprecia en la superficie es por el ataque del ácido, más no por el paso de corriente a través del sistema y por lo tanto no hubo una formación apreciable de la capa de alúmina.

Seguidamente se presentan las imágenes de microscopia electrónica de barrido para cada uno de los monolitos de aluminio impregnado. Primeramente se tienen las estructuras recubiertas con una dispersión a base de zeolita X (M3), en las micrografías (Figura 27-(a), (b) y (c)) puede notarse que efectivamente si hay un recubrimiento de una capa sólida, sin embargo esta capa no se puede decir que sea uniforme puesto que a través de la superficie se evidencia desnivel y pequeños espacios vacíos. Al hacer un acercamiento mayor a la muestra analizada pudo notarse la distribución de los cristales de la zeolita empleada, en general tienen una forma de cubos redondeados característicos de la zeolita faujasita tipo X empleada.



**Figura 27.** Superficie de la malla de aluminio recubierto con: (a), (b) y (c) zeolita faujasita tipo X. (d), (e) y (f) zeolita X y alúmina. (g), (h) e (i) zeolita X y almidón. (j), (k) y (l) Superficie de malla de aluminio anodizada.

Ahora bien, en el caso de las estructuras recubiertas con la dispersión a base de contenido desecante zeolita X y Alúmina (M2) (Figura 27 (e) y (f)), se pueden observar varias capas de sólidos depositadas sobre la superficie de la malla de

aluminio, que pudieran ser producto de las múltiples impregnaciones hechas con la dispersión. Así como también, se evidencian pequeños espacios donde los sólidos no se adhirieron a la superficie de la malla.

En el caso de la estructura recubierta con la dispersión compuesta por zeolita faujasita tipo X y almidón de maíz (M1) (Figura 27-(h)) se observa que la capa dispuesta sobre la superficie de la malla de aluminio es sumamente homogénea en comparación con los otros dos tipos de estructuras, se nota que la capa es un poco agrietada, pero sin embargo se evidencia un buen recubrimiento.

En líneas generales en las micrografías presentadas se evidencia que los tres tipos de estructuras presentaron un recubrimiento importante de su superficie, sobretodo la estructura recubierta con la dispersión de zeolita X almidón, de esta forma se garantiza que puede llevarse a cabo un procedimiento de adsorción para evaluar la capacidad que desarrollan las capas de desecante.

Adicionalmente se puede hacer una comparación de superficies en cuanto a la malla anodizada (Figura 27-(j), (k) y (l)) y la malla recubierta con las dispersiones a base de adsorbentes. Se puede notar que cuando esta anodizada pueden distinguirse poros, mientras que cuando hay recubrimiento pues estos poros desaparecen por la deposición de material sólido dentro de los mismos.

### **Capacidad de adsorción de las estructuras metálicas**

Como ya se ha mencionado anteriormente es importante evidenciar la capacidad de adsorción de agua que presentan las estructuras sintetizadas con el fin de verificar que realmente el empleo de las mismas es ventajosa para procesos de deshidratación de gas. Es por ello que se realiza para los adsorbentes metálicos la misma operación que el caso de las espumas cerámicas, empleando un sistema de adsorción estático compuesto por un desecador (véase metodología). En la Tabla 11 se evidencian algunos resultados obtenidos de la capacidad de adsorción que presentaron las estructuras adsorbentes soportadas en aluminio:

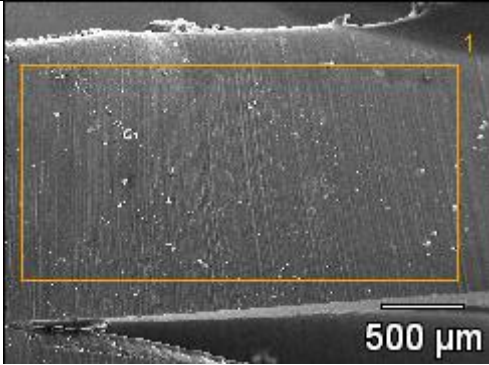
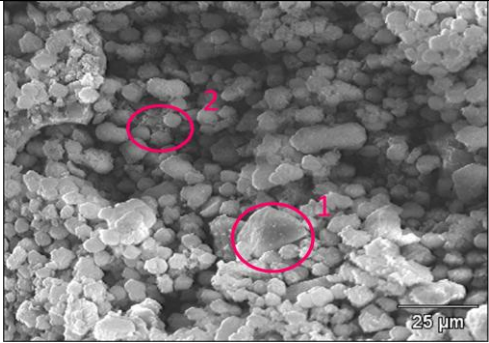
**Tabla 11.** Capacidad de adsorción de los monolitos metálicos recubiertos con diferentes dispersiones compuestas de material adsorbente.

Nº	Slurry	Muestra deshidratada (g)	Muestra hidratada (g)	Capacidad de adsorción (mg H <sub>2</sub> O/g adsorbente)
1	ZeoX-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3428	0,3684	239,93
2	ZeoX	0,7758	0,8255	147,08
3	ZeoX-Almidón	0,4222	0,4755	359,41

En líneas generales la capacidad de adsorción que presenta la estructura recubierta con slurry de Zeolita X- Almidón retiene una mayor cantidad de agua en comparación con los otros dos tipos de estructuras. Por ejemplo en el caso del monolito recubierto solo zeolita se obtiene una muy baja capacidad de adsorción lo cual no concuerda con lo esperado puesto que este sólido dispuesto en la superficie del soporte de aluminio en su forma comercial presentó una retención de aproximadamente 429,67 mg de agua/g de zeolita, y se atribuye este comportamiento atípico pudiera ser por causa de algún tipo de contaminación de la muestra.

En la Tabla 12 se puede observar las imágenes y los porcentajes en peso reportados por el EDX realizando la técnica de microscopía electrónica de barrido.

**Tabla 12.** Comparación de los análisis químicos de las estructuras de aluminio

Muestra	Imagen	Porcentaje en peso de Si y Al por EDX (%)
Malla metálica sin anodizar		Al = 100 Si = 0
Malla metálica anodizada y recubierta con zeolita X		Punto 1: Si = 6,67 Al = 92,81  Punto 2: Si = 63,38 Al = 24,27

En la Tabla 12 se pueden comparar las imágenes y el análisis químico de la estructura anodizada y recubierta con solo zeolita. La morfología de los cristales observados en la estructura recubierta presenta diferentes características, unos son aglomerados de mayor tamaño de partícula y con mayor cantidad de ángulos, al hacer el análisis químico sobre este señalado en la imagen como punto 1 se puede observar que prácticamente está compuesto de aluminio en un 92% en peso mientras que en el aglomerado de menor tamaño (punto 2) el porcentaje de aluminio es de 24% y 63% de silicio lo cual da una relación de Si/Al de 1,7, lo que hace pensar que esta morfología corresponde a la zeolita X.

Este resultado puede ser atribuido a una posible migración del aluminio de la estructura hacia la superficie del material soportado, debido a la temperatura de calcinación (800 °C), la migración de aluminio a la superficie ha sido reportado

por otros autores (González, 2005). Este fenómeno se observó en mayor proporción en la estructura recubierta solo con zeolita X. esta migración podría explicar la baja capacidad de adsorción que presentó esta estructura.

#### **IV. 4 CAÍDA DE PRESIÓN DE LOS ESTRUCTURADOS ADSORBENTES**

Como se ha comentado con anterioridad, una de las ventajas más representativas de la utilización de estructurados como material industrial, bien sea usado como catalizador o como adsorbente es que los mismos exhiben una caída de presión menor en comparación con sólidos en su forma comercial. Es por tal motivo que para la evaluación de los estructurados sintetizados en el presente Trabajo Especial de Grado se puso a punto un sistema bastante sencillo realizado en el Laboratorio de Refinación y Petróleo de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Para determinar la caída de carga, dicho sistema consistió en el empleo de un manómetro, dos tubos de vidrio con dos orificios cada uno y algunos conductos de goma para el transporte del aire suministrado por una línea de proceso del laboratorio (véase metodología). En la Tabla 13 se encuentran los resultados obtenidos para la experimentación descrita, donde la menor caída de presión se registra para las estructuras metálicas sintetizadas, esto podría deberse a que existe una mejor distribución de las cavidades del material, lo cual permite el paso del aire más libremente que en comparación con las estructuras cerámicas de alúmina y de zeolita alúmina, en las cuales se evidencia una caída de presión igual para ambas y levemente mayor que para el caso de la estructura soportada en metal analizada.

**Tabla 13.** Caída de presión de las estructuras sintetizadas usando aire como fluido de proceso.

Estructura	Flujo de Aire (m/s)	Diferencia de presión (cm H <sub>2</sub> O/g adsorbente)	Diferencia de presión (psi/g adsorbente)
Cerámica de alúmina	0,27	1,2	0,02
Cerámica de alúmina Zeolita X		1,2	0,02
Metálica Zeolita X-Almidón		1,0	0,01
Zeolita X comercial		3,2	0,05

Estudios realizados (Martínez, 2008) muestran que las pérdidas de carga producidas por el paso de los gases a través de las estructuras monolíticas son menores, en comparación con las estructuras granulares por ejemplo para una estructura monolítica de alúmina de 7,4 cm de largo por 3,93 cm de diámetro, se obtuvo una caída de presión de 2 cm de H<sub>2</sub>O/g de catalizador, a una velocidad lineal de aire igual a 0,4 m/s y haciendo una comparación con respecto a los sólidos granulares presentan según la bibliografía caídas de presión hasta de 20.000 cm de H<sub>2</sub>O/g de catalizador. Este comportamiento concuerda con lo sucedido en el laboratorio para las muestras adsorbentes sintetizadas, pues los valores de diferencia de presión para todas las estructuras son evidentemente menores (Tabla 13) que para la presentación de zeolita X comercial en forma de pequeñas esferas.

A continuación se presenta la Tabla 14 en la cual se encuentran los parámetros de resistencia mecánica, capacidad de adsorción y caída de presión de los adsorbentes que reportaron los mejores resultados.



**Tabla 14.** Comparación de los mejores adsorbentes seleccionados.

Adsorbente estructurado	Resistencia mecánica (MPa)	Capacidad de adsorción (mg H <sub>2</sub> O/g)	Caída de presión (psi)
Cerámica: alúmina-zeolita X (relación 1:2)	0,50	449	0,02
Metálica: Zeolita X- almidón	-	359	0,01



## CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones obtenidas del desarrollo del presente Trabajo Especial de Grado:

### **Zeolita comercial**

- La caracterización de la zeolita empleada para la síntesis de estructurados por el método de DRX, permitió verificar la identidad de la muestra como zeolita faujasita tipo X, empleando la comparación de los picos con un difractograma patrón y utilizando ecuaciones empíricas que arrojan la relación Si/Al como 1,1, valor que se encuentra dentro del rango estipulado en la bibliografía.

### **Estructuras adsorbentes cerámicas**

- El lodo A6 cumplió con las condiciones necesarias para llevar a cabo la síntesis de la espuma cerámica, este lodo correspondió con una proporción de sólidos adsorbentes de 48,78 %, de un agente aglomerante como la fructosa 9,76 %, de ácido acético de 2,44 % y balance en agua.
- Se genera una transformación de la gamma-alúmina de partida a delta-alúmina, debido a la temperatura de 990 °C empleada para la calcinación de la espuma, dicha transformación contribuye con el aumento de la resistencia mecánica y a la vez a la disminución del área específica.
- Se obtiene una capacidad de adsorción de 449 mg H<sub>2</sub>O/g adsorbente, para la espuma cerámica con relación zeolita X- alúmina 2:1, capacidad mayor a la que aporta la misma zeolita en su presentación comercial, la cual es de 430 mg H<sub>2</sub>O/g adsorbente.

### **Estructuras adsorbentes metálicas**

- La dispersión que mejor se adaptó en menor tiempo a la condición de viscosidad requerida entre 5 y 15 cP, necesaria para llevar a cabo la impregnación del soporte metálico de aluminio fue la M1, compuesta de 27% de Zeolita faujasita tipo X y 3% de almidón de maíz.
- Se obtuvo un recubrimiento más uniforme de la superficie de la malla de aluminio empleando la dispersión M1 compuesta de Zeolita X y almidón como agente aglutinante, evidenciado con el análisis de microscopia electrónica de barrido.

### **Comparación**

- Se evidencia una menor caída de presión del sistema para el caso de los estructurados, en comparación con la presentación sólida comercial de la zeolita faujasita tipo X.
- En función de los parámetros: caída de presión, resistencia mecánica y capacidad de adsorción se seleccionó la estructura cerámica sintetizada a partir de la esponja de color verde, impregnada con el slurry de Alúmina-zeolita en proporción 1:2 y calcinada a 990 °C. y en cuanto al adsorbente metálico se seleccionó el impregnado con slurry de zeolita X-almidón y calcinado a 800 °C.

## RECOMENDACIONES

A continuación se presentan algunas recomendaciones para una posible continuación del tema fundamentado en este Trabajo Especial de Grado:

- Realizar la medición de la resistencia mecánica con un dispositivo más preciso que arroje resultados de compresión de las muestras y realizar una comparación con el método empleando las pesas de una balanza digital.
- Emplear un barrido de temperaturas de calcinación de las estructuras metálicas recubiertas con material sólido tipo zeolita X, de forma tal de notar el comportamiento de las proporciones Si/Al que se presenten.
- Utilizar un sistema dinámico como las isotermas de adsorción y desorción de agua para determinar la capacidad de los sólidos estructurados metálicos y cerámicos sintetizados.
- Evaluar estructuras cerámicas solo de alúmina calcinadas a una mayor temperatura que la usada en este T.E.G y posteriormente evaluar la capacidad de adsorción de esta estructura recubierta con capas de zeolita X.
- Usar zeolita A y zeolita faujasita tipo Y para la elaboración de los estructurados metálicos y cerámicos, y realizar la comparación pertinente con los resultados obtenidos empleando zeolita faujasita tipo X.
- Realizar calentamiento de la dispersión compuesta de Alúmina y almidón con el fin de evaluar la reducción del tiempo de agitación del slurry.

**BIBLIOGRAFÍA**

BOTTO, P. e IGLESIAS, R. (2004). Estudio de la eliminación de compuestos orgánicos volátiles utilizando catalizadores estructurados de aluminio. Tesis especial de grado. Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

BP. (2006). Statistical Review of World Energy. Consultado el 18 de mayo de 2010. Producción de energía por fuente: [http://www.bp.com/liveassets/bp\\_internet/russia/bp\\_russia\\_english/STAGING/local\\_assets/downloads\\_pdfs/s/Stat\\_Rev\\_2006\\_eng.pdf](http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/russia/bp_russia_english/STAGING/local_assets/downloads_pdfs/s/Stat_Rev_2006_eng.pdf)

BROOKFIELD, DV-III ULTRA (s.f) , Programmable Rheometer. Operating Instructions. Manual No. M/98-211-B0104.

BURGOS, N. y MONTES, M. (2001). Dispositivos catalíticos sobre monolitos metálicos. Grupo de Ingeniería Química, Facultad de Química de San Sebastián, Universidad del País Vasco. España.

CORONA, L., HERNÁNDEZ, M., CAMPOS REALES, E. (2007) Síntesis, área externa y evaluación de la microporosidad en zeolita tipo A (LTA) intercambiada con sales químicas inorgánicas. XII Simposio en Física de Materiales. México.

D.J. LIU y col, (2003). US Pat. 6540843.

ENAGAS. (s.f). Ente nacional de gas MENPET-Venezuela. Consultado el 03 de marzo de 2010. Gas natural: <http://www.enagas.gob.ve/index.php>.

GARCÍA, A. (2005). Reformación combinada de Metano sobre catalizadores Perovskíticos microestructurados. UCV: Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.

GIANNETTO, G. (2000). Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones. Caracas: EdIT Ediciones Innovación Tecnológica. 246 p.

- GONZÁLEZ, Orlando. (2005). Síntesis y caracterización de catalizadores de oxidación en forma de polvos y estructurados a base de Co-Ni soportados sobre una sílice mesoporosa. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias UCV. Caracas.
- GRIMAN et al, (2009). Montaje y puesta a punto de una microbalanza Cahn 1000 para medición de superficie específica de sólidos microporosos. Tesis especial de grado, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- HERNÁNDEZ, José Miguel. (1994). Adsorción de gases en zeolita. Tesis magistral. Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa.
- IZA, (2011). Asociación Internacional de Zeolitas. Consultado el 13 de mayo de 2011. Base de datos de estructuras: <http://www.iza-online.org/>.
- J.S. REED (1998). Principles of ceramic processing. 2da edición. John Wiley & Sons. Inc., New York.
- KOHL, A y NIELSEN, R (1997). Gas Purification. Houston. Gulf Publishing Company.
- LINCHE, D. y VERGARA, M. (2005). Preparación de catalizadores estructurados de aluminio con paladio impregnados con slurry de gamma-alúmina soportados en aluminio, para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles. Tesis especial de grado. Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- MARTÍNEZ, O. (2008). Eliminación de compuestos orgánicos volátiles mediante el uso de catalizadores estructurados soportados sobre esponja de alúmina. Trabajo especial de grado, Facultad de Ingeniería, UCV, Caracas.
- NATHAN Crooks. (2009). Business News Americas (USA). Consultado el 04 de marzo de 2010. Natural gas output reaches 178Mm<sup>3</sup>/d, exports targeted for 2014: [http://member.bnamericas.com/news/oilandgas/Natural\\_gas\\_output\\_reaches\\_178M\\_m3\\_d\\_exports\\_targeted\\_for\\_2014](http://member.bnamericas.com/news/oilandgas/Natural_gas_output_reaches_178M_m3_d_exports_targeted_for_2014).
- OLEJNIK, Ricardo. (2010). Estudio del reformado autotérmico de metano, empleando catalizadores estructurados Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la producción de gas de síntesis. Trabajo especial de grado. Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

- ROSQUIL, F. (1988). The Economy of Zeolites, Inf. Serv. LTD.
- SANZ, O. (2009). Aluminium anodisation for Au-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al monoliths preparation. Facultad de ciencias químicas, San Sebastián, España.
- SKOOG, D., HOLLER, J. y NIEMAN, T. (2001). Principios de análisis instrumental. 5ta edición. España, Madrid: McGRAW-HIL. 1028p.
- TREYBAL, Robert. (1996). Operaciones de transferencia de masa, 2da ed. México: McGRAW-HILL. 853p.
- VALENTINI, M y col. (2001). Catal. Today, 69. 307-314.
- VÁSQUEZ, Y (2009). Evaluación de catalizadores estructurados de aluminio impregnados con paladio para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles. Trabajo de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- YUAN, Zhang, (2008). Macroporous alumina monolith prepared by filing polymer foams with alumina hydrosols. Laboratory of Applied Catalysis Science and Engineering. Tianjin University, China.

## APÉNDICES

**Apéndice A. Angulo 2θ e intensidades de la muestra zeolita X caracterizada.**

A continuación se presentan las intensidades y Ángulo 2θ, parámetros de difracción de rayos X, tanto para la muestra caracterizada como los de la muestra patrón simulada.

**Tabla.** Angulo de difracción e intensidad para la muestra analizada y para la muestra patrón simulada.

Muestra analizada		Zeolita X patrón	
Angulo 2θ	Intensidad	Angulo 2θ	Intensidad
10	335	9,96	12,75
11,7	310	11,68	7,97
15,4	712	15,38	11,1
20,1	519	20,00	2,42
23,3	1517	23,22	7,7
26,6	1508	26,55	1,96
30,9	1644	30,83	4,5
33,5	594	33,46	2,75

**Apéndice B. Cálculo de parámetro de celda y relación Silicio-Aluminio para la muestra de zeolita X analizada (Giannetto, 2000).**

Para realizar este cálculo se debe haber seleccionado como mínimo cinco ángulos de difracción en los cuales se encuentren las intensidades predominantes de la muestra, es decir, los picos característicos. Seguidamente se lleva a cabo una transformación de los ángulos de reflexión a valores de distancia interreticular  $d_{hkl}$  empleando la siguiente ecuación:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (01)$$

Donde:

$d_{hkl}$  = distancia entre los planos de reflexión presentando los índices de Miller hkl

$\lambda$  = longitud de onda de la radiación de rayos X (para Cu 1,5460)

Se calcula el parámetro de malla  $a_o$  de la zeolita utilizando:

$$a_o = [(d_{hkl})^2(h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2} \quad (02)$$

Donde:

h, k y l representan los índices de Miller que se encuentran en el reporte de la muestra patrón.

Se calcula el número de átomos de aluminio  $N_{al}$ , por celda unitaria, existen varias ecuaciones empíricas para realizar el cálculo entre las cuales se encuentran la ecuación de Sohn y col:

$$N_{al} = 107,1(a_o - 24,238) \quad (03)$$

Ecuacion de Fichner y col:

$$N_{al} = 112,4(a_o - 24,233) \quad (04)$$

Ecuacion de Breack y Flanugen:

$$N_{al} = 115,2(a_o - 24,191) \quad (05)$$

Ecuacion de Gao y Tang:

$$N_{al} = 105,5(a_o - 24,117) \quad (06)$$

Ecuacion de Kerr:

$$N_{al} = 112,1(a_o - 24,222) \quad (07)$$



Sabiendo que el numero de tetraedros es de 192

$$N_{Si} = 192 - N_{Al} \quad (08)$$

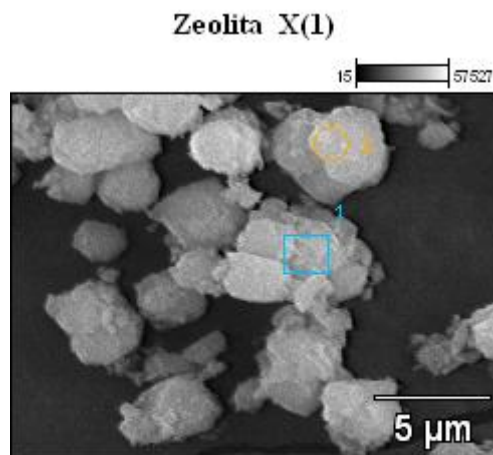
Donde:

$N_{Si}$  = Número de silicio

Entonces, la relación Si/Al se calcula de la siguiente manera

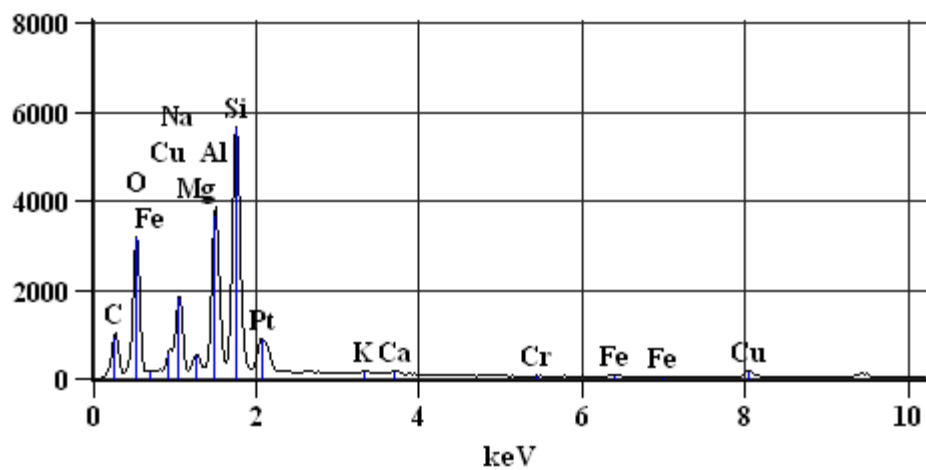
$$Si: Al = \frac{N_{Si}}{N_{Al}} \quad (09)$$

Apéndice C. Microscopia electrónica de barrido para la muestra analizada de zeolita X.



Full scale counts: 5652

Zeolita X(1)\_pt1



<i>Element Line</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atom %</i>
<i>Na K</i>	17.55	21.41
<i>Mg K</i>	2.37	2.74
<i>Al K</i>	25.37	26.36
<i>Si K</i>	44.85	44.78
<i>Ca K</i>	1.12	0.78
<i>Fe K</i>	1.25	0.63
<i>Cu K</i>	7.48	3.30
<i>Total</i>	100.00	100.00

**Apéndice D. Porcentaje de pérdida de masa luego del anodizado de las tiras de aluminio.**

Para el cálculo del porcentaje de masa desprendido ( $\%m_{perdida}$ ) por el procedimiento electroquímico de anodizado se deben poseer las diferencias de masas antes y después del ataque químico, aplicando:

$$\%m_{perdida} = \frac{m_f - m_i}{m_i} * 100 \quad (10)$$

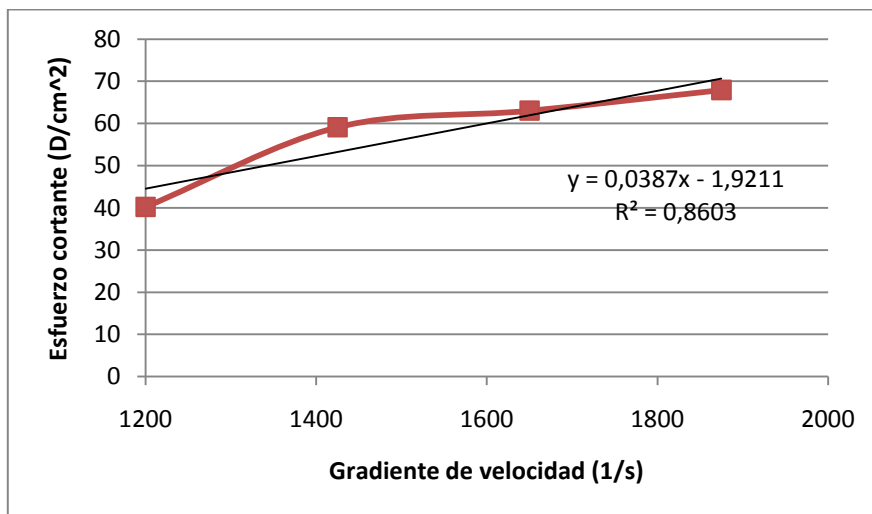
Donde:

$m_i$ : masa de la tira de aluminio antes del anodizado (g).

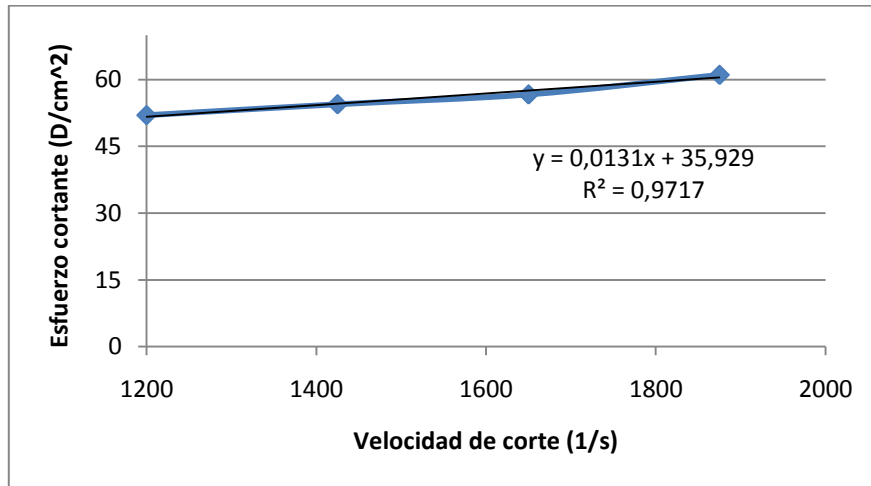
$m_f$  : masa de la tira de aluminio luego del anodizado (g).

**Apéndice E. Barrido de velocidades versus viscosidades para las dispersión zeolita- almidón, que recubre los monolitos metálicos.**

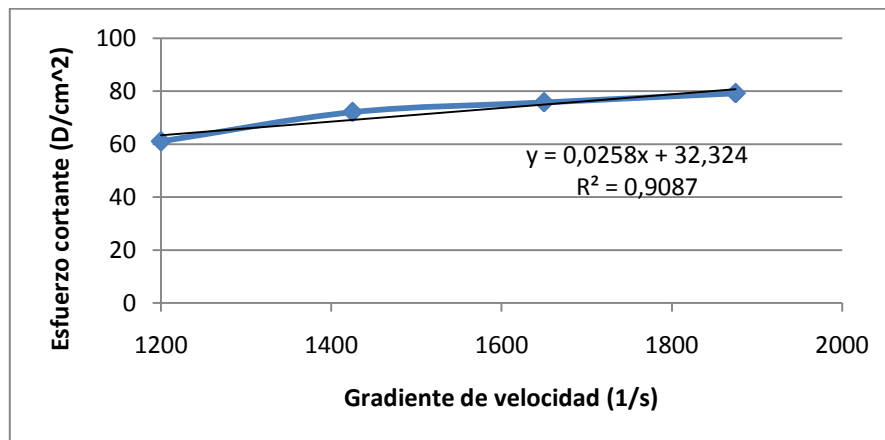
**Slurry de Zeolita agua**



**Slurry de Zeolita-Almidón**



**Slurry de Zeolita-Alúmina**



**Apéndice F. Porcentaje de sólidos desprendidos posterior al test de adherencia sobre los monolitos metálicos recubiertos de material adsorbente.**

El cálculo del porcentaje del material desprendido ( $\%m_{desprendida}$ ) de los monolitos metálicos después de los diferentes recubrimientos llevados a cabo y test de adherencia respectivo, se representa según la siguiente ecuación:

$$\%m_{desprendida} = \frac{m_0 - m_t}{m_0} * 100 \quad (11)$$

Donde:

$m_0$ : masa del monolito antes del test de adherencia realizado (g).

$m_t$ : masa del monolito después del test de adherencia realizado (g).

### Apéndice G. Capacidad de adsorción.

La ecuación que representa la capacidad de adsorción ( $Ca$ ) que poseen los estructurados, así como también la zeolita X, según el procedimiento empleado en este trabajo de investigación, se presenta a continuación:

$$Ca = \frac{m_{agua} * 1000}{m_d} \quad (12)$$

Donde:

$m_{agua}$ : Masa de agua adsorbida por el material desecante (mg).

$m_d$ : Masa de adsorbente (g).

### Apéndice H. Resistencia mecánica de las estructuras cerámicas.

El cálculo para determinar la resistencia mecánica que poseen las estructuras cerámicas se realiza partiendo de la masa soportada por el monolito cerámico justo en el momento que se efectúa su fractura ( $m_c$ ), se emplea la siguiente ecuación:

$$Rm = \frac{m_c * g}{A * 10^5} \quad (13)$$

$Rm$ : Resistencia mecánica de las espumas cerámicas (MPa)

$g$ : gravedad ( $9,8 \text{ m/s}^2$ )

$A$ : área de contacto entre la pesa y la estructura ( $\text{m}^2$ )