

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ADAPTACIÓN MORFOLÓGICA DE TAMICES
MOLECULARES PARA LA DESHIDRATACIÓN DE GAS
NATURAL**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por las Brs. Falancia M. Katherin A.
Manfredi A. Reina C.
Para optar al título
de Ingeniera Química

Caracas, 2013

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ADAPTACIÓN MORFOLÓGICA DE TAMICES MOLECULARES PARA LA DESHIDRATACIÓN DE GAS NATURAL

TUTORES ACADÉMICOS: Profa. Adriana García.

Prof. Luis García.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por las Brs. Falancia M. Katherin A.
Manfredi A. Reina C.
Para optar al título
de Ingeniera Química

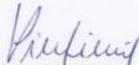
Caracas, 2013

Caracas, noviembre de 2013

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por las Bachilleres Katherin A. Falancia M. y Reina C. Manfredi A., titulado:

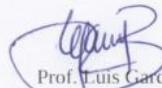
“Adaptación Morfológica de Tamices Moleculares para la Deshidratación de Gas Natural”

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


Profa. Virginia Sazo
Jurado


Profa. Omar Camacaro
Jurado


Profa. Adriana Garcia
Tutora Académica


Prof. Luis Garcia
Tutor Académico



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



ACTA
MENCIÓN HONORÍFICA

Los abajo firmantes, Miembros del Jurado Examinador del Trabajo Especial de Grado presentado por las bachilleras Katherin A. Falancia M. Cédula de Identidad N° 20.051.868 y Reina C. Manfredi A. Cédula de Identidad N° 18.405.272 cuyo título es **“ADAPTACIÓN MORFOLÓGICA DE TAMICES MOLECULARES PARA LA DESHIDRATACIÓN DE GAS NATURAL”**, a fines de cumplir con el requisito legal para optar al título de Ingeniera Química, queremos dejar constancia del elevado nivel del trabajo, en cuanto a su presentación oral y escrita, y a una profunda discusión de los resultados, lo cual ameritó que se le asignara la máxima nota obtenible de **Veinte (20)** puntos. Adicionalmente, hemos decidido proponer Mención Honorífica para el presente Trabajo Especial de Grado, como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado, pues consideramos que representa un aporte importante al conocimiento en el desarrollo y adaptación morfológica de zeolitas en estructuras cerámicas y metálicas con baja caída de presión, elevada resistencia mecánica y una gran capacidad de adsorción para la separación de agua del gas natural. Tanto la morfología desarrollada para los tamices moleculares, como sus características texturales hacen a las estructuras desarrolladas potencialmente escalables para su aplicación en la cadena de valor del gas natural.

En fe de lo cual se levanta la presente acta, a los ocho días del mes de noviembre de dos mil trece.

Profesora Virginia Sazo

Profesora Omaira Camacaro

Profesor Luis García
Tutor Académico

DEDICATORIA

A Dios, por regalarme la posibilidad de culminar mi carrera universitaria.

A mis padres, por apoyarme en todo momento, por brindarme su amor incondicional. Saber que los tengo a ustedes hace que mis logros sean más satisfactorios.

A mis hermanas, porque siempre están cuando las necesito.

A mi prometido, porque me regalas tu amor incondicional y me haces sentir que mis esfuerzos valen la pena.

A mis suegros, porque se han convertido en mis segundos padres.

A mi familia entera, porque son la mejor familia que se puede tener.

A mis amigas, por brindarme su apoyo y amistad.

Katherin Falancia.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por darme la oportunidad de culminar mi carrera universitaria exitosamente, por siempre estar presente e iluminarme cuando las cosas se pusieron difíciles. Estoy convencida que gracias a Ti he podido alcanzar muchas metas en mi vida, me guías siempre hacia el camino correcto y me das fuerzas para seguir adelante. Haz colocado en mi vida personas que me llenan de amor y que me apoyan en todo momento, y por eso quiero agradecerte especialmente.

A mis padres, porque siempre estuvieron allí dándome ánimos y apoyándome en todo momento, sin ustedes nada de esto hubiese sido posible. Papá te agradezco especialmente por luchar siempre para darnos lo mejor en todo sentido, por enseñarme que quien persevera alcanza y que siempre luchar por lo que queremos es la mejor opción. Mamá, a ti te agradezco tantas cosas que no me alcanzan estas páginas. Eres mi apoyo incondicional y mi ejemplo a seguir. Ver cómo te llenas de orgullo con mis éxitos fue mi motor para seguir adelante.

A mis hermanas, Kimberly y Karina, porque me hacen sentir que mis esfuerzos son valiosos, por apoyarme siempre y darme ánimos en los momentos difíciles. En mi rol de hermana mayor quiero que tomen mis logros como un ejemplo y mis errores como enseñanzas.

A mi prometido, porque eres mi apoyo, me entiendes y sabes hacerme reír cuando más lo necesito. Te doy millones de gracias por estar siempre presente en mis mejores momentos, por acompañarme en mis logros y darme ánimos en mis derrotas. Gracias por hacerme sentir que estás orgulloso de mi y que cada esfuerzo que hago, por muy pequeño que sea, es importante para ti.

A mis suegros, porque me hacen sentir que soy parte de la familia y se que puedo contar con ustedes en todo momento.

A mis tutores, Adriana y Luis García, por haberme enseñado tantas cosas y por haberme ayudado y orientado en todo momento. Gracias por la dedicación que

tuvieron en este TEG y por todos los consejos que me dieron. Son un ejemplo a seguir y los mejores tutores que se pueden tener.

A la profesora Omaira Camacaro y al profesor Miguel Ríos, por ayudarme y aconsejarme siempre que lo necesité.

A los demás profesores de la Escuela de Ingeniería Química, por toda la formación que me brindaron a lo largo de mi carrera, por enseñarme tantas cosas y prepararme como profesional.

A mi amiga y compañera de estudio, Andreina Nava porque estuviste conmigo a lo largo de toda la carrera universitaria apoyándome y dándome tu amistad. Gracias por ser una amiga incondicional, te mereces el mayor de los éxitos y estaré para ti siempre que lo necesites.

A mi amiga y compañera de tesis, Reina Manfredi. Gracias por tu dedicación y esfuerzo en este TEG. Te deseo el mayor de los éxitos.

Al resto de mi familia, por brindarme su apoyo y estar siempre cuando los necesito.

A mis amigas, por brindarme su apoyo incondicional.

¡Muchísimas Gracias!

Katherin A. Falancia M.

DEDICATORIA

A Dios, por ayudarme durante toda mi carrera universitaria y brindarme la oportunidad de convertirme en ingeniero.

A mis padres, por darme siempre su amor, por apoyarme y alentarme a lograr todas las metas que me he propuesto. Mis logros son sus logros y me hace feliz hacerlos sentir orgullosos.

A mi hermano, por ser quien me inspira todo los días.

A mis hermana, por ser mi ejemplo a seguir.

A mi madrina, porque siempre puedo contar contigo.

A mi familia, porque no pude haber tenido una mejor familia que la que tengo.

A mis amigos, por ofrecerme su amistad, por apoyarme cuando lo necesito, y por brindarme muchos momentos de felicidad.

Reina Manfredi

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por estar siempre a mi lado, por guiarme hacia mis triunfos y darme la fortaleza para afrontar las dificultades que se me han presentado. Gracias por permitirme hacer realidad mi sueño de convertirme en ingeniero, sin tu ayuda no lo hubiese podido lograr.

A mis padres por el amor y el apoyo que me brindan cada día de mi vida, gracias por la confianza que depositaron en mi desde siempre y gracias por educarme con los valores que hoy me definen; soy lo que soy gracias a ustedes. Papá, gracias por trabajar día a día para darnos todo lo mejor, te agradezco por enseñarme que con dedicación y perseverancia puedo lograr cualquier meta que me proponga, y si me lo propongo puedo ser la mejor en lo que quiera. Mamá, no podría agradecerte en estas líneas todo lo que me has dado en 25 años, pero esta vez te doy gracias por enseñarme que no existe una sola manera de triunfar y de hacer las cosas bien, gracias por enseñarme que el mejor camino es el de la excelencia y gracias por animarme siempre a luchar por lo que quiero.

A mi hermano, te agradezco por recordarme con tu forma de ser que las personas son mucho más de lo que demuestran en su exterior, gracias por ser mi motivo de inspiración para dejar un buen legado.

A mi hermana y a mi madrina, gracias por enseñarme a ser fuerte en los momentos difíciles, y gracias por enseñarme que siempre debemos ayudar a quien más lo necesita.

A mi Universidad Central de Venezuela, por brindarme la oportunidad de formarme sobre tan altos estándares y convertirme en una profesional.

A mis grandes tutores Adriana y Luis García, por ofrecerme una partecita de todo su conocimiento, gracias por guiarme sabiamente y acompañarme en este camino para poder culminar este TEG. Sus ideas despiertan el interés y la inspiración de todos los que los rodean!

Al profesor Miguel Ríos y la profesora Omaira Camacaro, por ofrecernos su ayuda y sus ideas durante la realización de este TEG.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Química, por los conocimientos que me otorgaron, gracias por enseñarme lo obligatorio y mucho más.

A ti Daniel, gracias por tu amistad sincera y por el cariño que me regalaste desde el principio, gracias por ser mi roca.

A Claudia y a Victoria, mis amigas y compañeras de estudio a lo largo de toda mi carrera, gracias por compartir conmigo los malos y muchos buenos momentos dentro y fuera de la universidad, y gracias por enseñarme que es mejor no dejar las cosas para último momento. Les deseo mucho éxito.

A mi amiga y compañera de tesis Katherin Falancia, gracias por el esfuerzo que invertiste para culminar el TEG, y por ofrecerme tu apoyo y tu amistad. Te deseo éxito en todo lo que hagas.

A mi familia por estar junto a mi en los momentos fáciles y en los difíciles.

A todos mis amigos, por formar parte de mi vida y acompañarme siempre.

¡A todos muchas gracias!

Reina C. Manfredi A.

Falancia M., Katherin A.
Manfredi A., Reina C.

ADAPTACIÓN MORFOLÓGICA DE TAMICES MOLECULARES PARA LA DESHIDRATACIÓN DE GAS NATURAL

Tutores académicos: Profa. Adriana García. Prof. Luis García. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2013, 134 p.

Palabras Claves: Zeolitas, Adsorción, Tamiz Molecular, Gas Natural, Deshidratación, Sólidos Porosos, Estructuras, Morfología.

Resumen. En el presente Trabajo Especial de Grado se realizó la adaptación morfológica de tamices moleculares con el fin de obtener estructuras que garanticen la eficiencia y rentabilidad del proceso, empleando zeolitas sintetizadas en investigaciones previas obtenidas a partir materia prima nacional. Para realizar dicha adaptación, se elaboraron soportes estructurados cerámicos y metálicos recubiertos con zeolita hidroxí-sodalita, así como esferas y estrudados conformados mayormente por zeolita tipo “Y” y se realizaron comparaciones entre dichos soportes estructurados y las morfologías empleadas comercialmente en la industria de deshidratación de gas natural. Al elaborar los soportes cerámicos se utilizó el método de réplica de esponjas de poliuretano de distintos tamaños de poro y, previo al recubrimiento con zeolita dichos soportes fueron sometidos a diversas pruebas para evaluar su resistencia mecánica al variar la temperatura de calcinación, tiempo de agitación de las suspensiones cerámicas, agentes aglutinantes y proporciones de sólidos y aditivos. Los soportes metálicos se sometieron a pretratamientos, tales como lavado y anodizado. Ambos soportes fueron recubiertos con zeolita empleando los métodos de “*washcoating*” y “*spraycoating*” a fin de evaluar su influencia en el porcentaje de adherencia y caída de presión. Finalmente, se caracterizaron los monolitos obtenidos a través de microscopía electrónica de barrido, pruebas de adherencia usando un baño de ultrasonido, área superficial, pruebas de caída de presión y evaluación de capacidad de adsorción de agua. Se alcanzaron estructuras con una resistencia a la compresión de 0,0135 MPa, caídas de presión menores a 0,020 psi/g de adsorbente, porcentajes de adherencia de hasta 86% y capacidad de adsorción de vapor de agua alrededor de 20 g de agua/g de zeolita. Adicionalmente, se pudo demostrar que los sólidos también son aplicables para la captación de CO₂ mostrando un porcentaje de adsorción de 98 g de CO₂ por cada 100 g de zeolita.

INDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO I.....	3
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
I.2 MARCO REFERENCIAL.....	6
I.2.1 DESHIDRATACIÓN DEL GAS NATURAL	9
I.2.2 ZEOLITAS	16
I.2.3 ADAPTACIÓN MORFOLÓGICA DE TAMICES MOLECULARES.....	20
I.2.3.1 OBTENCIÓN DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS DE ZEOLITA UTILIZANDO COMO SOPORTE ESPONJAS CERÁMICAS LOGRADAS POR EL MÉTODO DE RÉPLICA DE ESPUMAS DE POLIURETANO	22
I.2.3.2 OBTENCIÓN DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS DE ZEOLITA BASADOS EN SOPORTES METÁLICOS.....	23
I.2.3.3 OBTENCIÓN DE MONOLITOS POR EL MÉTODO DE EXTRUSIÓN.....	24
I.2.3.4 OBTENCIÓN DE MONOLITOS ESFÉRICOS POR EL MÉTODO DE MOLDEADO EN ACEITE	26
I.3 OBJETIVOS.....	28
I.3.1 OBJETIVO GENERAL.....	28
I.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
CAPÍTULO II	29
MARCO METODOLÓGICO.....	29
II.1 TRATAMIENTO DEL MATERIAL DE PARTIDA	29
II.2 ELABORACIÓN Y TRATAMIENTOS DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS CERÁMICOS Y METÁLICOS.....	30

II.3 ELABORACIÓN DE MONOLITOS ESTRUCTURADOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE EXTRUSIÓN.	34
II.4 ELABORACIÓN DE MONOLITOS ESTRUCTURADOS ESFÉRICOS.	35
II.5 CARACTERIZACIONES DE LOS SOPORTES ESTRUCTURADOS CERÁMICOS, METÁLICOS, MONOLITOS CILÍNDRICOS Y ESFÉRICOS.	36
II.5.1 RESISTENCIA MECÁNICA.	36
II.5.2 CAÍDA DE PRESIÓN.	37
II.5.3 ADHERENCIA POR BAÑO DE ULTRASONIDO	38
II.5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.	39
II.5.6 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE AGUA.	41
II.5.7. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO.	42
CAPÍTULO III	45
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	45
III.1 ESPONJAS CERÁMICAS	45
III.1.1 Influencia de la cantidad de agua en la consistencia de las suspensiones cerámicas .	45
III.1.2 Efecto de la variación del tiempo de agitación en la consistencia de las suspensiones cerámicas. 46	
III.1.3 Influencia del agente aglutinante, sólido base y temperatura de calcinación en la resistencia a la compresión de las estructuras.	47
III.1.4. Método de Recubrimiento.....	57
III.2 MONOLITOS METÁLICOS	72
III.3 SÓLIDOS ESTRUDADOS	80
III.4 PELLAS ESFÉRICAS	83
III.5 ÁREA SUPERFICIAL.....	85
III.6 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.....	88

III.6.1 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE AGUA.....	88
III.6.2 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO	90
CAPÍTULO IV	94
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	94
IV.1 CONCLUSIONES	94
IV.2 RECOMENDACIONES.....	96
BIBLIOGRAFÍA	97
CAPÍTULO V.....	101
APÉNDICES.....	101
APÉNDICE A.....	101
APÉNDICE B	107
APÉNDICE C	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°1. Cadena de valor del gas natural (PDVSA GAS, 2005).....	7
Figura N°2. Esquema de procesamiento del gas natural (PDVSA GAS, 2005).....	8
Figura N°3. Efectos del contenido de agua en el gas natural: 3a) Corrosión 3b) Taponamiento por hidratos.	11
Figura N°4. Métodos para la deshidratación del gas natural (Deshidratación de Gas, 2012).	12
Figura N°5. Comparación de capacidad de adsorción de distintos adsorbentes (Kohl, 1997).	14
Figura N°6. Proceso de deshidratación con desecantes sólidos (Guo y Ghalambor, 2005).	15
Figura N°7. 7a) Unidad estructural de sodalita. 7b) Caja base de la sodalita. 7c) Zeolita A. 7d) Zeolita Tipo Faujasita. 7e) Hidroxi-sodalita.....	19
Figura N°8. Proceso de extrusión (Moulijn, 1993).....	25
Figura N°9. Proceso de moldeado en fase líquida (Moulijn, 1993).....	26
Figura N°10. Metodología para obtener estructuras metálicas y cerámicas.	30
Figura N°11. Metodología para obtener estructuras cerámicas recubiertas con zeolita	31
Figura N°12. Metodología para la obtención de extruidos.	35
Figura N°13. 13a) Medida de la resistencia a la compresión. 13b) Medida de la resistencia al impacto.	37
Figura N°14. Sistema instalado en el Laboratorio de Petróleo y Refinación para medidas de caída de presión.....	38
Figura N°15. Equipo de ultrasonido Ultrasonic Cleaner Modelo 8845-30 Cole-Parmer.	39
Figura N°16. 16a) Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi S-2400. b) Microscopio Electrónico de Barrido Oxford Instruments INCA X-Sight 7582.	40
Figura N°17. Micromeritics Tristar 3000.	41
Figura N°18. Microbalanza Cahn 1000.	42

Figura N°19. 19a) Reactor tubular utilizado para evaluar capacidad de adsorción de CO ₂ . 19b) Sellado de estructura cerámica recubierta con zeolita en reactor tubular. .	42
Figura N°20. Cromatógrafo de Conductividad Térmica.....	43
Figura N°21. Unidad de Evaluación de adsorbentes y catalizadores ubicada en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica, UCV.....	44
Figura N°22. 22a) Compresor utilizado para el proceso de impregnación. 22b) Centrífuga utilizada para el proceso de impregnación.....	47
Figura N°23. 23a) <i>Slurry</i> N°6 luego de agitación durante 24 horas. 23b) Esponjas recubiertas con <i>slurry</i> N°6 luego de secado a 80°C.....	48
Figura N°24. 24a) <i>Slurry</i> N°7 luego de agitación por 24 horas. 24b) Esponjas cerámicas luego de secado a 80°C. 24c) Mezcla cerámica N°7 luego de calcinación a 700°C	48
Figura N°25. Esponjas recubiertas con <i>slurry</i> N°8 luego de secado a 80°C.	49
Figura N°26. 26a) <i>Slurry</i> cerámico N°9 luego de agitación. 26b) Esponjas recubiertas con <i>slurry</i> N°9 luego de secado. 26c) Mezcla cerámica obtenida luego de calcinación a 700°C.	49
Figura N°27. Esponjas cerámicas N°10 luego de calcinación a 700°C.....	50
Figura N°28. Procedimiento utilizado para evaluar la resistencia mecánica de las estructuras cerámicas.	51
Figura N°29. Estructuras obtenidas luego de calcinación a 700°C. 29a) <i>Slurry</i> N°13. 29b) <i>Slurry</i> N°14. 29c) <i>Slurry</i> N°15.	52
Figura N°30. Estructuras obtenidas luego de calcinación a 900°C. 30a) <i>Slurry</i> N°12. 30b) <i>Slurry</i> N°14. 30c) <i>Slurry</i> N°18.	53
Figura N°31. Estructuras luego de calcinación a 1100°C. 34a) <i>Slurry</i> N°12. 34b) <i>Slurry</i> N°14. 34c) <i>Slurry</i> N°18.....	54
Figura N°32. Influencia de la temperatura de calcinación en la resistencia mecánica de los monolitos cerámicos.	55
Figura N°33. MEB de estructuras cerámicas calcinadas. 33a) 900°C. 33b) 1100°C. 33c) Fractura observada al calcinar a 1100°C	57
Figura N°34. Aerógrafo de doble acción marca Truper.	58

Figura N°35. Monolitos cerámicos obtenidos por el método de recubrimiento <i>spraycoating</i> aplicado 2 y 3 veces, luego de calcinación a 900°C. 37a) <i>Slurry</i> N°14. 37b) <i>Slurry</i> N°18.....	59
Figura N°36. MEB Soporte cerámico recubierto utilizando “ <i>spraycoating</i> ” 3 veces.	60
Figura N°37. Estructuras recubiertas combinando diferentes métodos de impregnación luego de calcinación a 900°C.....	63
Figura N°38. Soporte cerámico recubierto con <i>Slurry</i> Zeolita N°1.....	64
Figura N°39. Monolitos cerámicos recubiertos con zeolita hidroxí-sodalita luego de calcinación a 550°C. 39a) Recubrimiento (a). 39b) Recubrimiento (b). 39c) Recubrimiento (c).....	64
Figura N°40. MEB de soportes cerámicos recubiertos con zeolita. 40a) Recubrimiento por “ <i>spraycoating</i> ” seis veces. 40b) Recubrimiento por “ <i>washcoating</i> ” seis veces. 40c) Recubrimiento combinado “ <i>washcoating</i> ” una vez y “ <i>spraycoating</i> ” dos veces.	67
Figura N°41. Monolito recubierto con zeolita antes y después del baño de ultrasonido.....	69
Figura N°42. Estructura cerámica sellada para realizar medidas de caída de presión.	69
Figura N°43. MEB de soporte cerámico recubierto con zeolita hidroxí-sodalita utilizando el método combinado de recubrimiento.	71
Figura N°44. Monolitos recubiertos con <i>slurry</i> cerámico luego de la calcinación a 900°C, para esponjas de tamaño de poro pequeño.....	72
Figura N°45. Tiras de aluminio empleadas para soportes metálicos.	73
Figura N°43. 46a) Fuente de poder utilizada. 46b) Proceso electroquímico de anodizado.	73
Figura N°47. Microscopia electrónica de barrido. a) Estructura metálica sin anodizar. b) Estructura metálica luego de anodizado.	74

Figura N°48. Microscopia electrónica de barrido. 48a) Estructura metálica anodizada según Wang,L., Sakurai, M. y Kameyama, H. (2004). 48b) Estructura metálica anodizada según Vergara (2011).....	75
Figura N°49. Soportes metálicos recubiertos con slurry zeolita N°1 luego de calcinación a 450°C.	76
Figura N°50. Estructuras metálicas recubiertas con slurry zeolita N°2 luego de calcinación a 550°C.	77
Figura N°51. MEB Soporte metálico recubierto con zeolita.	78
Figura N°52. Estructura metálica sellada para realizar medidas de caídas de presión.	80
Figura N°53. Extruídos luego de secado durante 24 horas. 53a) Pasta que contenía alúmina.53 b) Pasta que contenía caolín.	81
Figura N°54. Extruídos luego de calcinación a 700°C.	82
Figura N°55. Extruídos luego de calcinación a 900°C.	82
Figura N°56. Picnómetro de 10 ml.	84
Figura N°57. Sistema de moldeado en aceite. 57a) Aceite para máquina de coser. 57b) Aceite para bebé. 57c) Acite de motor.	85
Tabla N°24. Área superficial específica de estrudados.....	87
Figura N°58. Ciclos de Regeneración del soporte cerámico recubierto con zeolita hidroxí-sodalita.	93
Figura N°59. MEB de Esponja de poliuretano de mayor tamaño de poro.	107
Figura N°60. MEB de Esponja de poliuretano de menor tamaño de poro.	107
Figura N°61 MEB de aglomeración de zeolita al recubrir por “ <i>spraycoating</i> ”.	108
Figura N°62. MEB de zeolita hidroxí-sodalita presente luego del recubrimiento en soportes cerámicos.	108
Figura N°63. 63a) MEB Soporte cerámico recubierto con zeolita por “ <i>spraycoating</i> ” seis veces. 63b) Análisis de soporte cerámico recubierto con zeolita por “ <i>spraycoating</i> ” seis veces.....	109

Figura N°64. 64a) MEB Aglomeración de zeolita presente en soporte cerámico recubierto por “ <i>spraycoating</i> ” seis veces. 64b) Análisis puntual de Aglomeración de zeolita	110
Figura N°65. 65a) MEB soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por “ <i>washcoating</i> ” tres veces .65b) Análisis general de soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por “ <i>washcoating</i> ” tres veces.....	111
Figura N°66. 66a) MEB soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por “ <i>washcoating</i> ” tres veces . 66b) Análisis puntual de soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por “ <i>washcoating</i> ” tres veces.....	112
Figura N°67. 67a) MEB soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por “ <i>washcoating</i> ” una vez y “ <i>spraycoating</i> ” dos veces. 67b) Análisis general de soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por por “ <i>washcoating</i> ” una vez y “ <i>spraycoating</i> ” dos veces	113
Figura N°68. 68a) MEB soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por “ <i>washcoating</i> ” una vez y “ <i>spraycoating</i> ” dos veces. 68b) Análisis puntual de soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por por “ <i>washcoating</i> ” una vez y “ <i>spraycoating</i> ” dos veces	114

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N°1. Composición típica del Gas Asociado venezolano (Caro y col., 2009). ...	6
Tabla N°2. Características de sólidos adsorbentes sólidos comerciales (AVPG, 2010).	13
Tabla N°3. Diferentes tipos de formas de catalizadores (Moulijn, 1993).....	21
Tabla N°4. Composiciones empleadas para las suspensiones a utilizar.	36
Tabla N°5. Composición de slurries preparados para evaluar la proporción óptima de agua destilada.	46
Tabla N°6. Composición de slurries preparados para evaluar el mejor agente aglutinante.	50
Tabla N°6 (Continuación). Composición de slurries preparados para evaluar el mejor agente aglutinante	51
Tabla N°7. Peso resistido por cada uno de los monolitos cerámicos calcinados a 700°C.	52
Tabla N°8. Peso resistido por cada uno de los monolitos cerámicos calcinados a 900°C.	53
Tabla N°9. Peso resistido por por cada uno de los monolitos cerámicos calcinados a 1100°C.	54
Tabla N°10. Peso resistido por por cada uno de los monolitos recubiertos por spraycoating calcinados a 900°C.	59
Tabla N°11. Pesos de monolito cerámico recubierto con slurry N°20.	61
Tabla N°12. Pesos de las estructuras recubiertas combinando métodos de recubrimiento luego de calcinar a 900°C.	62
Tabla N°13. Pesos resistidos por los monolitos recubiertos utilizando métodos combinados para la impregnación.....	63
Tabla N°14. Peso adherido de zeolita en los soportes cerámicos recubiertos y calcinados.	65
Tabla N°15. Porcentaje de zeolita perdido de las estructuras cerámicas luego de baño de ultrasonido.	68

Tabla N°16. Tiempo promedio de recorrido y caudal del gas que atraviesa el adsorbente para estudiar caída de presión.....	70
Tabla N°17. Caída de presión generada por las morfologías cerámicas obtenidas....	70
Tabla N°18. Pesos de las estructuras metálicas antes y después del recubrimiento con la dispersión que contenía zeolita.	77
Tabla N°19. Pesos de las estructuras metálicas antes y después del baño de ultrasonido.....	79
Tabla N°20. Cantidades utilizadas en pastas utilizadas para el proceso de extrusión	81
Tabla N°21. Resultados de pruebas de resistencia al impacto de estrudados calcinados a distintas temperaturas.	83
Tabla N°22. Cantidades utilizadas en las suspensiones para formar esferas.	83
Tabla N°23. Densidad del slurry esferas N°2 luego de 24 horas de agitación.....	84
Tabla N°24. Área superficial específica obtenida a partir del método BET.	86
Tabla N°25. Porcentaje de agua adsorbido por los polvos de zeolita hidroxisodalita y tipo Y.....	88
Tabla N°26. Porcentaje de agua adsorbido por las estructuras conformadas.....	89
Tabla N°27. Caudal de gases para prueba de capacidad de adsorción de CO ₂	91
Tabla N°28. Porcentaje de captación de CO ₂ de las estructuras recubiertas y conformadas por zeolitas.....	91
Tabla N°29. Tiempos en que tardó la burbuja en atravesar el volumen del burbujómetro.	102
Tabla N°30. Medidas para moles y masa iniciales de CO ₂ en corrida de soporte estructurado cerámico recubierto con zeolita.....	104
Tabla N°31. Medidas para moles y masa iniciales de CO ₂ en corrida de esferas....	104
Tabla N°32. Medidas para moles y masa iniciales de CO ₂ en corrida de estrudados	105
Tabla N°33. Medidas continuas para moles y masa de CO ₂ en corrida de soportes cerámicos hasta alcanzar el valor de moles iniciales.	105
Tabla N°34. Medidas continuas para moles y masa de CO ₂ en corrida de soportes cerámicos luego de regeneración hasta alcanzar el valor de moles iniciales.....	105

Tabla N°35. Medidas continuas para moles y masa de CO ₂ en corrida de esferas hasta alcanzar el valor de moles iniciales.	106
Tabla N°36. Medidas continuas para moles y masa de CO ₂ en corrida de estrudados hasta alcanzar el valor de moles iniciales.	106
Tabla N° 37. Porcentaje en peso de los componentes encontrados en análisis global de soporte cerámico recubierto con zeolita por “spraycoating” seis veces.....	109
Tabla N° 38. Porcentaje en peso de los componentes encontrados en análisis puntual de Aglomeración de zeolita presente en soporte cerámico recubierto por “spraycoating” seis veces.....	110
Tabla N° 39. Porcentaje en peso de los componentes encontrados en análisis general de soporte cerámico recubierto con hidrox-sodalita por “washcoating” tres veces.	111
Tabla N° 40. Porcentaje en peso de los componentes encontrados en análisis puntual de soporte cerámico recubierto con hidrox-sodalita por “washcoating” tres veces.	112
Tabla N° 41. Porcentaje en peso de los componentes encontrados en análisis general de soporte cerámico recubierto con hidrox-sodalita por “washcoating” una vez y “spraycoating” dos veces	113
Tabla N° 42. Porcentaje en peso de los componentes encontrados en análisis puntual de soporte cerámico recubierto con hidrox-sodalita por “washcoating” una vez y “spraycoating” dos veces	114

INTRODUCCIÓN

El vapor de agua es uno de los contaminantes más comunes en el gas natural, y uno de los que genera más dificultades operacionales, debido a que favorece la formación de hidratos, agentes corrosivos y generadores de incrustaciones como el H_2S y el CO_2 . Por este motivo, la deshidratación del gas natural constituye una de las etapas más importantes en la industria. Para cualquier uso que se le dé al gas es necesario llevar a cabo un procesamiento del mismo, actualmente esta industria en Venezuela se encuentra en plena evolución, por lo cual surge la necesidad de desarrollar mecanismos de obtención de sólidos adsorbentes que sean beneficiosos desde el punto de vista energético y de eficiencia del proceso. Existen numerosas tecnologías que se utilizan para deshidratar el gas natural. Sin embargo, para cumplir las especificaciones de calidad que exige la normativa vigente en el país, se requiere el uso de desecantes sólidos entre los cuales se destacan los tamices moleculares, más específicamente, las zeolitas de baja relación silicio aluminio, las cuales necesitan ser adaptadas morfológicamente, para garantizar que las condiciones de operación como caída de presión, capacidad de adsorción y área específica, sean las más favorables para el proceso.

En este trabajo de investigación se realizó un especial énfasis en el desarrollo y adaptación de morfologías estructuradas con zeolitas que puedan ser utilizadas principalmente para la separación de agua del gas natural, seguido de un estudio de las características afines con el proceso de adsorción como por ejemplo baja caída de presión, elevada capacidad de adsorción, y resistencia mecánica.

Este TEG está constituido por tres capítulos. En el capítulo I se define el marco teórico bajo el cual está fundamentada la investigación llevada a cabo, donde se exponen el planteamiento del problema, la descripción de antecedentes y los objetivos que determinan la investigación. En este segmento se estudió la importancia del desarrollo de estructuras adsorbentes como las zeolitas en el proceso de deshidratación de gas natural, así como también algunos parámetros referenciales

necesarios para sintetizar sólidos desecantes de este tipo, aplicados en estudios anteriores relacionados con el tema por diversos autores, entre los cuales se pueden mencionar Orlando Gonzalez (2005), Oswellin Guedez (2011) y Donatela Valleta (2013). En el capítulo II se desglosan cada una de las etapas necesarias para llevar a cabo la síntesis y caracterización de los adsorbentes estructurados bien sean de tipo cerámico o de tipo metálico. El capítulo III está conformado por los resultados y las discusiones asociadas a estos, tomando en cuenta los parámetros que influyen en la adaptación morfológica y caracterización de los desecantes sólidos, entre los que se pueden nombrar: resistencia mecánica, adherencia, microscopía electrónica de barrido, capacidad de adsorción de agua, captación de dióxido de carbono y área superficial específica. Como el método de modelado en fase líquida no resultó ser el más adecuado para la elaboración de este tipo de desecantes sólidos, se hizo un estudio comparativo con estructuras esféricas comerciales para contrastar los parámetros estudiados con los de las estructuras adsorbentes elaboradas. Por último, en el capítulo IV, se presentaron las conclusiones finales de la investigación y las recomendaciones que pudieran ser tomadas en cuenta para trabajos sucesivos a este. Una de las recomendaciones planteadas fue el empleo de un aparato automático para medir la viscosidad (reómetro) de las suspensiones con precisión, y establecer la consistencia más adecuada de los *slurries*.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La importancia del gas natural reside principalmente en el bajo impacto ambiental que tiene su uso como combustible en comparación a otros carburantes, igualmente se trata de un recurso importante como materia prima para el sector industrial y de un producto final de gran utilidad para los sectores doméstico y comercial. Por estos motivos, el valor de este recurso ha aumentado significativamente a lo largo de las dos últimas décadas, además, se estima que su comercialización dentro del mercado internacional continúe expandiéndose, y se prevé un aumento de la demanda mundial de este hidrocarburo del 2,5% promedio anual de la última década al 2,9% promedio anual para los próximos diez años.

En este contexto, Venezuela se encuentra en una posición privilegiada al ser el octavo país del mundo y el primero de América Latina en reservas probadas de gas natural, que alcanzan los 151 Billones de Pies Cúbicos (BPC) de gas, y cuenta con un volumen de 40 BPC de reservas posibles y una base de recursos aproximada de 196 BPC, para totalizar un volumen de reservas de 387 BPC. Los yacimientos de gas en Venezuela son prometedores, a tal punto que proyecta un aumento de la producción de 6.300 millones a 11.500 millones de pies cúbicos diarios (MMPCD). Todo esto sin contar la incorporación del proyecto Mariscal Sucre cuyas actividades de producción se estiman por el orden de 1.200 MMPCD, y la Plataforma Deltana por 1.000 MMPCD. El proyecto Delta Caribe desarrollará el gas costa afuera en las áreas de la Plataforma Deltana, en la fachada atlántica y en las costas ubicadas al norte del estado Sucre en el oriente de nuestro país, con este proyecto se persigue superar el déficit de gas que presenta actualmente el mercado interno, calculado en 1.500 MMPCD. Por último, tenemos el proyecto Rafael Urdaneta, ubicado al noreste del estado Falcón en el golfo de Venezuela. Estos yacimientos tienen un potencial de explotación de 26

BPC de gas natural no asociado y siete millones de barriles de hidrocarburos líquidos. Según el Ente Nacional del Gas (ENAGAS), adscrito al Ministerio de Energía y Petróleo, de esta manera Venezuela pasará del octavo al tercer país con mayores reservas de gas en el mundo. Tal magnitud de reservas permite a un país pequeño como el nuestro (cerca de 29 millones de habitantes) abastecer con amplitud al mercado doméstico y contar con excedentes para la exportación. Por estas razones, es de vital importancia optimizar los procesos de obtención y tratamiento del gas natural para hacerlos cada vez más eficientes y rentables.

Es importante destacar que este gas debe ser tratado luego de la extracción del yacimiento para garantizar que se cumplan los estándares de calidad estipulados para su uso final, y a su vez, evitar problemas operacionales aguas abajo del proceso. El vapor de agua es uno de los contaminantes más comunes en el gas natural, así como uno de los que genera más problemas de aseguramiento, puesto que no sólo favorece la formación de hidratos que pueden causar inconvenientes tanto en el transporte hacia áreas de tratamiento y consumo como en procesos posteriores a los que pudiese estar sometido; si no también es el elemento clave para que el H₂S y el CO₂ se conviertan en agentes corrosivos y/o generadores de incrustaciones. Es por esto, que la deshidratación del gas natural constituye una de las etapas más importantes en el proceso productivo del mismo.

Actualmente, existen numerosas tecnologías que se utilizan para llevar a cabo la deshidratación del gas natural. Sin embargo, para cumplir las especificaciones de calidad de las normas vigentes en el país, se requiere el uso de desecantes sólidos entre los que se destacan los tamices moleculares o zeolitas. A pesar de todas las ventajas que conlleva el uso de los tamices moleculares para deshidratar gas natural, la bibliografía menciona ciertas desventajas en cuanto al alto costo de producción de estos desecantes, los altos requerimientos de energía para su regeneración y la gran caída de presión que se produce a lo largo del lecho. Para corregir el problema del costo de producción de los tamices surge la necesidad de desarrollar mecanismos de obtención de estos desecantes sólidos, como es el caso de la síntesis de las zeolitas

de baja relación silicio aluminio, utilizando materia prima nacional que se encuentra disponible y es de fácil acceso en nuestro país. En cuanto a las caídas de presión, lo que se plantea es encontrar una morfología adecuada que, además de poseer una buena resistencia mecánica, produzca una baja caída de presión a lo largo del equipo y para el caso de los adsorbentes soportados en estructuras metálicas su coeficiente de conducción es superior al de los adsorbentes en sus formas convencionales por lo que implicaría una mejora en la transferencia de calor en el lecho lo que podría significar una reducción en los costos energéticos del proceso.

El objetivo de este proyecto es adaptar morfológicamente tamices moleculares sintetizados, en investigaciones previas, utilizando materia prima nacional para encontrar la conformación que arroje mejores resultados en cuanto a resistencia mecánica, capacidad de adsorción y caída de presión. Finalmente, el aporte de esta investigación estará orientado principalmente a la selección de una morfología y una metodología adecuada para el proceso de producción de tamices moleculares a gran escala.

I.2 MARCO REFERENCIAL

El gas natural es un combustible fósil catalogado como una de las fuentes de energía más limpia, segura y útil. Se acumula en bolsas entre la porosidad de las rocas subterráneas, pero en ocasiones, el gas natural se queda atrapado debajo de la tierra por rocas sólidas que evitan que fluya, formándose lo que se conoce como un yacimiento. Se puede encontrar como "asociado", cuando en el yacimiento acompaña al petróleo, o "no asociado" cuando está acompañado únicamente por pequeñas cantidades de otros hidrocarburos o gases (Pérez y Martínez, 2009). En la tabla N°1 se especifican los componentes que forman el gas natural asociado venezolano.

Tabla N°1. Composición típica del Gas Asociado venezolano (Caro y col., 2009).

Componente	% en Volumen
Metano	74,70
Etano	8,70
Propano	4,90
n-Butano	1,30
Iso-Butano	0,90
n-Pentano	0,30
Iso-Pentano	0,40
Hexano	0,30
Heptanos y más pesados	0,20
Nitrógeno	0,20
Dióxido de Carbono	8,10

En general, el gas natural puede clasificarse como gas ácido, gas agrio, gas seco o pobre, gas dulce y gas rico o húmedo (Caro y col., 2009).

(a) Gas Ácido: Son aquellas impurezas presentes en una corriente de gas tales como CO_2 , H_2S , COS , SO_2 que adquieren propiedades de ácidos en presencia del agua. Los más comunes en el gas natural son CO_2 , H_2S y COS .

(b) Gas Agrio: Es aquel que contiene cantidades apreciables de sulfuro de

Hidrógeno (H_2S) y mercaptanos, además puede contener dióxido de carbono (CO_2) lo cual le confiere propiedades corrosivas.

- (c) **Gas Seco o Pobre:** Está constituido básicamente por metano. También se refiere a aquellos gases cuyo contenido de propano y otros hidrocarburos más pesados es muy bajo o casi nulo.
- (d) **Gas Dulce:** Esta denominación se refiere a aquel gas al cual le fueron eliminados los componentes ácidos o están presentes en cantidades muy pequeñas (trazas).
- (e) **Gas Rico o Húmedo:** Es aquel con un contenido apreciable de hidrocarburos licuables, es decir, aquel que tiene un alto contenido de propano y más pesados.

Desde el momento de la exploración de yacimientos de gas natural hasta el consumo para los distintos usos finales de este combustible, se llevan a cabo actividades que constituyen la cadena de valor del gas natural: exploración, producción, extracción, tratamiento, fraccionamiento, transporte y distribución (PDVSA GAS, 2005).

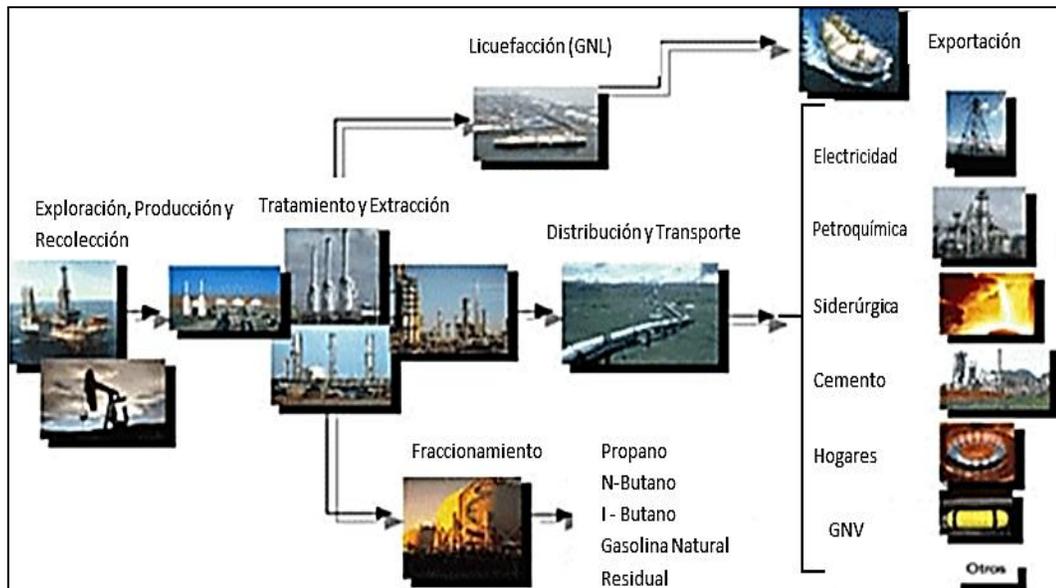


Figura N°1. Cadena de valor del gas natural (PDVSA GAS, 2005).

En la figura anterior se puede observar que las etapas de producción y tratamiento son realizadas inmediatamente después de extraer el gas de los yacimientos. La intención de esto, es poder obtener un producto que cumpla con las especificaciones requeridas por el mercado interno. Específicamente, las etapas que constituyen el procesamiento y tratamiento del gas natural luego de ser extraído se muestran en la figura N°2 (PDVSA GAS, 2005):

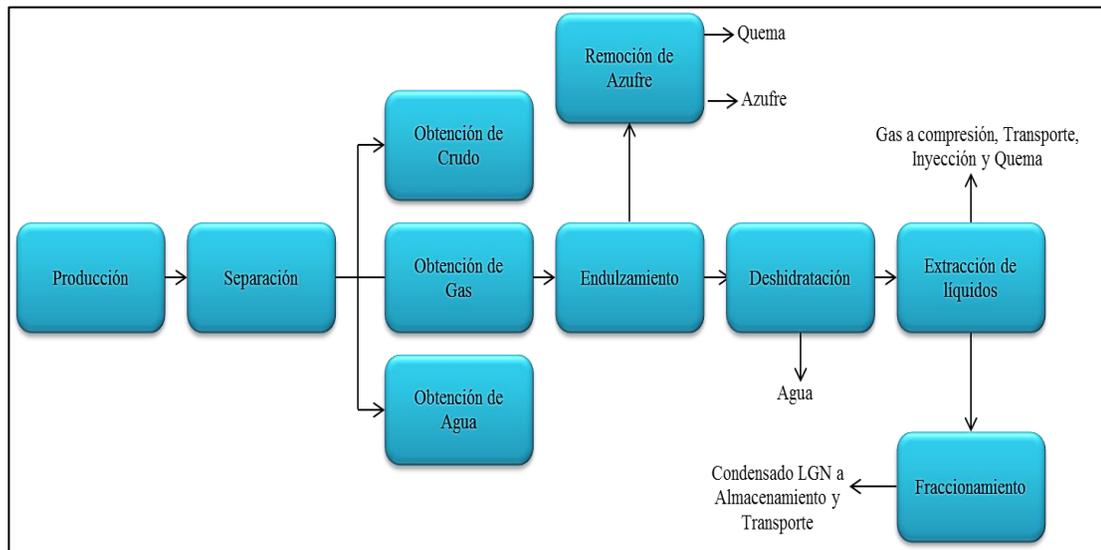


Figura N°2. Esquema de procesamiento del gas natural (PDVSA GAS, 2005)

En la etapa de producción se lleva el gas desde los yacimientos del subsuelo hasta la superficie a través de pozos productores. Una vez en la superficie, el gas natural asociado es sometido a un proceso de separación de líquidos (petróleo, condensado y agua) en recipientes metálicos a presión llamados separadores. Cuando se trata de gas libre, no asociado con el petróleo, este proceso no es necesario, y el gas pasa directamente a la siguiente etapa. El tratamiento es un paso previo a la fase de procesamiento, el cual se lleva a cabo para cumplir con los estándares de calidad especificados y eliminar los contaminantes, incluyendo los componentes corrosivos (agua, gases ácidos, H₂S y mercurio en algunos casos), los que reducen el poder calorífico (CO₂) y los que forman depósitos sólidos a bajas temperaturas (agua y CO₂), algunas de estas impurezas se recuperan y pueden ser comercializadas con otros fines. En esta etapa se efectúa un proceso de endulzamiento del gas y una

posterior deshidratación, cabe destacar que el endulzamiento se realiza previo a la deshidratación, porque luego de la remoción de azufre y dióxido de carbono se obtiene agua. Seguidamente, se separa el gas metano seco (CH_4) de los llamados “Líquidos del Gas Natural”, LGN, integrados por etano, propano, butanos, pentanos (gasolina natural) y nafta residual que constituyen materias primas básicas para la industria petroquímica. El gas metano separado es comprimido con la finalidad de aumentarle la presión y enviarlo a sistemas de transporte y distribución para su uso en el sector industrial y doméstico, y en las operaciones de producción de la industria petrolera. Finalmente, los Líquidos del Gas Natural (LGN) se envían a las plantas de fraccionamiento, donde se obtiene por separado etano, propano, butano e isobutano, gasolina natural y nafta residual, que se almacenan en forma refrigerada y presurizada en recipientes esféricos (PDVSA GAS, 2005).

I.2.1 DESHIDRATACIÓN DEL GAS NATURAL

Como se mencionó previamente, la etapa de tratamiento es de gran importancia al procesar el gas natural para eliminar los contaminantes presentes en el mismo. Normalmente este gas está saturado con vapor de agua a las condiciones de presión y temperatura de operación, por lo general, de 20 a 100 libras de agua por MMPCS (millón de pie cúbico estándar). La mayoría de esta agua se encuentra en forma líquida y puede ser removida pasando el gas extraído a través de separadores. Sin embargo, queda agua en forma de vapor, por lo cual es necesario someter al gas a un proceso de deshidratación. Si este vapor se condensa parcialmente, por efecto de variaciones en la presión y la temperatura del gas, podrían producirse diversos problemas referentes al aseguramiento del flujo en tuberías y plantas de procesamiento como los que se describen a continuación (Pérez y Martínez, 2009):

- (a) **Corrosión en tuberías:** causadas por la presencia de H_2S y/o CO_2 , los cuales se disuelven en el agua formando ácidos que son altamente corrosivos.
- (b) **Reducción de la capacidad de transmisión de gas en las tuberías:** el agua líquida puede depositarse en las partes bajas de las tuberías e incrementar la

caída de presión y/o producir tapones de líquido. Por otro lado, la presencia de agua libre también ocasiona serios problemas en plantas de extracción de líquidos del gas natural y en equipos secundarios tales como intercambiadores de calor, compresores, instrumentos, etc.

- (c) **Formación de hidratos:** los hidrocarburos de bajo peso molecular (metano, etano, propano e isobutano) y otros gases (nitrógeno, CO₂, H₂S), al combinarse con agua, en condiciones de alta presión y baja temperatura pueden formar hidratos de gas. Los hidratos fueron descubiertos por Sir Humphrey Davy en 1810. Sin embargo, fue hasta el año 1934 cuando Hammerschmidt reportó que los mismos se pueden formar en tuberías durante los procesos de producción y transporte del gas natural, obstruyendo el flujo de gas y ocasionando elevadas caídas de presión a lo largo de las mismas (Hammerschmidt, 1934). Este trabajo inicial motivó posteriores investigaciones sobre la formación de los hidratos, y condujo al desarrollo de los primeros métodos predictivos y técnicas de inhibición de los hidratos de gas natural (Pickering, 2001). Más de siete décadas después, el fenómeno de taponamiento de gasoductos a causa de la formación de hidratos sigue representando un problema para la industria del gas natural, ya que pone en riesgo la seguridad en operaciones de producción y puede ocasionar sustanciales pérdidas económicas (Koh, 2002). La composición del hidrato es aproximadamente un 10% de hidrocarburos y un 90% de agua. Su gravedad específica es de 0,98 y flotan en el agua pero se hunden en los hidrocarburos líquidos. La formación de hidratos se acelera debido a la agitación, pulsaciones de presión (altas velocidades o turbulencia), cristales de hidratos incipientes, y se favorece en sitios tales como un codo en una tubería, placas de orificio, termopozos e incrustaciones y productos de corrosión sólidos en tuberías. La formación de hidratos en el gas natural ocurrirá si existe agua libre y se enfría el gas por debajo de la temperatura llamada “de formación de hidratos”.

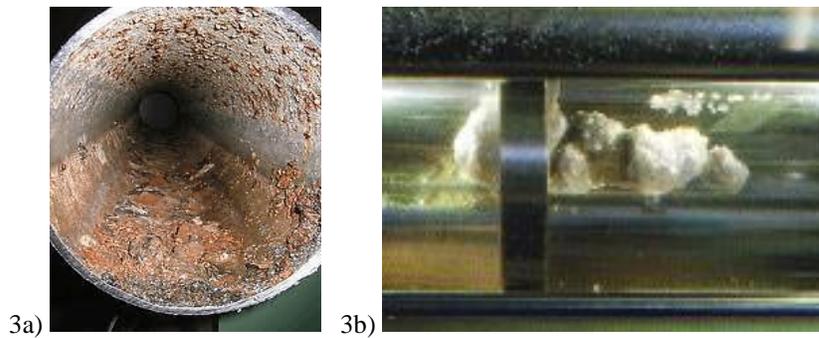


Figura N°3. Efectos del contenido de agua en el gas natural: 3a) Corrosión 3b) Taponamiento por hidratos.

Para remover el agua presente en el gas natural, existen diversos métodos de deshidratación que, de acuerdo a su principio de operación, pueden ser clasificados de la siguiente manera (Rodríguez, 2002):

- (a) **Adsorción en lecho sólido:** Consiste en la utilización de un adsorbente sólido que retiene el vapor de agua. Este proceso está basado en la diferencia del potencial de adsorción entre el vapor de agua y el gas. Los adsorbentes son divididos en aquellos que poseen su actividad en la superficie, mediante condensación capilar, y los que reaccionan químicamente. Siendo los primeros los más usados en la industria del gas natural.
- (b) **Absorción con solventes físicos:** Se basa fundamentalmente en el contacto de un líquido con el gas que se va a tratar. En este proceso el líquido tiene la capacidad de retener el vapor de agua contenido en dicho gas. Algunas plantas usan como absorbente el metanol, el cual se inyecta directamente en la corriente de gas, pero su uso está indicado cuando la formación de hidratos se debe a cambios cíclicos de la temperatura ambiente, por lo cual no es necesario deshidratar durante todo el año.
- (c) **Deshidratación por enfriamiento:** Aplica cuando el contenido de agua saturada en el gas decrece con el aumento de la presión de operación o con la disminución de la temperatura. En consecuencia, un gas saturado con vapor de agua a alta temperatura puede deshidratarse en forma parcial mediante enfriamiento. Es por esta razón que los gases sujetos a compresión son

enfriados antes de ir a la línea de transmisión, lo que permite remover cierta cantidad de agua de los mismos.

(d) Deshidratación mediante reacciones químicas: Se basa en hacer reaccionar compuestos como el cloruro de calcio (CaCl_2) y el cloruro de litio (LiCl_2) con agua contenida en el gas natural, lo que da como resultado la deshidratación del mismo, sin embargo, el proceso de regeneración de estas sustancias es muy complejo por lo que su uso a nivel industrial es limitado.

Para conocer el número de tecnologías de deshidratación a ser utilizadas en este proceso se debe establecer la cantidad de agua que se quiere eliminar del gas que va a obtenerse. A su vez, el método de deshidratación de partida depende de la temperatura de condensación y la cantidad de agua en el gas natural extraído del yacimiento como se muestra en la figura N°4 (Deshidratación de Gas, 2012).

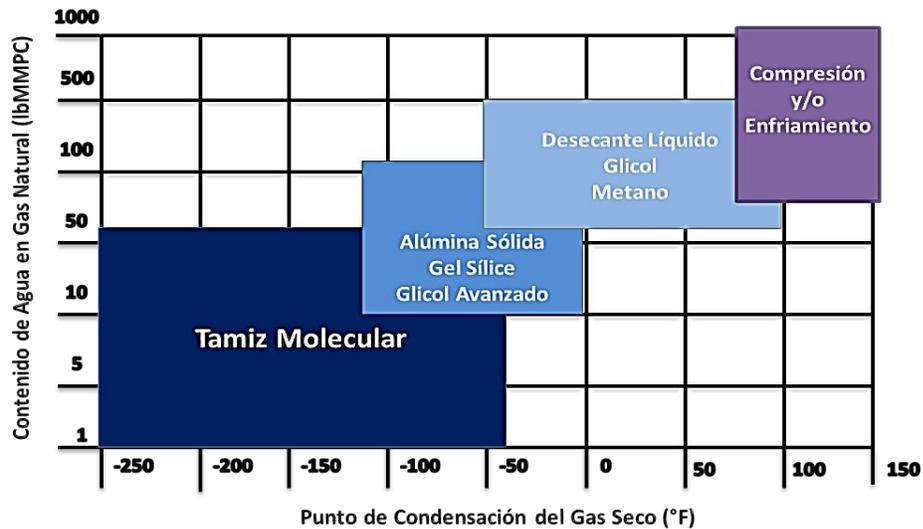


Figura N°4. Métodos para la deshidratación del gas natural (Deshidratación de Gas, 2012).

La adecuación del gas dentro de las especificaciones requeridas por los diferentes proyectos en el mercado interno venezolano, requiere un contenido de agua en metano del orden de 5 a 7 lb H_2O /MMPCN (Deshidratación de Gas, 2012). Específicamente, la norma venezolana COVENIN 3568-1:2000 sobre las características mínimas de calidad del gas natural, especifica que la concentración

máxima de agua exigida para evitar la formación de hidratos es de 7 lb H₂O/MMPCN. En la figura 4 se puede observar que, para cumplir dichas especificaciones de calidad, se requiere el uso de la tecnología de adsorción en lecho sólido utilizando adsorbentes tipo tamices moleculares, los cuales se diferencian principalmente de los adsorbentes convencionales por su capacidad de adsorber pequeñas moléculas excluyendo aquellas de mayor tamaño, tienen además una alta capacidad adsorptiva y una inusual afinidad por los compuestos polares y los hidrocarburos insaturados (García, 1989).

Tabla N°2. Características de sólidos adsorbentes sólidos comerciales (AVPG, 2010).

Desecante	Forma	Densidad (lb/pie³)	Tamaño de particular	Contenido agua salida (ppm)
Alumina Gel	Esférica	52	¼"	5-10
Alumina Activada	Granular	52	¼"-8 Mesh	0,1
Silica Gel	Esférica	49	4-8 Mesh	5-10
Silica Gel	Granular	45	3-8 Mesh	5-10
Tamiz molecular o Zeolita	Esférica	42-45	8-12 Mesh	0,1
Tamiz molecular o Zeolita	Cilindro	40-44	1/8"-1/16"	0,1

En la tabla 2 se pueden observar las características generales de los desecantes sólidos utilizados industrialmente. Zacahua (2011) desarrolla una tesis doctoral en la que obtiene estructuras zeolíticas y especifica que el tamiz molecular o zeolita es el desecante selecto para las aplicaciones más exigentes y únicas. La estructura del poro proporciona una capacidad para la adsorción de agua más alta que el gel de silicio o alúmina a niveles muy bajos de humedad, es el adsorbente más versátil porque puede ser fabricado para un tamaño específico de poro y se puede utilizar para deshidratación previo a los procesos criogénicos de extracción de LGN.

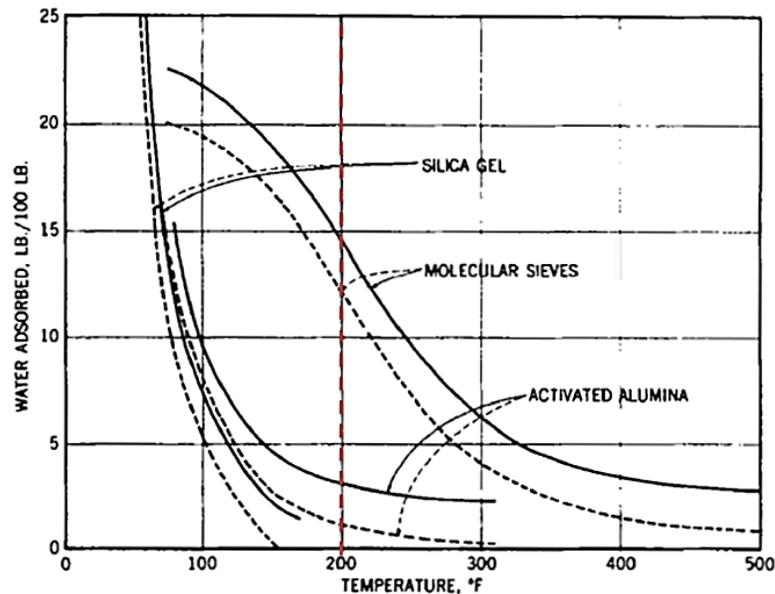


Figura N°5. Comparación de capacidad de adsorción de distintos adsorbentes (Kohl, 1997).

El efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción del tamiz molecular, alúmina activada y gel de sílice se muestra en la Figura N°5 para una presión parcial de vapor de agua de 10 mm. Estos datos muestran que a 200 °F, por ejemplo, la capacidad del tamiz molecular es 15 por ciento en peso, mientras que los otros adsorbentes tienen una capacidad casi insignificante a esta temperatura. Un pequeño lecho de tamices moleculares siguientes al adsorbente convencional elimina las últimas trazas de humedad de la corriente de gas, permitiendo la producción de un gas con un punto de rocío inferior (Kohl, 1997). Por otra parte, la deshidratación por adsorción ha aumentado su demanda de manera exponencial tanto a nivel nacional como mundial por ser la tecnología más amigable con el ambiente (AVPG, 2010).

El gas natural venezolano posee entre 68 y 70 lbm de H₂O/ MMPCND y, al llevarse a cabo el proceso de adsorción por desecantes sólidos, tipo tamices moleculares, este gas filtrado fluye hacia abajo durante la deshidratación a través del lecho desecante. El arreglo de corriente descendente reduce las perturbaciones del lecho causadas por gases a altas velocidades durante la adsorción (Rodríguez, 2002).

Como se muestra en la Figura N°6, este es un proceso continuo en el cual se emplea un deshidratador de lecho fijo, generalmente, se tienen por lo menos dos recipientes llenos de desecante en paralelo, mientras en uno de ellos se realiza la adsorción en el otro se efectúa la regeneración. Dicha regeneración del desecante requiere de calentamiento y posterior enfriamiento. Después de calentar el deshidratador para remover el agua, el horno de gas (que también puede ser un intercambiador de calor con vapor de agua o aceite caliente), se apaga y el lecho se enfría antes de pasar a la etapa de adsorción.. Para la regeneración el flujo de calentamiento puede ir en cualquier dirección, aunque por lo general se hace en contracorriente para asegurar la regeneración de la parte inferior del lecho. El lecho caliente ya regenerado debe ser enfriado y el sistema de calentamiento debe ser apagado o desviado. Ahora una corriente de gas para enfriamiento fluye hacia abajo a través del lecho, de modo que cualquier contenido de agua que pueda ser adsorbida en esta etapa sea en la parte superior del lecho y no sea desorbida en el gas durante el paso de deshidratación.

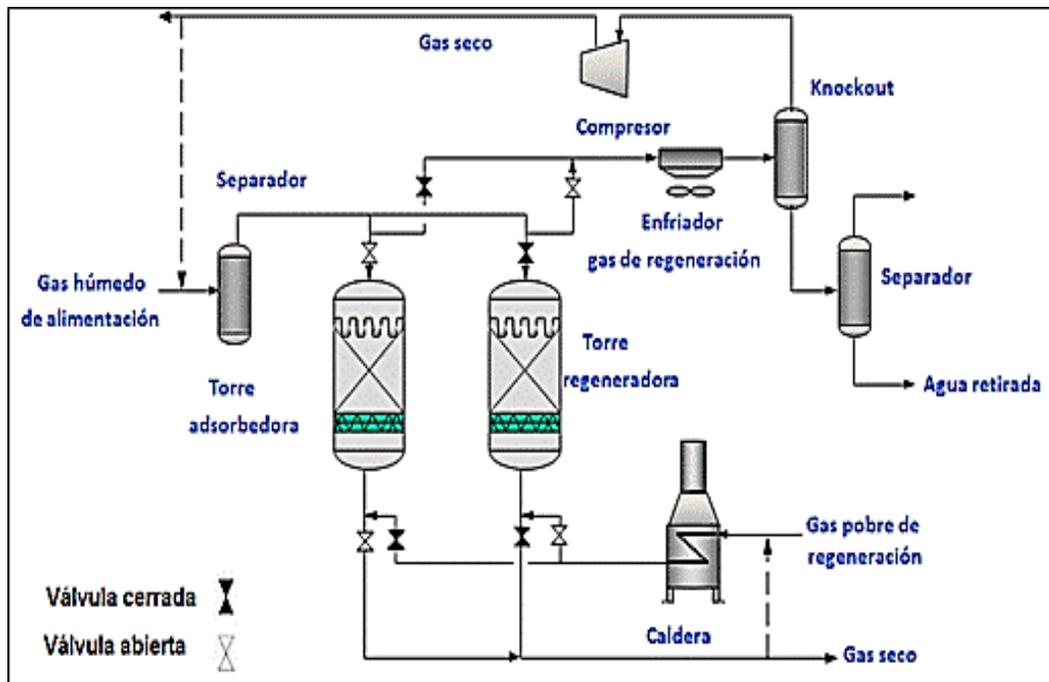


Figura N°6. Proceso de deshidratación con desecantes sólidos (Guo y Ghalambor, 2005).

Los adsorbentes que se utilizan comúnmente en el proceso comercial antes descrito deben exhibir requisitos típicos tales como alta porosidad, alta superficie interna, alta eficiencia de adsorción en un amplio rango de concentraciones de adsorbato, buen equilibrio entre los macroporos (para un rápido transporte interno) y microporos (para grandes superficies internas), estructura química hidrofílica, estabilidad térmica que no se vea afectada por una regeneración cíclica, gran resistencia mecánica, baja caída de presión en el lecho de adsorción y bajo costo de adquisición. Uno de los desecantes sólidos que cumplen con las características expuestas anteriormente son las zeolitas.

I.2.2 ZEOLITAS

Las zeolitas son altamente utilizadas como desecantes sólidos para deshidratar gas natural utilizando el método de adsorción porque, además de todo lo antes mencionado en cuanto las ventajas de usarlas, engloba a un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características estructurales comunes, como una gran porosidad, debido a que son formadas por canales o cavidades regulares y uniformes de dimensiones moleculares. Las propiedades más relevantes de las zeolitas naturales son: porosidad, adsorción e intercambio iónico.

(a) Porosidad: Las zeolitas son formadas por canales y cavidades regulares y uniformes de dimensiones moleculares (3 a 13 nm) que son medidas similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño. Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos. Cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que

una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro aumentando la fuerza con la que se ve atraída. En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción), y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (Gregg y Sing, 1967).

(b) Adsorción: La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. Los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido que es, en definitiva, responsable de las propiedades de adsorción de los sólidos. A distancias suficientemente grandes, no existe una interacción apreciable entre una molécula acercándose a una superficie, por lo tanto, la energía de este sistema es próxima a cero. A medida que la molécula se acerca a la superficie la energía del sistema comienza a disminuir debido a que las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie empiezan a verse compensadas. En otras palabras, el potencial de adsorción origina una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre comienza a disminuir, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre) comienzan a ser importantes. Por lo tanto, existe una distancia para la cual la energía del sistema es mínima. La alta eficiencia de adsorción de las zeolitas está relacionada a la gran superficie interna que esta posee. Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida (García, 2002).

(c) **Intercambio iónico:** La propiedad de Intercambio Iónico se ha observado en minerales silicatos cristalinos como arcillas, feldspatos y zeolitas. Se considera una propiedad intrínseca de estos minerales pues es el producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esta sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ella. Estos cationes son intercambiables, de ahí la propiedad intrínseca de intercambio iónico que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso. Esta capacidad está directamente relacionada con el Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química (Breck, 1974). Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Clarke, 1980).

Entre las zeolitas más importantes utilizadas comercialmente se encuentran la Zeolita A y las Zeolitas tipo faujasita sintéticas, denominadas como zeolita X y zeolita Y dependiendo de la relación Si/Al. Dicha relación en la Zeolita A es igual a 1, lo que indica que está saturada en aluminio (Ramoá, 1983). La zeolitas X y Y o Zeolitas tipo faujasita, son sólidos que al igual que la zeolita A, pertenecen al sistema cúbico. Para la Zeolita X la relación Si/Al está en el rango 1-1,5 y en el caso de la zeolita Y (Figura 7b) el rango es (1,5-3) lo que permite una mayor estabilidad térmica y ácida en comparación a las zeolitas A y X, y su uso está mayormente dirigido a procesos catalíticos, sin embargo, tanto la zeolita X como la Y exhiben, al igual que la A, alta selectividad por moléculas de agua y moléculas polares (IZA, 2011).

Las sodalitas son tectosilicatos cristalinos microporosos con una composición general de $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_8]_6(\text{X})_2$, donde “X” es un huésped anión monovalente. Un miembro interesante de la familia de sodalitas es la hidroxí sodalita (Si / Al = 2),

debido a que este material puede ser un candidato ideal en la separación de moléculas pequeñas tales como NH_3 , He y H_2O de gases o mezclas de líquidos (Khajavi, 2007).

Khajavi en el año 2010 desarrolla una tesis doctoral en la que describe la síntesis, caracterización y aplicación de membranas de Hidroxisodalita (H-SOD) en la separación selectiva de agua. El énfasis estuvo puesto en el desarrollo de una membrana ajustada que pudiera ser utilizada principalmente para la separación de agua, seguida de un estudio del rendimiento de la membrana bajo condiciones de temperaturas y presiones elevadas. Los resultados obtenidos en esta investigación aseguran que la Hidroxisodalita es un material atractivo en términos de separación de agua aunque para flujos bajos en comparación con otras membranas hidrófilas reportadas. Sin embargo, dependiendo de la aplicación y donde los costos de recuperación de producto o reciclaje son perjudiciales para el proceso, esta zeolita es una clara candidata para procesos de deshidratación, debido a que es absolutamente selectiva hacia el agua. Además, recomienda que los retos futuros en este sentido se renfoquen en la producción de membranas libres de defectos que puedan ser escaladas con una morfología que permita conducir flujo a valores superiores dignos de aprecio industrial.

Por otra parte, Jansen en el año 2003, realizó la síntesis de un solo paso directo de Hidroxisodalita y ha informado de la aplicación de la membrana en deshidratación. Los resultados presentados indican flujos razonables de operación y altos valores de selectividad de agua.

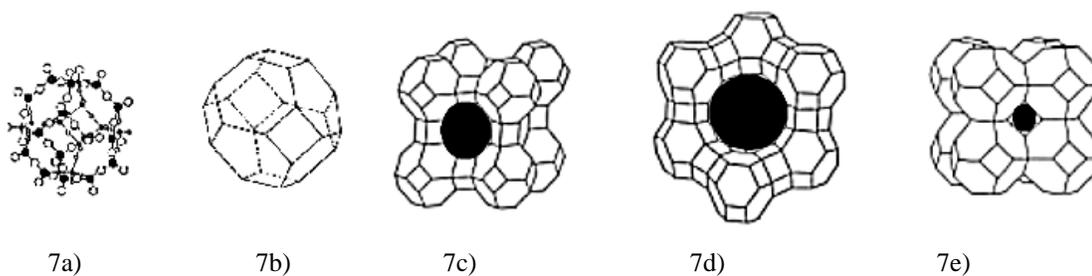


Figura N°7. 7a) Unidad estructural de sodalita. 7b) Caja base de la sodalita. 7c) Zeolita A. 7d) Zeolita Tipo Faujasita. 7e) Hidroxi-sodalita.

Como se mostró previamente, las zeolitas son estructuras que poseen características que se adaptan perfectamente para ser utilizadas en la remoción del vapor de agua presente en el gas natural. Por esto, es de vital importancia desarrollar procesos de obtención de estos tamices moleculares utilizando materia prima nacional, la cual se encuentra disponible y es de fácil adquisición, debido a que actualmente estos sólidos adsorbentes son importados. La intención de este proyecto es encontrar una solución al alto costo de producción de estos materiales y fomentar la producción nacional en cuanto a productos de alto valor agregado. Tomando en cuenta lo antes mencionado, cabe destacar que previamente se han desarrollado investigaciones que apuntan hacia este mismo objetivo y sirvieron de base para el planteamiento de este proyecto. Por ejemplo, en el Trabajo Especial de Grado realizado por Andrea Mendoza y Francis Gallardo (2011) se logró ejecutar la síntesis, caracterización y evaluación de zeolitas de baja relación sílice aluminio para su uso como adsorbente, y se determinaron composiciones de partida para la obtención de zeolitas con características similares a los sólidos desecantes comerciales. Adicionalmente, Adriana Yáñez (2013) logra la obtención de zeolitas de baja relación silicio aluminio empleando mayoritariamente materia prima nacional.

I.2.3 ADAPTACIÓN MORFOLÓGICA DE TAMICES MOLECULARES

Una característica muy importante que debe ser tomada en cuenta a la hora de plantear el objetivo de la obtención de estos desecantes sólidos, es la formación de los soportes para los catalizadores. Todo soporte debe tener forma y tamaño determinados para el tipo de reactor químico que se va a utilizar. La Tabla N°3 muestra las diferentes formas comerciales de los catalizadores generalmente usados, y los reactores en los que se utilizan respectivamente. Para un reactor de lecho fijo, es muy importante que la caída de presión sea lo más baja posible, esta condición por lo general se cumple mediante el uso de extruidos o esferas con un diámetro mayor de 3 mm. Un lecho fijo puede tener una altura de diez metros o más y por esta razón, las partículas de catalizador en este reactor debe tener una resistencia mecánica elevada,

de lo contrario en la parte inferior se fragmentarán debido al peso de la parte superior del lecho (Moulijn, 1993).

Tabla N°3. Diferentes tipos de formas de catalizadores (Moulijn, 1993)

Forma	Tamaño	Tipo de Reactor
Estrudados	d = 1-50 mm.	Reactor de lecho fijo
	l = 3-30 mm.	
Pellets	d = 3-10 mm	Reactor de lecho fijo
	h = 3-10 mm	
Gránulo	d = 1-20 mm	Reactor de lecho fijo
Perla	d = 1-5 mm	
Esfera	d = 1-5 mm	Reactor de lecho fijo / Tubo vertical
Esfera	d = 20 - 10 μm	Reactor de lecho fluido / Reactor de suspensión

En este Trabajo Especial de Grado se quieren obtener monolitos estructurados recubiertos con zeolitas utilizando como soportes esponjas cerámicas y metálicas. Adicionalmente, se pretenden obtener desecantes sólidos en forma de extruidos y pellas esféricas. Estos objetivos serán alcanzados en base a la revisión bibliográfica de una gran cantidad de investigaciones que se desarrollaron en torno a este tema. En líneas generales, dichos estudios sugieren que se deben tomar en cuenta una serie de factores para obtener adsorbentes de calidad, y que cumplan con los requerimientos de cada proceso con condiciones controladas que permitan reproducir el método de fabricación. Entre las variables a tomar en cuenta durante el proceso de producción de cada estructura se encuentran:

- (a) Tamaño de partícula
- (b) Selección del agente aglutinante
- (c) Composición del *slurry*
- (d) Propiedades físicas de la suspensión
- (e) Método de recubrimiento

- (f) Temperatura de Secado
- (g) Temperatura de Calcinación

I.2.3.1 OBTENCIÓN DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS DE ZEOLITA UTILIZANDO COMO SOPORTE ESPONJAS CERÁMICAS LOGRADAS POR EL MÉTODO DE RÉPLICA DE ESPUMAS DE POLIURETANO

Las esponjas de cerámica son materiales de alta porosidad que se utilizan para una amplia gama de aplicaciones tecnológicas. 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 α alúmina del mismo tamaño y forma de la esponja de poliuretano inicial. Adicionalmente, Muhamad (2008) desarrolla esponjas cerámicas por el método de replicación de esponjas poliméricas. En este proceso, la espuma polimérica comercial se utilizó como molde y se sumergió en suspensión cerámica, seguida de secado y calcinación para producir una réplica de la espuma polimérica original. El estudio se centró en la fabricación de diferentes esponjas cerámicas mediante la variación de la densidad de las suspensiones.

Buciuman (2001) estudió la influencia de la viscosidad de la barbotina en la fabricación de espumas de cerámica por el método de réplica de esponjas de polímero. Las espumas se recubrieron con silicalita (100 nm) y HZSM-5 (650 nm) por inmersión en una suspensión de zeolita sin aditivos aglutinantes. La cantidad de zeolita cargada en la estructura se puede controlar a través del contenido de zeolita de la suspensión. A bajas cantidades de zeolita recubierta, los cristales tienden a aglomerarse en y alrededor de las irregularidades de la superficie del soporte. Este inconveniente puede ser probablemente disminuido con la mejora de la velocidad de evaporación y la viscosidad de la suspensión de zeolita.

I.2.3.2 OBTENCIÓN DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS DE ZEOLITA BASADOS EN SOPORTES METÁLICOS

González (2005) desarrolla la síntesis y caracterización de catalizadores estructurados utilizando soportes metálicos y resalta que, entre las grandes ventajas de los sustratos metálicos como monolitos está la posibilidad de reducir el espesor de pared entre las celdas y el disminuir la sección trasversal de estas. El resultado es una menor pérdida de carga con aumento en la superficie lateral expuesta por unidad de volumen.

Como parte de su Tesis doctoral, 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:

- (a) Inmersión de la estructura rígida en una solución coloidal o suspensión acuosa preparada con el material adsorbente.
- (b) Eliminación del excedente de la solución preparada con el adsorbente, utilizando el método de separación por escurrido.
- (c) Secado y/o calcinado a altas temperaturas de la estructura recubierta.

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 para 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. Este procedimiento consiste en introducir el aluminio en un tanque que contiene una solución con una concentración muy pequeña (entre 2 y 15%) de ácido. Este es un procedimiento realizado también por Linche y Vergara (2005), quienes llevaron su investigación un poco más a fondo en cuanto a 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.

Otras de las variables tomadas en consideración por González (2005) para la preparación de catalizadores estructurados son las propiedades fisicoquímicas 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 y propiedades físicas del “*slurry*”. 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 a cabo 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.

De igual forma, en un esfuerzo por continuar con el proceso de escalamiento de obtención de tamices moleculares Oswellin Guédez (2011) en su TEG propone una metodología para la elaboración de adsorbentes estructurados empleando esponjas cerámicas y metálicas ya que disminuye la caída de presión en el lecho de la torre de adsorción, ofrece una mayor superficie expuesta y puede mejorar la transferencia de calor en el lecho.

I.2.3.3 OBTENCIÓN DE MONOLITOS POR EL MÉTODO DE EXTRUSIÓN

La extrusión es la técnica de conformación que se aplica más comúnmente para los catalizadores o soportes de catalizador. El proceso es, en principio, muy simple: una pasta húmeda del catalizador se alimenta a un sistema de transporte de tornillo y el tornillo obliga a atravesar dicha pasta por pequeños agujeros en una placa matriz al final del mecanismo (ver figura N°8). Este puede tener agujeros en forma de círculos, anillos, óvalos, etc. por lo que se pueden obtener estructuras de diferentes formas y tamaños. A medida que la cinta de la pasta emerge se corta a una longitud

deseada y dicha pasta se prepara por separado antes de alimentar el equipo. Las propiedades reológicas de la pasta son muy significativas, por lo que la formulación es la parte más importante en este proceso de conformación. En la mayoría de los casos, deben agregarse aditivos que ayuden a obtener las propiedades deseadas de la pasta, como aglomerantes para mejorar el comportamiento mecánico, agentes peptizantes para desaglomerar las partículas y material combustible para incrementar la microporosidad. (Moulijn, 1993).

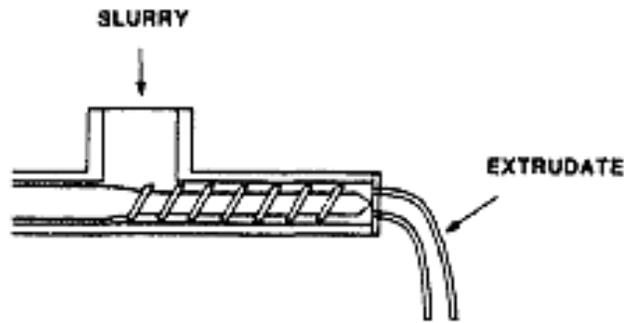


Figura N°8. Proceso de extrusión (Moulijn, 1993).

Zacahua (2011) desarrolla una tesis doctoral para obtener membranas porosas por el método de extrusión utilizando como materia prima zeolita, Metil-Celulosa como agente aglutinante y agua destilada. Las variables que considera son el tamaño de partícula de los polvos, el efecto del agente aglutinante y las temperaturas de calcinación. Bajo estas condiciones se obtuvo un procedimiento adecuado para obtener pasta de zeolita para la producción de extruidos a bajo costo. Por otra parte, Rangel (2003) obtiene satisfactoriamente estructuras cerámicas triangulares a base de alúmina usando el método de extrusión, donde el dispositivo para dicho procedimiento fue diseñado y fabricado por el autor.

I.2.3.4 OBTENCIÓN DE MONOLITOS ESFÉRICOS POR EL MÉTODO DE MOLDEADO EN ACEITE

El moldeado de esferas en fase líquida puede ser utilizado como una técnica de conformación de partículas esféricas resistentes del diámetro deseado. El concepto básico del moldeado en fase líquida consiste en la producción de esferas empleando un gotero con un agujero cilíndrico para formar las gotas de la suspensión de zeolita. Las gotas precipitadas pasan a través de una capa de aceite (a una temperatura aproximada de 90°C), ubicada en la parte superior de una columna, durante su movimiento a través de la capa de aceite, las gotas alcanzan la forma redonda debido a la tensión superficial existente. Luego las partículas consolidan su estructura esférica al ir atravesando una capa que contiene un medio gelificante, para finalmente ser lavadas y secadas. Con este método se pueden reproducir gotas uniformes de elevada relación superficie/masa, idealmente de igual tamaño, puesto que el agujero del cilindro tiene un tamaño específico. En la Figura N°9 se muestra la representación esquemática de la producción de esferas mediante el método de moldeado en fase líquida.

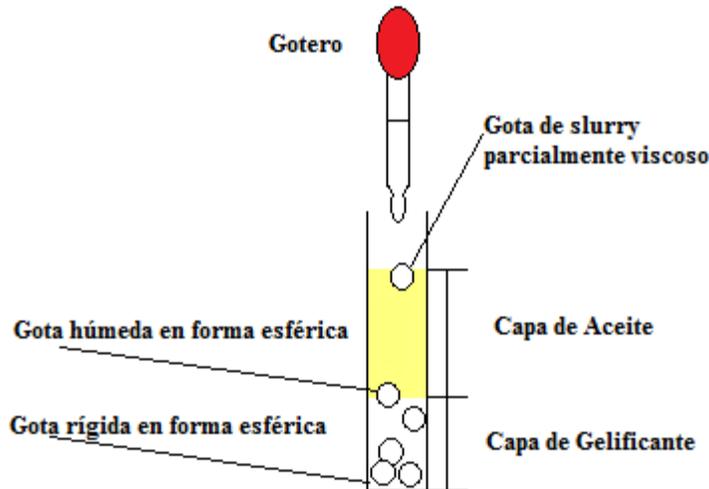


Figura N°9. Proceso de moldeado en fase líquida (Moulijn, 1993).

Di Prinzio (2001) realizó el estudio de la influencia del efecto de las propiedades iniciales de hidróxido de aluminio, de las condiciones de moldeo y la utilización de aditivos sobre las propiedades texturales, térmicas y mecánicas de soportes catalíticos esféricos de γ -Al₂O₃. Los resultados indicados por Di Prinzio mostraron que tanto las características iniciales de la materia prima, como las condiciones de moldeo tienen una gran influencia sobre las propiedades finales de las pellas. Sistemas altamente amorfos permitieron obtener gránulos resistentes y con un área superficial alta.

I.3 OBJETIVOS

En base a la información presentada, en este trabajo de investigación se plantea el siguiente objetivo general y los objetivos específicos.

I.3.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología para la adaptación morfológica de tamices moleculares para la deshidratación de gas natural.

I.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (a) Elaborar esponjas cerámicas aplicando el método de réplica de esponjas de poliuretano empleando mezcla de diferentes relaciones caolín-alúmina-agente aglutinante, calcinando a temperaturas comprendidas entre 700-1100 °C.
- (b) Elaborar esponjas metálicas recubiertas con zeolitas empleando los métodos de spray y washcoating.
- (c) Elaborar estrudados empleando diferentes mezclas zeolita-agente aglutinante, calcinando a temperaturas comprendidas entre 700-1100 °C.
- (d) Elaborar esferas con tamaños comprendidos entre 2-5 mm empleando diferentes mezclas zeolita-agente aglutinante, calcinando a temperaturas comprendidas entre 700-1100 °C.
- (e) Realizar la caracterización fisicoquímica de los sólidos elaborados evaluando resistencia mecánica, caída de presión, microscopía electrónica de barrido, área específica y capacidad de adsorción de agua.

CAPÍTULO II

MARCO METODOLÓGICO

A continuación se presenta la metodología empleada para alcanzar los objetivos propuestos, la cual estuvo conformada por diversas etapas. La primera consistió en la obtención de esponjas cerámicas aplicando el método de réplica de dos tipos de esponjas de poliuretano de distintos tamaños de poro variando las composiciones del “*slurry*” a preparar, los tiempos de agitación, los métodos de recubrimiento y las temperaturas de calcinación. Seguidamente, se elaboraron esponjas metálicas recubiertas utilizando los mejores parámetros obtenidos en la etapa anterior en cuanto a las variables a considerar en este caso. En la tercera etapa del procedimiento se obtuvieron estrudados a partir de diferentes mezclas al conformar la pasta que fue sometida a extrusión y posteriormente calcinada a diferentes temperaturas. Luego, se fabricaron esferas aplicando un procesamiento similar al de la etapa anterior, variando composiciones de la suspensión inicial y temperaturas de calcinación. Finalmente, se realizó la caracterización de todos los sólidos elaborados para seleccionar cual morfología arrojó mejores resultados en cuanto a resistencia mecánica, área específica, capacidad de adsorción y caída de presión.

II.1 TRATAMIENTO DEL MATERIAL DE PARTIDA

El tratamiento del material adsorbente de partida con la que se realizaron los ensayos consistió en triturar y tamizar los polvos que constituyen la materia prima a utilizar hasta obtener el tamaño de partícula deseado para cada caso. Para realizar estructuras a base de esponjas cerámicas y metálicas se obtuvieron tamaños de partícula entre 35 μm y 75 μm , para estrudados 105 μm y para esferas 50 μm .

Tanto las esponjas de poliuretano como la malla de aluminio fueron sometidas a un proceso de pretratamiento. Luego de cortar las esponjas en cubos de 2 cm de

lado, se lavaron con agua, solución jabonosa y acetona antes de comenzar el proceso de réplica. La malla de aluminio se recortó en fracciones con dimensiones de 10 cm de largo y 3 cm de ancho. Las tiras recortadas de la malla de aluminio fueron lavadas con una solución jabonosa y enjuagadas con abundante agua para remover todo el jabón. Luego, las estructuras se lavaron con acetona, agua destilada, hidróxido de sodio y ácido nítrico según el procedimiento descrito por Wang, L., Sakurai, M. y Kameyama, H. (2004) que consistió en:

- (a) Sumergir las estructuras en acetona para desgrasarlas, y en una solución acuosa de 20% p/p de NaOH por 1,5 minutos, para decaparlas.
- (b) Inmersión en una solución 30% p/p HNO₃ durante un minuto.
- (c) Secado durante 10 minutos en la estufa a 120°C.

II.2 ELABORACIÓN Y TRATAMIENTOS DE ADSORBENTES ESTRUCTURADOS CERÁMICOS Y METÁLICOS.

En la figura N°10 presentada a continuación, se observa el esquema de la metodología general que se implementó para la obtención de las estructuras cerámicas y metálicas.

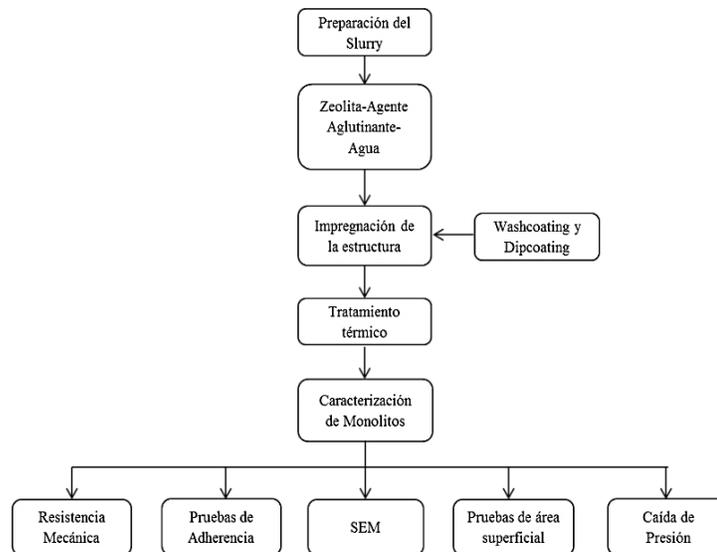


Figura N°10. Metodología para obtener estructuras metálicas y cerámicas.

De forma más específica, la figura 11 describe el procedimiento experimental utilizado para conseguir estructuras cerámicas por el método de réplica de esponjas de poliuretano, señalando las variables consideradas a lo largo del proceso para la evaluación de los mejores resultados que se obtuvieron en cada caso y, posteriormente se emplearon estos factores en la obtención de estructuras metálicas recubiertas con zeolita.

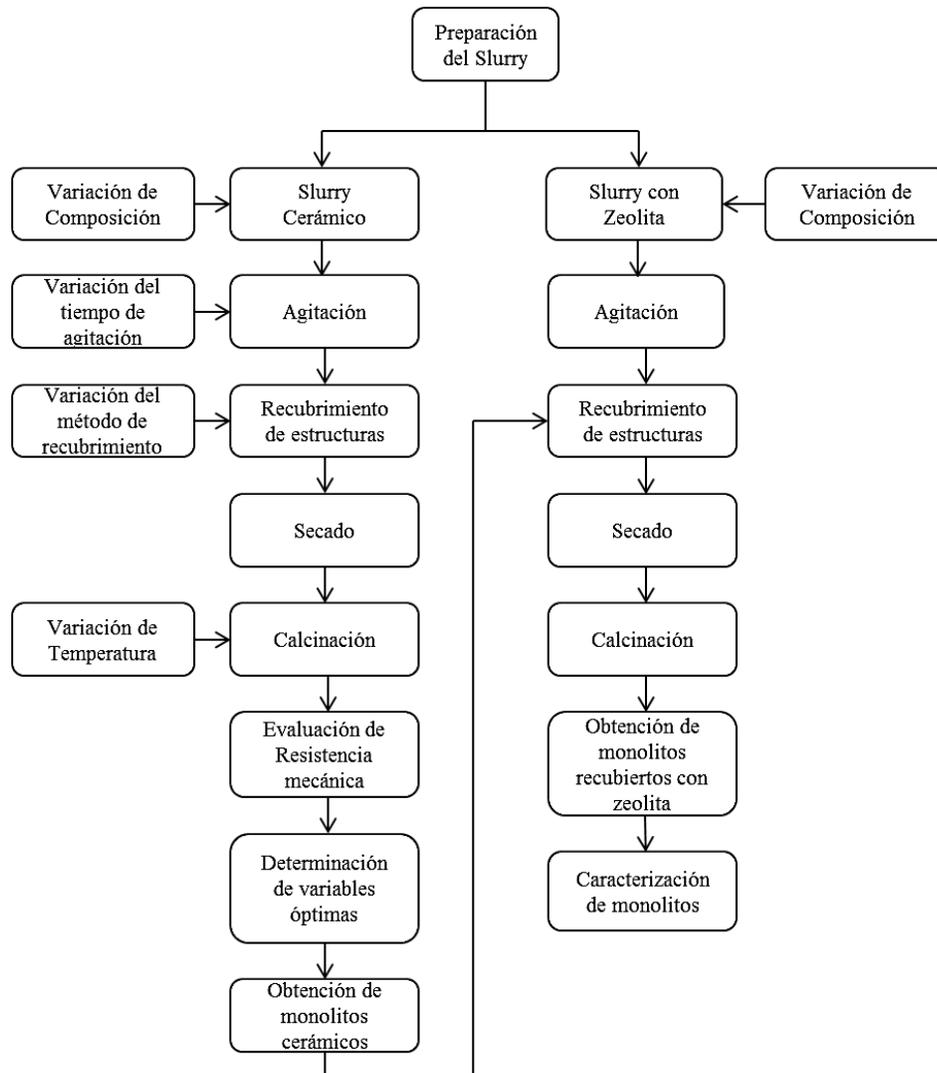


Figura N°11. Metodología para obtener estructuras cerámicas recubiertas con zeolita

Inicialmente se realizaron ensayos con una mezcla de 60% de alúmina, glicerina y distintas proporciones de agua destilada (10, 20, 30 y 35% en peso), hasta

que se obtuvo un *slurry* cuyas características físicas permitieron someterlo a agitación. Dicho período de agitación fue primero de 24 horas y luego de 48 horas a temperatura y presión atmosférica para evaluar el tiempo adecuado y aplicarlo en el resto de las suspensiones preparadas. Seguidamente, se hicieron pruebas experimentales variando los agentes aglutinantes a emplear: glicerina, fructosa, almidón, nyacol, alcohol polivinílico y aerosil. De igual forma, se experimentó intercambiando la alúmina por dos tipos de caolín. Posteriormente, se comprobó si utilizando alúmina y caolín (30% en peso de cada compuesto) en la misma suspensión mejoraba las propiedades de los monolitos. Finalmente, se identificó si la adición de magnesio como agente de dureza proporciona algún tipo de mejora en las propiedades de las estructuras. Para recubrir las esponjas de poliuretano con todas las suspensiones mencionadas se usó el método de “*washcoating*” con dos y tres inmersiones para evaluar el método con el que se obtiene mejor recubrimiento y luego se eliminó el exceso de la suspensión sometiendo las estructuras al siguiente proceso:

- a) Se incluyeron en una centrífuga a 30 rpm durante 5 minutos.
- b) Se secaron en un horno a 70°C durante 10 minutos.
- c) Se soplaron utilizando aire comprimido.

Como se deseaba obtener un desecante sólido que cumpliera con los parámetros adecuados de resistencia mecánica y área superficial específica, fue necesario sintetizar estructuras capaces de realizar una buena adsorción. Es por esto que se sometieron a un tratamiento térmico a 700°C durante cuatro horas con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Con los monolitos que se obtuvieron mejores resultados en cuanto a resistencia mecánica, luego de haber calcinado a 700°C, se llevaron a cabo las mismas pruebas variando la temperatura (900 y 1100°C) con la finalidad de identificar el valor más adecuado. Seguidamente, se efectuaron ensayos utilizando el método de “*spraycoating*” para cubrir los soportes cerámicos, variando el número de pintadas (2 o 3) y, finalmente se recubrieron las estructuras combinando

ambos métodos. Todos los monolitos fabricados fueron caracterizados para evaluar la resistencia mecánica de cada uno.

Los mejores monolitos cerámicos obtenidos en cuanto a resistencia mecánica en el procedimiento descrito anteriormente, fueron recubiertos utilizando el método más eficiente entre los dos antes descritos (*washcoating* y *spraycoating*) con el *slurry* que contiene zeolita. Para ello se prepararon dos suspensiones, una que contenía 60% de zeolita hidroxisodalita y 40% de agua destilada y otra con 50% de esta zeolita, 45% de agua y 5% del agente aglutinante que arrojó mejores resultados en las pruebas preliminares. Luego de cubrir las estructuras cerámicas, se secaron nuevamente a 70°C durante 2 horas y fueron sometidas a un proceso térmico a 550°C por 3 horas a una velocidad de calentamiento de 1°C/min siguiendo las recomendaciones de Buciuman (2001). Finalmente, las estructuras obtenidas fueron caracterizadas para verificar el área superficial, el grado de adherencia, la capacidad de adsorción y la caída de presión.

Para obtener estructuras metálicas recubiertas con zeolita, se utilizó una malla metálica de aluminio usualmente empleada como filtro para aires acondicionados. Después de haber lavado las estructuras metálicas, estas fueron pretratadas para mejorar la adherencia del adsorbente, sometiendo cada pieza a un proceso electroquímico de anodizado que aumenta la rugosidad superficial de los soportes metálicos. Dicho proceso de anodizado se realizó de la siguiente manera:

- a) Se preparó una solución electrolítica al 2% de ácido fluorhídrico (Botto e Iglesias, 2004; Linche y Vergara, 2005).
- b) Se pesaron las tiras de aluminio.
- c) Se conectaron las tiras de aluminio (ánodo) al extremo positivo de una fuente de poder.
- d) Se dispuso de un cátodo de acero inoxidable que fue conectado al extremo negativo de la fuente de poder.
- e) Se sumergieron los electrodos dentro de la solución electrolítica.

- f) Se ajustó el voltaje de 40 V (Vasquéz, 2009).
- g) Se esperaron 15 minutos para retirar los electrodos de la solución.
- h) Se pesaron las tiras de aluminio anodizadas.

Luego de este procedimiento, se preparó un “*primer*” que funcionó como interface entre el material adsorbente a depositar y la superficie del sustrato (González, 2005). Esto tiene como propósito garantizar una impregnación óptima de las estructuras con la suspensión a base del adsorbente sólido. La preparación del “*primer*” se realizó agitando a 80°C una mezcla 4% en p/p de polvo de Disperal, 16% de HNO₃ concentrado, completando con agua destilada (González, 2005). Luego, los soportes metálicos fueron sumergidos por 15 minutos en la solución y finalmente estos fueron secados a 80°C durante 24 horas y sometidos a un tratamiento térmico a 450°C utilizando una rampa de calentamiento de 5°C/min durante 3 horas.

Para impregnar los monolitos metálicos de forma tal que la carga sobre la superficie metálica (aluminio) fuese homogénea, se debieron sumergir y retirar las estructuras durante 5 minutos (Guédez, 2011). Los soportes se secaron a temperatura ambiente durante 24 horas, y finalmente se calcinaron a 450°C/min utilizando una rampa de calentamiento de 5°C/min durante 3 horas. El recubrimiento anterior se realizó empleando el método de “*washcoating*” en un principio y, posteriormente se utilizó un aerógrafo para recubrir los soportes por el método de “*spraycoating*” y evaluar los resultados arrojados en cada caso. Por último, las muestras fueron caracterizadas mediante microscopia electrónica de barrido, baño de ultrasonido y pruebas de caída de presión.

II.3 ELABORACIÓN DE MONOLITOS ESTRUCTURADOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE EXTRUSIÓN.

En la figura N°12 se muestra las cuatro etapas generales que se llevan a cabo para obtener monolitos estructurados por el método de extrusión.

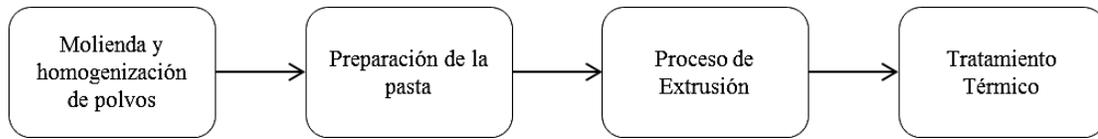


Figura N° 12. Metodología para la obtención de extruidos.

Para desarrollar esta morfología se utilizaron parámetros referenciales aplicados en estudios relacionados con el tema realizados por Barrera (2010), Rangel (2003) y Zacahua (2010). Primero, Zacahua (2010) sugiere moler los polvos en seco en un mortero y someterlos a un proceso de tamizado con mallas número 100, 150 y 200, la intención fue obtener partículas con tamaños menores a 105 μm . Luego, se procedió a la preparación de la pasta variando las composiciones de la misma para evaluar los resultados obtenidos en cada caso y se experimentó realizando dos pastas variando las proporciones de sólidos y el agente aglutinante hasta que se obtuvo una consistencia adecuada que permitió la extrusión. Los sólidos que se incluyeron fueron caolín y zeolita “Y” en un caso y alúmina y zeolita “Y” en el otro. Los cilindros obtenidos fueron cortados en 2 cm de longitud y secados a temperatura ambiente durante 24 horas. Finalmente, se sometieron a un tratamiento térmico a temperaturas de 700°C, 900°C y 1100°C a 1°C/min durante 4 horas para determinar el valor óptimo mediante la realización de pruebas de resistencia mecánica y área superficial. Cabe destacar que en este caso se utilizó zeolita tipo Y para efectos de comparación con los soportes estructurados cerámicos y esféricos, los cuales fueron recubiertos con zeolita hidroxí-sodalita.

II.4 ELABORACIÓN DE MONOLITOS ESTRUCTURADOS ESFÉRICOS.

Para la obtención de estas estructuras se prepararon soluciones variando la composición de los sólidos a utilizar con el fin de evaluar cual constitución arroja mejores resultado. Las suspensiones se prepararon considerando un 34% de sólido, 1% de Magnesio y 65% de agua destilada. Los sólidos a utilizar fueron zeolita, alúmina y caolín variando las proporciones de cada uno en las distintas suspensiones a preparar. En la tabla posterior se muestran las composiciones a utilizar:

Tabla N°4. Composiciones empleadas para las suspensiones a utilizar.

<i>Slurry</i> Esferas	% Zeolita	% Caolín	% Alúmina	% Agua	% Mg
N°1	24	10	-	65	1
N°2	17	17	-	65	1
N°3	24	-	10	65	1
N°4	17	-	17	65	1

Dichas suspensiones se sometieron a un proceso de agitación constante y se verificó cada 12 horas la densidad y viscosidad, hasta obtener valores dentro del rango de 1.15-2.30 g/cm³ (Di Prinzio, 2001). Para obtener las esferas se utilizó una de las metodologías empleadas por Di Prinzio, A. (2001), la cual consistió en combinar un proceso sol-gel con moldeado en tres tipos de aceites para evaluar los resultados en cada caso. Las esferas obtenidas se secaron por 12 horas a 60°C y, posteriormente se sometieron a un tratamiento de calcinación a temperaturas desde 700°C hasta 1100°C con una rampa de calentamiento de 2,5°C/min durante 3 horas. Finalmente, se realizaron pruebas para identificar la resistencia mecánica, la caída de presión y la capacidad de adsorción.

II.5 CARACTERIZACIONES DE LOS SOPORTES ESTRUCTURADOS CERÁMICOS, METÁLICOS, MONOLITOS CILÍNDRICOS Y ESFÉRICOS.

II.5.1 RESISTENCIA MECÁNICA.

Los adsorbentes son sometidos a condiciones severas como altas temperaturas, el peso y la caída dentro de una columna de aproximadamente 10 o 12 metros de altura, lo cual requiere buenas propiedades mecánicas. Para determinar este tipo de parámetros se emplean métodos estáticos y dinámicos. Mediante condiciones estáticas es posible evaluar la resistencia a la compresión, mientras que por condiciones dinámicas es posible estimar la resistencia al impacto.

El cálculo de la resistencia a la compresión se realizó mediante la compresión gradual de las estructuras, registrando el valor de la carga aplicada hasta que éstas se

fracturaron. La medida se repitió un par de veces para garantizar el valor numérico obtenido.

La resistencia al impacto se midió bajo múltiples impactos para cada tipo de estructura en conjunto a una energía constante. Se fijó el número de impactos antes de la fractura de las estructuras, y el número de estructuras fracturadas después de los impactos.

La Figura N°13 muestra la representación esquemática de los métodos empleados para medir la resistencia mecánica de las estructuras adsorbentes.

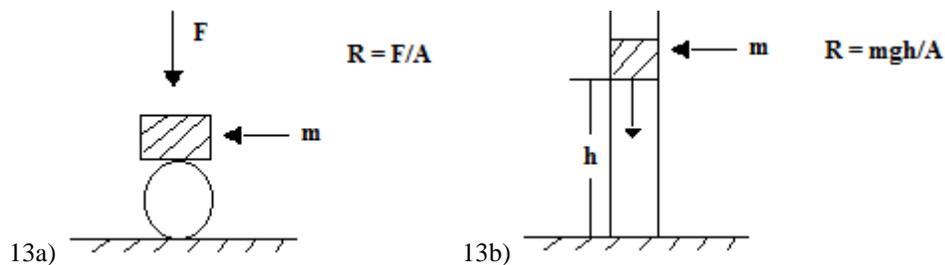


Figura N°13. 13a) Medida de la resistencia a la compresión. 13b) Medida de la resistencia al impacto.

II.5.2 CAÍDA DE PRESIÓN.

Se evaluó la caída de presión que se produce utilizando los distintos tipos de estructuras para realizar una comparación entre cada una de ellas, para ello se dispuso de un sistema conformado por un tubo con dos orificios conectado a un manómetro con tetracloruro de carbono (CCl_4) como fluido manométrico y la entrada de nitrógeno como fluido del proceso. Los diferentes desecantes fueron colocados en el interior del tubo y se les hizo pasar la corriente de nitrógeno para estudiar la variación de los cm de CCl_4 desplazados, los cuales son proporcionales a la variación del diferencial de presión generado por los sólidos adsorbentes. Previo a este procedimiento se utilizó un burbujómetro y un conómetro para determinar el caudal de nitrógeno que circuló por el sistema. La Figura N°14 presentada a continuación muestra el sistema desarrollado.



Figura N°14. Sistema instalado en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica para medidas de caída de presión.

II.5.3 ADHERENCIA POR BAÑO DE ULTRASONIDO

Esta técnica se realizó con el propósito de conocer la resistencia al descascarillado del material adsorbente sobre la base o soporte. La prueba de adherencia consistió en someter las estructuras al efecto de vibraciones proporcionadas por un baño de ultrasonido lleno de agua, que puede transmitir las ondas que se emiten. Luego de que los soportes fueron recubiertos con el *slurry* de zeolita y fueron calcinados, se introdujeron dentro de un beaker con una solución volátil, que en este caso fue etanol, para que el solvente se evaporara rápidamente. Posteriormente se colocó el beaker dentro del equipo de ultrasonido por 30 minutos aproximadamente, con la finalidad de reproducir las vibraciones de alta intensidad que generan las ondas de ultrasonido. Se pesaron las estructuras antes y después de realizar los ensayos para determinar el porcentaje de adherencia del material adsorbente depositado sobre los soportes recubiertos, el cual viene dado por la diferencia de masa. La siguiente figura presenta el aparato de ultrasonido utilizado, un Ultrasonic Cleaner Modelo 8845-30 Cole-Parmer:

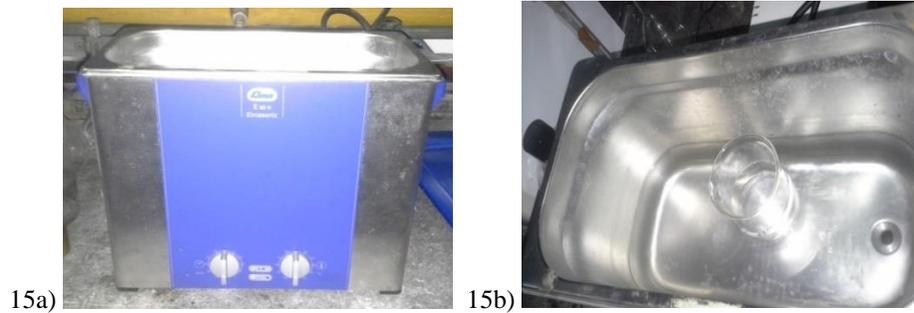


Figura N°15. Equipo de ultrasonido Ultrasonic Cleaner Modelo 8845-30 Cole-Parmer.

II.5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido es identificada como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos, por medio de un mapeo de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada para formar imágenes de alta resolución. Esta técnica fue aplicada a las estructuras revestidas con el mejor sustrato adsorbente obtenido para observar su morfología, y a su vez, para visualizar como se llevó a cabo el recubrimiento en el caso de las esponjas y cuál fue el grado de rugosidad que adquirieron los soportes metálicos; debido a la deposición de alúmina durante el proceso de anodizado. Previo a la experiencia se cubrieron las muestras con una capa delgada de oro para que estas adquirieran propiedades conductoras. Seguidamente las muestras fueron barridas con electrones acelerados, utilizando una aceleración de voltaje de 10-20 Kv y un rango de magnitud entre 35 y 2000x. Para realizar los análisis de EDX, medida de cavidades y sondeo global y puntual se emplearon dos equipos, el Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi S-2400, ubicado en la Escuela de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela; y el Microscopio de Electrónico de Barrido Oxford Instruments INCA X-Sight 7582, ubicado en el Laboratorio “E” adscrito a la Dirección de la Unidad de Laboratorios de la Universidad Simón Bolívar. Ambos equipos se muestran en la siguiente figura:



16a)



16b)

Figura N°16. 16a) Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi S-2400. b) Microscopio Electrónico de Barrido Oxford Instruments INCA X-Sight 7582.

II.5.5 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Para que el proceso de deshidratación de gas natural se lleve a cabo adecuadamente, éste tipo de estructuras debe poseer un área superficial específica adecuada, tal que pueda ser posible la adsorción de las moléculas de agua. Para medir este parámetro fue empleada la técnica de adsorción y desorción de nitrógeno, con el equipo Micromeritics Tristar 3000 ubicado en el Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Facultad de Ciencias de la UCV. Se obtuvieron las isothermas para cada muestra analizada utilizando las correlaciones de los métodos: BET, Langmuir y

Punto A, y a partir de las isothermas fue posible calcular y reportar el valor del área de estos sólidos microporosos. El equipo con el que se llevó a cabo éste análisis se presenta a continuación en la Figura N°17.



Figura N°17. Micromeritics Tristar 3000.

II.5.6 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE AGUA.

La capacidad de adsorción de los desecantes sólidos microporosos fue evaluada en un sistema estático en la Microbalanza Cahn 1000 acoplada a un sistema de alto vacío, la cual está integrada por una unidad de control donde se ubican los controles de operación; y por una unidad de pesado, formada por dos canastas (una para la muestra y otra para la tara) que se encuentran dentro de bulbos de vidrio Pyrex. El ensayo experimental de la capacidad de adsorción, después de haber registrado el peso inicial de la estructura, involucró la conformación del sistema de vacío; para alcanzar una presión de vacío de alrededor de 10⁻² Torr. Seguidamente se efectuó un tratamiento térmico en el cual la muestra fue calentada a 350°C y posteriormente enfriada a temperatura ambiente. Luego se activó el sistema de admisión de agua hasta que la estructura se saturó y la variación de la masa de la misma se mantuvo constante o fue despreciable. Se registró el peso final de la misma, y por diferencia de masa se determinó la cantidad de vapor de agua adsorbida. El sistema descrito se muestra posteriormente en la Figura N°18.



Figura N°18. Microbalanza Cahn 1000.

II.5.7. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO.

Para evaluar si las estructuras conformadas tenían capacidad para adsorber dióxido de carbono, las mismas fueron colocadas en un reactor tubular diseñado para permitir el paso de gas a través de los soportes y, al instalar los monolitos recubiertos con zeolita en este conducto se garantizó el sellado del mismo para asegurar que el gas traspasara únicamente dicha estructura, tal como se muestra en la figura N°19.



19a)



19b)

Figura N°19. 19a) Reactor tubular utilizado para evaluar capacidad de adsorción de CO_2 . 19b) Sellado de estructura cerámica recubierta con zeolita en reactor tubular.

Este sistema es dinámico y se encuentra conectado a un cromatógrafo con un detector de conductividad térmica (figura N°20) que, a su vez, transmite la señal hacia un ordenador, el cual registra los moles del gas luego que este atraviesa el reactor tubular que contiene la estructura recubierta con el sólido adsorbente. Primero, se realizó la medida de los moles iniciales de dióxido de carbono, inyectando este gas al sistema y utilizando Argón como gas de arrastre. Seguidamente, se registraron los moles de CO₂ luego que este gas atravesara el soporte recubierto para reconocer, por diferencia de moles, si se había realizado alguna adsorción en el proceso. Dichos moles se inspeccionaron hasta que se alcanzó aproximadamente el mismo valor obtenido al registrar los moles iniciales que atravesaban el sistema. Para determinar tanto los moles iniciales como los moles finales de CO₂, fue empleado el método de factor de respuesta (Ver Apéndice A).



Figura N°20. Cromatógrafo de Conductividad Térmica.

Adicionalmente, se evaluó la capacidad para la regeneración térmica de los soportes a bajas temperaturas, por lo cual se calentó el sistema hasta 150°C, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se repitió el procedimiento de inyección del gas en el sistema para evaluar, por diferencia de moles, si se había realizado el regenerado de las estructuras y qué tan eficiente era el mismo.

El sistema utilizado para evaluar la capacidad de adsorción de Dióxido de Carbono, fue una planta de regeneración ubicada en el Laboratorio de Refinación y

Petróleo de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Dicha planta se muestra a continuación, en la figura N°21.

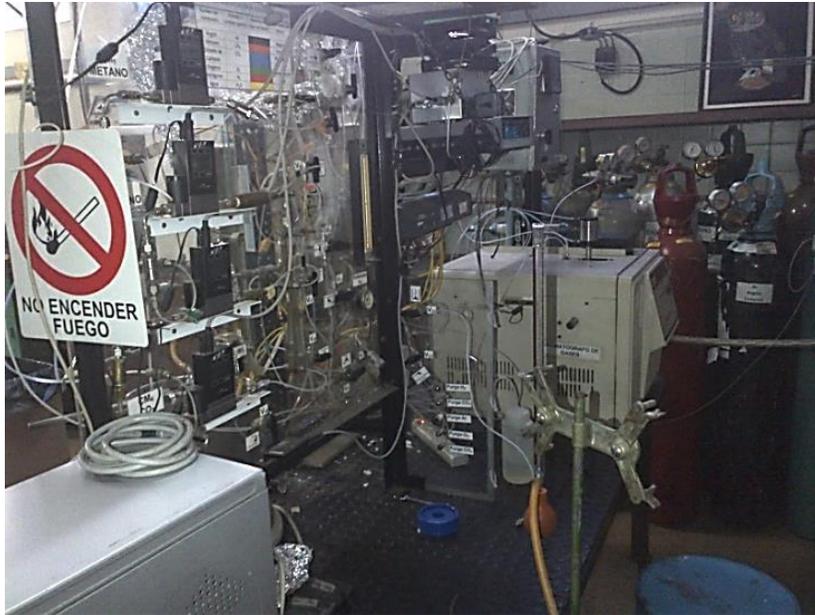


Figura N°21. Unidad de Evaluación de adsorbentes y catalizadores ubicada en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica, UCV.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el desarrollo de este capítulo, se muestran los resultados obtenidos a partir de la metodología empleada, así como la discusión y análisis de dichos resultados para alcanzar los objetivos propuestos en el presente Trabajo Especial de Grado.

III.1 ESPONJAS CERÁMICAS

Como se mencionó en la sección previa, para elaborar esponjas cerámicas utilizando el método de réplica de esponjas de poliuretano se partió de la realización de diferentes *slurries*, variando tanto los componentes que los conformaron como las proporciones de los mismos y las temperaturas a las cuales se realizó la calcinación de los monolitos. Además, se experimentó cambiando el método de recubrimiento a utilizar y el tiempo de agitación de las suspensiones preparadas. Finalmente, se recubrieron las esponjas cerámicas que presentaron los mejores resultados en cuanto a resistencia mecánica a la compresión con una suspensión que contenía en mayor proporción el polvo adsorbente, en este caso se utilizó zeolita hidroxí-sodalita de relación Si-Al igual a 2, la cual fue sintetizada en el Laboratorio de Tamices Moleculares ubicado en la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

II.1.1 Influencia de la cantidad de agua en la consistencia de las suspensiones cerámicas

Inicialmente, se evaluó el porcentaje de agua que debía ser utilizado en la preparación de los diferentes *slurries*, experimentando con suspensiones conformadas por alúmina como sólido y glicerina como agente aglutinante, variando la proporción de agua destilada en cada caso. En la tabla N°5 se muestran las cantidades utilizadas en las suspensiones, las proporciones que dichas cantidades representan y las observaciones más relevantes que se percibieron al mezclar los componentes.

Tabla N°5. Composición de *slurries* preparados para evaluar la proporción óptima de agua destilada.

<i>Slurry</i>	Composición (%)			Observaciones
	Al ₂ O ₃	Glicerina	Agua Destilada	
N°1	60	30	10	Visualmente de alta viscosidad
N°2	60	20	20	Visualmente de alta viscosidad
N°3	60	10	30	Visualmente de viscosidad moderada
N°4	50	10	40	Visualmente de viscosidad moderada

Al culminar la agitación de los *slurries* N°3 y N°4, se decidió impregnar las esponjas de poliuretano de mayor tamaño de poro con el *slurry* que contenía 40% de agua destilada, debido a que dicha suspensión no solidificaba rápidamente, a diferencia de la que contenía menor proporción de agua (30%) que solidificaba al retirarla del agitador. Estas esponjas fueron colocadas en un horno a 80°C durante 24 horas y posteriormente calcinadas a 700°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min y dicha temperatura se mantuvo durante 4 horas.

II.1.2 Efecto de la variación del tiempo de agitación en la consistencia de las suspensiones cerámicas.

La agitación de las suspensiones se realiza para disminuir el tamaño de partícula de los polvos incluidos en las mismas. Para seleccionar el período de agitación a emplearse, se prepararon en paralelo nuevamente dos *slurries* conformados por 55% de alúmina, 40% de agua y 5% de glicerina (*slurry* N°5) y se colocaron en agitación durante 24 y 48 horas respectivamente. Lo que se buscaba era obtener una suspensión con una consistencia similar a la de un esmalte de uñas o un lápiz corrector “tipp-ex” que pintara las paredes del beaker y, al finalizar los períodos, se observó que para ambos casos se alcanzaron estas condiciones por lo que se

decidió implementar el menor de estos tiempos para el resto de las experimentaciones.

III.1.3 Influencia del agente aglutinante, sólido base y temperatura de calcinación en la resistencia a la compresión de las estructuras.

Se procedió a examinar entre diferentes agentes aglutinantes para identificar el que arrojará los mejores resultados en cuanto a resistencia mecánica a la compresión luego de la calcinación a 700 °C. Dichos agentes fueron glicerina, fructosa, almidón, nyacol, una solución acuosa de alcohol polivinílico al 20% p/p y una de aerosil al 10% en peso de este componente. Inicialmente, se experimentó utilizando 10% de cada uno de estos agentes en una suspensión con 50% de alúmina como sólido base y la proporción de agua destilada seleccionada previamente. La impregnación se realizó por “washcoating” variando el número de veces en que se sumergieron los soportes (2 y 3 veces) en el *slurry* para luego retirar el exceso colocándolos en una centrífuga a 30 rpm, secándolos durante 10 minutos y sometiéndolos a soplado con aire utilizando un compresor. En la figura N°22 se muestra la centrífuga y el compresor utilizado.



Figura N°22. 22a) Compresor utilizado para el proceso de impregnación. 22b) Centrífuga utilizada para el proceso de impregnación.

(a) Fructosa: Luego de la agitación, se notaban dos fases en el *slurry*. Se realizó la impregnación sumergiendo dos y tres veces los soportes. Al retirar las esponjas recubiertas, las mismas presentaron un color marrón oscuro. Posterior a la calcinación a 700°C, el soporte de poliuretano había

desaparecido pero la mezcla cerámica no tomó la forma del soporte obteniéndose un polvillo marrón en todas las estructuras.



Figura N°23. 23a) *Slurry* N°6 luego de agitación durante 24 horas. 23b) Esponjas recubiertas con *slurry* N°6 luego de secado a 80°C.

(b) Almidón: se obtuvo una mezcla heterogénea, donde se percibían dos fases bien marcadas. Se varió el número de impregnaciones y, luego del secado a 80°C se notó que las esponjas que se habían sumergido en la suspensión tres veces presentaban mayor cantidad de masa adherida a la esponja. Al culminar la calcinación, el soporte de poliuretano había desaparecido pero la mezcla cerámica no adquirió la forma de dicho soporte.



Figura N°24. 24a) *Slurry* N°7 luego de agitación por 24 horas. 24b) Esponjas cerámicas luego de secado a 80°C. 24c) Mezcla cerámica N°7 luego de calcinación a 700°C.

(c) Glicerina: Al utilizar este agente aglutinante se obtuvo una mezcla que solidificaba al retirarla de agitación, por lo cual no fue posible realizar una impregnación uniforme de las esponjas de poliuretano. Luego del secado se había perdido una gran cantidad de masa de los soportes por lo cual se decidió no someterlas a calcinación.



Figura N°25. Esponjas recubiertas con *slurry* N°8 luego de secado a 80°C.

(d) Nyacol: Al retirar la suspensión de agitación se obtuvo una mezcla homogénea la cual permitió un recubrimiento uniforme de los soportes. Se realizó el recubrimiento por *washcoating* y, posteriormente, se colocaron en un horno a la temperatura y tiempo de secado mencionados previamente. Finalmente, se sometieron a calcinación a 700°C y, al transcurrir el tiempo estipulado el soporte había desaparecido y se obtuvo una esponja cerámica con una morfología definida aunque visualmente de poca porosidad y se fracturaban fácilmente.

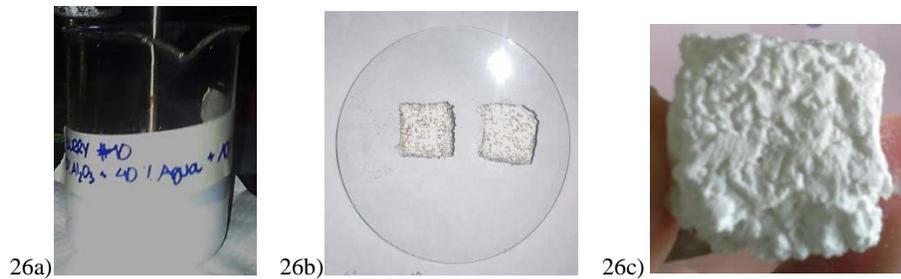


Figura N°26. 26a) *Slurry* cerámico N°9 luego de agitación. 26b) Esponjas recubiertas con *slurry* N°9 luego de secado. 26c) Mezcla cerámica obtenida luego de calcinación a 700°C.

(e) Alcohol Polivinílico: Para emplear este agente aglutinante en la mezcla cerámica se preparó una solución acuosa de 20% p/p de alcohol polivinílico agitando durante 15 minutos a 70°C aproximadamente. Posteriormente, se agregó la cantidad indicada en la suspensión y se sometió a agitación. Luego del secado y calcinación a 700°C se obtuvieron estructuras similares a los soportes de poliuretano pero las mismas eran débiles y se fracturaban fácilmente.



Figura N°27. Esponjas cerámicas N°10 luego de calcinación a 700°C.

(f) **Aerosil:** se preparó una solución acuosa constituida por 10% p/p de aerosil 50, la cual estuvo en agitación durante aproximadamente 1 hora para disminuir el tamaño de partícula de este agente. Al agregar esta solución a la suspensión cerámica se obtuvo una mezcla homogénea (*slurry* N°11) y, luego de la calcinación a 700°C de los monolitos impregnados con dicha mezcla, se obtuvieron estructuras que adoptaron la forma de la esponja de poliuretano pero se fracturaban al manipularlas.

A continuación, se procedió a preparar diferentes *slurries* utilizando como sólidos base dos tipos diferentes de caolín, los agentes aglutinantes con los que se logró la formación de la esponja previamente (APV, Nyacol y Aerosil) y manteniendo la proporción de agua mencionada anteriormente. Adicionalmente, se experimentó agregando Magnesio a la mezcla y combinando dos sólidos base en una misma suspensión para evaluar si se notaba algún cambio en cuanto a la resistencia mecánica a la compresión de los monolitos calcinados. En la tabla N°6 se detalla el tipo de sólido y el agente aglutinante utilizado en cada suspensión.

Tabla N°6. Composición de *slurries* preparados para evaluar el mejor agente aglutinante.

<i>Slurry</i>	Sólido Utilizado	Agente Aglutinante	Proporciones (%)			
			Caolín	AA	Agua	Mg
N°12	Caolín Blanco	Nyacol	50	10	40	-
N°13	Caolín Blanco	APV	50	10	40	-
N°14	Caolín Marrón	APV	50	10	40	-

Tabla N°6 (Continuación). Composición de *slurries* preparados para evaluar el mejor agente aglutinante

<i>Slurry</i>	Sólido Base Utilizado	Agente Aglutinante	Cantidad (g)			
			Sólido Base	AA	Agua	Mg
N°15	Caolín Blanco	APV	50	9	40	1
N°16	Caolín Marrón	APV	50	9	40	1
N°17	Caolín Marrón + Alúmina	APV	50	10	40	-
N°18	Caolín Marrón	Aerosil 50	50	10	40	-

Al preparar los diferentes *slurries* utilizando caolín como sólido, se obtuvieron suspensiones homogéneas que permitieron la impregnación uniforme de los soportes de poliuretano y, luego de la calcinación la mezcla cerámica adoptaba la forma de las esponjas de poliuretano.

Para escoger tanto el agente aglutinante como el sólido base, se procedió a realizar las primeras pruebas de resistencia mecánica a la compresión a cada uno de los monolitos calcinados a 700°C, sometiéndolos paulatinamente a diferentes pesos hasta que se observó alguna fractura en la estructura. Es importante destacar que el peso máximo disponible al cual fueron sometidas las estructuras fue de 5.500 gramos. En la figura N°29 se muestra el método utilizado para evaluar la resistencia mecánica de los monolitos y, en la tabla N°7 se muestra el peso resistido por cada una de ellas.



Figura N°28. Procedimiento utilizado para evaluar la resistencia mecánica de las estructuras cerámicas.

Tabla N°7. Peso resistido por cada uno de los monolitos cerámicos calcinados a 700°C.

<i>Slurry</i>	Sólido Base	Agente Aglutinante	Peso Soportado (g)	Resistencia a la Compresión (MPa)
N°9	Alúmina	Nyacol	450	0,0011
N°10	Alúmina	APV	250	0,0006
N°11	Alúmina	Aerosil 50	500	0,0012
N°12	Caolín Blanco	Nyacol	4.500	0,0110
N°13	Caolín Blanco	APV	1.200	0,0029
N°14	Caolín Marrón	APV	2.200	0,0054
N°15	Caolín Blanco	APV	150	0,0004
N°16	Caolín Marrón	APV	1.900	0,0047
N°17	Caolín Marrón + Alúmina	APV	1.500	0,0037
N°18	Caolín Marrón	Aerosil 50	4.500	0,0110

Al observar estos resultados, es importante destacar que la adición de Magnesio no atribuye ninguna ventaja en cuanto a la resistencia a la compresión de los monolitos. Además, al combinar dos sólidos base en una misma suspensión, no se obtuvieron cambios significativos en la resistencia de las estructuras. Por otra parte, se puede notar que las estructuras conformadas por los *slurries* N°12 y N°18 soportaron el mayor peso y poseen una resistencia a la compresión de 0,011 MPa. Por lo anterior, se escogieron estas estructuras para realizar la calcinación a 900°C y, adicionalmente se decidió seguir probando el *slurry* N°14 porque, a pesar de que resistió menor peso, el monolito obtenido era mucho más poroso a la vista. En la figura N°29, se muestran estas estructuras.

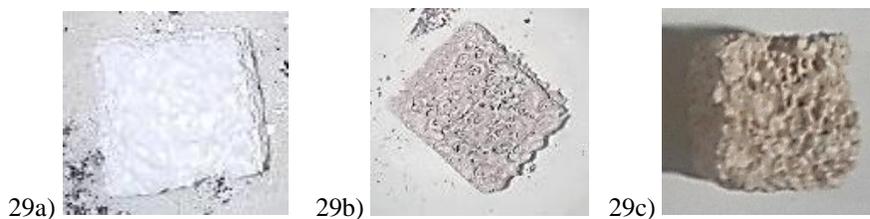


Figura N°29. Estructuras obtenidas luego de calcinación a 700°C. 29a) *Slurry* N°13. 29b) *Slurry* N°14. 29c) *Slurry* N°15.

Para esto, se recubrieron impregnando 3 veces las esponjas de poliuretano de mayor tamaño con estas suspensiones y se realizó el mismo procedimiento para evaluar la resistencia mecánica a la compresión de las estructuras obtenidas. En la figura N°30 se muestran dichas estructuras y, seguidamente se exponen los resultados en cuanto al peso resistido por estos monolitos en la tabla N°8.

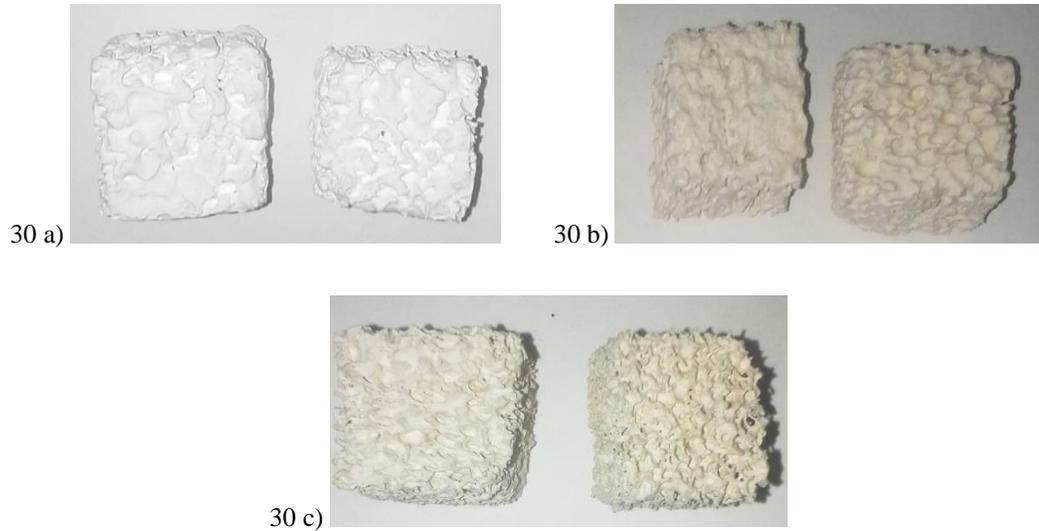


Figura N°30. Estructuras obtenidas luego de calcinación a 900°C. 30a) *Slurry* N°12. 30b) *Slurry* N°14. 30c) *Slurry* N°18.

Tabla N°8. Peso resistido por cada uno de los monolitos cerámicos calcinados a 900°C.

<i>Slurry</i>	Peso Soportado (g)	Resistencia a la Compresión (MPa)
N°12	5.500	0,0135
N°14	5.500	0,0135
N°18	5.500	0,0135

Todos los monolitos obtenidos bajo estas condiciones de temperatura de calcinación tuvieron una alta resistencia mecánica a la compresión, soportando valores de 0,0135 MPa. Es relevante mencionar que estas estructuras resistieron el peso máximo disponible para realizar esta experimentación (5.500 g) sin presentar fracturas.

Finalmente, para evaluar el efecto de la variación de la temperatura de calcinación en la resistencia mecánica de las estructuras obtenidas se sometieron los monolitos recubiertos con los *slurries* N°12, 14 y 18 a calcinación hasta 1100°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min durante 4 horas y se realizaron las pruebas de resistencia mecánica a cada uno. En la figura N°31 se muestran las estructuras obtenidas bajo estas condiciones y, seguidamente se exponen los resultados en cuanto al peso resistido por estos monolitos en la tabla N°9.



Figura N°31. Estructuras luego de calcinación a 1100°C. 34a) *Slurry*N°12. 34b) *Slurry* N°14. 34c) *Slurry* N°18.

Tabla N°9. Peso resistido por por cada uno de los monolitos cerámicos calcinados a 1100°C.

<i>Slurry</i>	Peso Soportado (g)	Resistencia a la compresión (MPa)
N°12	-	-
N°14	2,000	0,0049
N°18	3,500	0,0086

En primer lugar, al observar los resultados referentes a la resistencia mecánica de los monolitos calcinados a diferentes temperaturas, se pudo descartar el nyacol como agente aglutinante, debido a que el mismo se fracturó completamente al calcinarlo a 1100°C obteniéndose un polvillo blanco.

Ahora bien, al evaluar la variación de la temperatura de calcinación en la resistencia mecánica de los monolitos cerámicos, se pudo apreciar que la misma aumentó considerablemente de 700°C a 900°C, alcanzó un máximo y luego decayó

de forma importante al aumentar la temperatura de calcinación hasta 1100°C, como se muestra en la figura N°32.

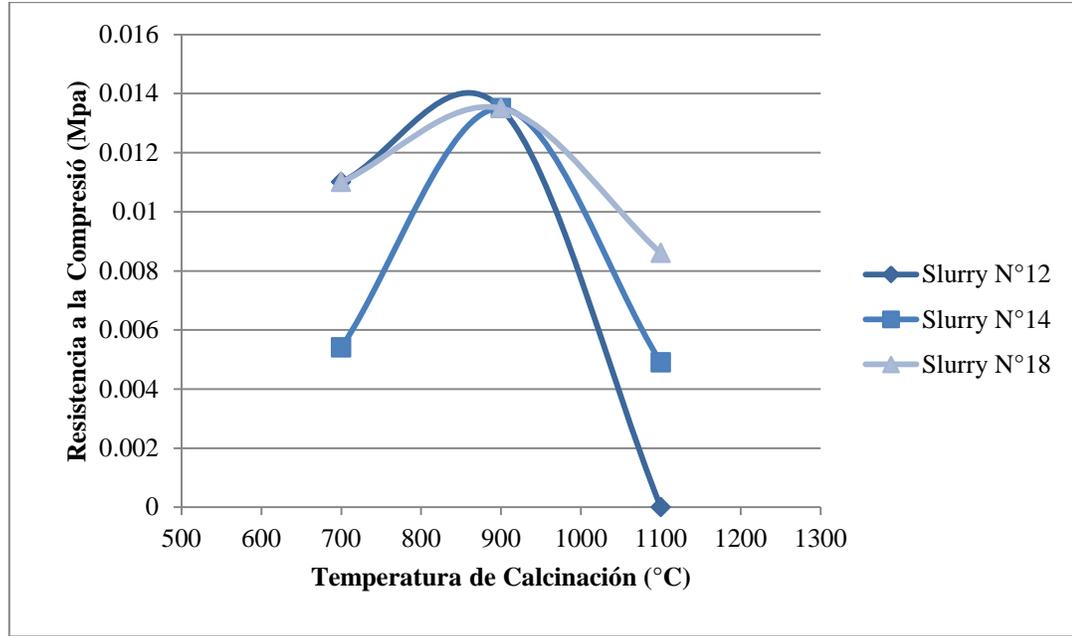
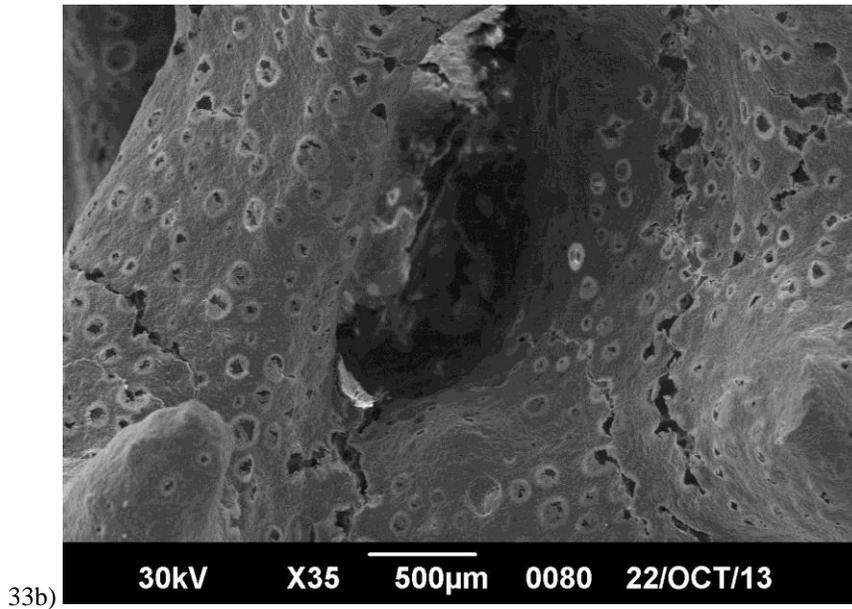
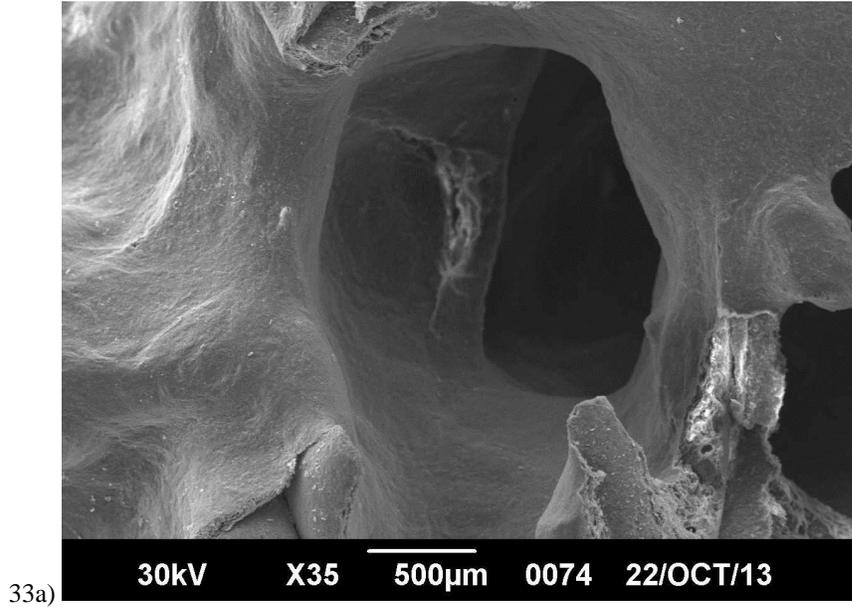


Figura N°32. Influencia de la temperatura de calcinación en la resistencia mecánica de los monolitos cerámicos.

La resistencia mecánica a la compresión aumentó considerablemente desde 700°C, donde se obtuvo un valor máximo de 0,0110 MPa, hasta 900°C cuyo valor obtenido fue 0,0135 MPa para todos los casos. En este valor de temperatura, las estructuras alcanzaron un máximo y, luego de este, la resistencia mecánica a la compresión decae drásticamente hasta el punto que una de las estructuras estaba completamente fracturada al retirarla del proceso térmico de calcinación. Además, se observó que al calcinar a 900°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min durante 4 horas se alcanzaron excelentes resultados en cuanto a la resistencia mecánica a la compresión de las estructuras cerámicas.

En la figura N°33 se presenta la MEB para la estructura conformada por el *slurry* N°18 a 900°C y a 1100°C respectivamente. En la misma se pueden apreciar fracturas a lo largo del monolito cuando fue sometido a tratamiento térmico hasta 1100°C (33b) y 33c)), lo que muestra que a esta temperatura algún componente de la

suspensión cerámica se evaporó abruptamente y, por esta razón, se justifica que la resistencia mecánica a la compresión haya descendido drásticamente. Por otra parte, al observar la imagen captada para la estructura calcinada a 900°C se aprecia que la misma es estable en toda la superficie.



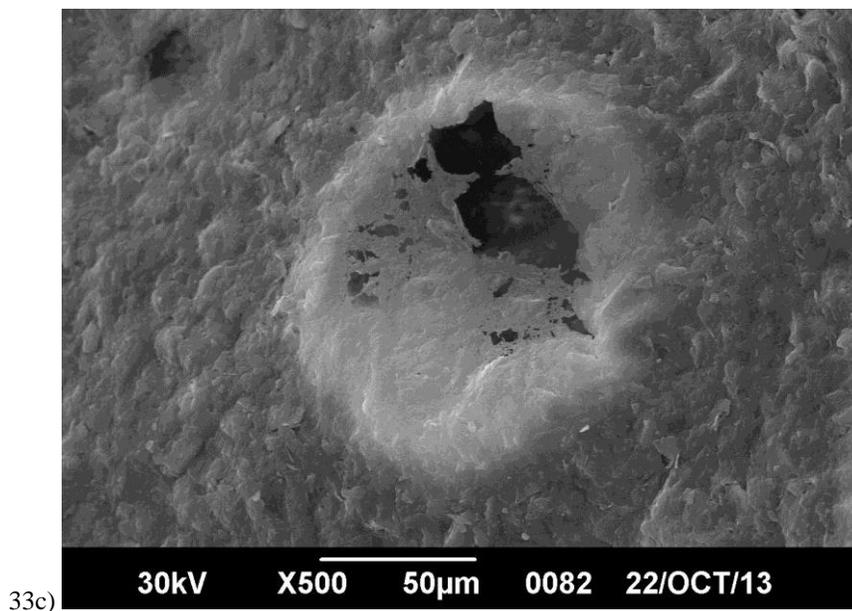


Figura N°33. MEB de estructuras cerámicas calcinadas. 33a) 900°C. 33b) 1100°C. 33c) Fractura observada al calcinar a 1100°C

Basado en los resultados obtenidos y mostrados previamente en cuanto a la resistencia mecánica a la compresión de las estructuras, en esta investigación se propone utilizar caolín como sólido base y aerosil como agente aglutinante al elaborar suspensiones cerámicas, además de emplear 900°C como temperatura de calcinación para los soportes cerámicos.

III.1.4. Método de Recubrimiento

Consecutivamente, se procedió a experimentar utilizando el método de recubrimiento “*spraycoating*” empleando un aerógrafo de doble acción marca Truper conectado a un compresor, mostrado en la figura N°34.



Figura N°34. Aerógrafo de doble acción marca Truper.

Cabe destacar que a este equipo se le realizaron algunas modificaciones para aumentar la presión del aire comprimido que pasaba a través del mismo y evitar obstrucciones, permitiendo que la suspensión emergiera de manera uniforme. El mismo fue cargado con los *slurries* N°14 y N°18 para rociar varias esponjas de poliuretano de tamaño de poro mayor, modificando el número de rociadas entre dos y tres para evaluar los resultados que se obtuvieron en cada caso en cuanto a la resistencia mecánica de los monolitos. En la figura N°35 se presentan los monolitos obtenidos luego de calcinar a 900°C las esponjas rociadas 2 y 3 veces respectivamente y, en la tabla N°10 se presentan la resistencia mecánica a la compresión de cada estructura.





Figura N°35. Monolitos cerámicos obtenidos por el método de recubrimiento *spraycoating* aplicado 2 y 3 veces, luego de calcinación a 900°C. 37a) *Slurry* N°14. 37b) *Slurry* N°18.

Tabla N°10. Peso resistido por cada uno de los monolitos recubiertos por *spraycoating* calcinados a 900°C.

<i>Slurry</i>	Número de Rociadas	Peso Soportado (g)	Resistencia a la compresión (Mpa)	Observaciones
N°14	2	150	0,0004	Se fracturó totalmente
	3	350	0,0009	Se fracturó totalmente
N°18	2	400	0,0010	Se fracturó totalmente
	3	650	0,0016	Se fracturó totalmente

Al observar lo expuesto en la tabla anterior, se decidió seleccionar el aerosil como el agente aglutinante más eficiente, debido que al incluirlo en las suspensiones cerámicas se obtienen estructuras resistentes, buena porosidad a la vista y una morfología bastante similar a la de las esponjas de poliuretano. Por otra parte, los resultados mostrados anteriormente en cuanto a la resistencia mecánica de los monolitos recubiertos por “*spraycoating*” demuestran que este método no es eficiente si se realiza bajo estas condiciones. En la figura N°36 se presenta la MEB para los soportes cerámicos obtenidos por rociado.

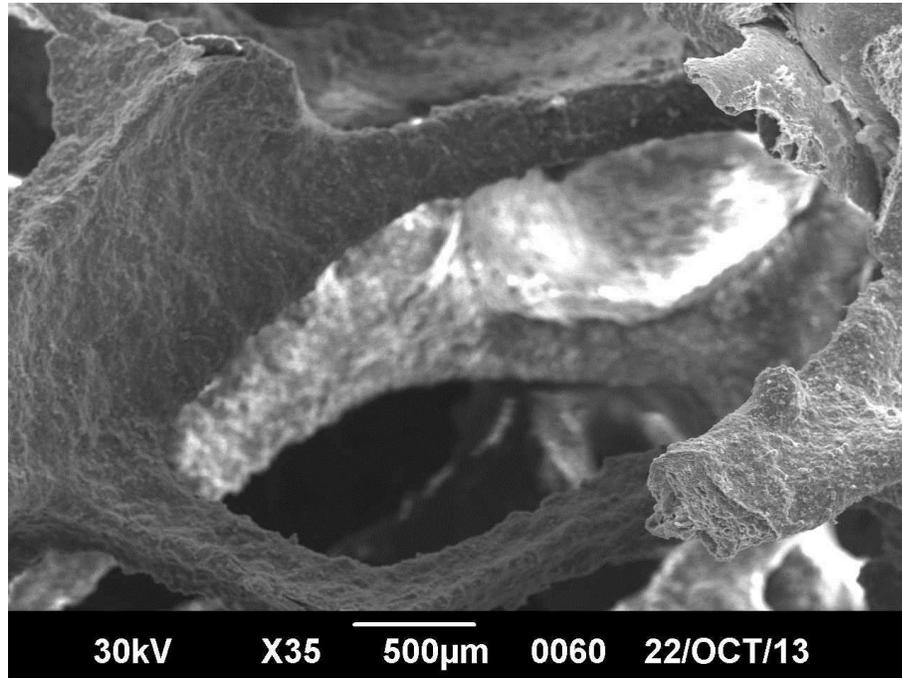


Figura N°36. MEB Soporte cerámico recubierto utilizando “spraycoating” 3 veces.

Se puede apreciar, en la figura N°34, que la estructura posee una gran porosidad pero, la conformación de la misma se fractura fácilmente, porque el espesor de los filamentos que rodean estos poros es bastante reducido, lo que explica que los soportes presentaran una baja resistencia a la compresión, cuyo valor máximo fue de 0,0016 MPa.

Además, lo anterior también se justifica al comparar los pesos de los monolitos recubiertos por este método con el de las estructuras alcanzadas por “washcoating”, debido a que estas últimas ganaron una gran cantidad de masa al compararlas con las obtenidas por rociado. A pesar de esto, es importante destacar que las estructuras recubiertas con el aerógrafo de doble acción mostraron una alta porosidad a la vista y una morfología mucho más parecida a la de las esponjas de poliuretano si se compara con los monolitos obtenidos al recubrir las esponjas por inmersión. Es por esto que se decidió pesar los monolitos obtenidos utilizando el recubrimiento por “washcoating”, para conocer el porcentaje de masa que debía adherirse a la esponja de poliuretano para obtener estructuras altamente resistentes,

como fue el caso de las conformadas con aerosil y calcinadas a 900°C. En la tabla N°11 se muestra el peso de la esponjas de poliuretano sin recubrir y el alcanzado luego del recubrimiento con el *slurry* N°18.

Tabla N°11. Pesos de monolito cerámico recubierto con *slurry* N°20.

Peso Esponja Poliuretano (g)	Peso Esponja Recubierta antes de calcinación (g)	Peso Monolito cerámico luego de calcinación (g)
0,2134	5,2456	4,7643

Para obtener monolitos resistentes como es el caso de los recubiertos con el *slurry* N°18 y calcinados a 900°C, el peso de la esponja recubierta antes de la calcinación debe ser aproximadamente 32 veces el peso de la esponja de poliuretano y, luego de la calcinación, el monolito debe tener un peso 27 veces mayor al del soporte de las esponjas de poliuretano utilizadas en esta investigación. Es importante destacar que el peso de la estructura luego de la calcinación es 1,128 gramos menos debido a que el soporte de poliuretano desaparece al calcinar el monolito y el agua contenida en la suspensión se evapora.

A continuación, se decidió combinar los métodos de recubrimiento mencionados anteriormente hasta obtener pesos similares a los mostrados en la tabla N°13. Las secuencias utilizadas para impregnar las esponjas fueron las siguientes:

- (a) Recubrimiento por “*washcoating*” o inmersión tres veces, seguido por la eliminación del exceso utilizando aire comprimido, secado de la estructura durante 10 minutos y se recubrió nuevamente por inmersión.
- (b) Recubrimiento por inmersión, eliminación de exceso utilizando aire comprimido y secado durante 10 minutos (esta secuencia en el procedimiento se realizó dos veces a cada esponja).
- (c) Recubrimiento por inmersión, eliminación de exceso con aire comprimido, secado durante 10 minutos, recubrimiento por rociado utilizando el aerógrafo, secado y rociado nuevamente.

(d) Recubrimiento por “*spraycoating*” 6 veces, secando las estructuras antes de cada rociada.

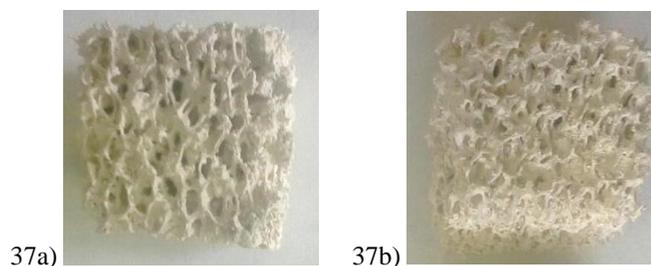
Los pesos obtenidos en cada caso se detallan en la tabla N°12, incluyendo algunas observaciones importantes.

Tabla N°12. Pesos de las estructuras recubiertas combinando métodos de recubrimiento luego de calcinar a 900°C.

Recubrimiento	Peso soporte de poliuretano (g).	Peso esponja recubierta (g)	Peso estructura luego de calcinación (g)	Observaciones
(a)	0,2045	5,4787	4,8012	La estructura es muy poco porosa a la vista.
(b)	0,2133	5,2134	4,8755	La estructura es poco porosa a la vista.
(c)	0,2245	5,3987	5,0921	La estructura es porosa a la vista.
(d)	0,2274	3,4354	2,4297	La estructura es muy porosa a la vista.

Es importante destacar que el peso de las esponjas recubiertas utilizando la secuencia (d) fue menor al compararlo con el resto de los recubrimientos empleados, debido a que se observó que la porosidad disminuía considerablemente cuando se realizó la sexta rociada y se decidió detener el recubrimiento en este punto.

A continuación, en la figura N°37 se muestran estos monolitos luego de la calcinación a 900°C y en la tabla N°13 se detallan los pesos resistidos por cada una de las estructuras recubiertas y su resistencia mecánica a la compresión, utilizando la combinación de métodos de recubrimiento



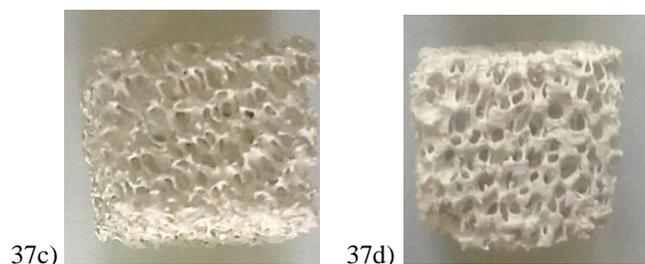


Figura N°37. Estructuras recubiertas combinando diferentes métodos de impregnación luego de calcinación a 900°C.

Tabla N°13. Pesos resistidos por los monolitos recubiertos utilizando métodos combinados para la impregnación.

Recubrimiento	Peso resistido (g)	Resistencia a la Compresión (MPa)
(a)	5,500	0,0135
(b)	5,500	0,0135
(c)	5,500	0,0135
(d)	3,600	0,0088

El método de recubrimiento utilizando únicamente el rociado con el aerógrafo fue descartado, debido a que las estructuras obtenidas bajo esta técnica eran débiles y se fracturaban al someterlas a pesos mayores a 3.600 gramos.

Posteriormente, se procedió a cubrir estos monolitos cerámicos con dos suspensiones que contenían diferentes proporciones de zeolita hidroxí-sodalita (previamente molida y tamizada) para evaluar los resultados obtenidos en cada caso. Una de ellas fue preparada mezclando 60% de zeolita y 40% de agua destilada y la otra 50% de zeolita, 45% de agua destilada y 5% de aerosil, ambas suspensiones fueron sometidas a agitación durante 24 horas. Luego de la agitación, se observó que el *slurry* zeolita N°1 era altamente viscoso, por lo que se dificultó el recubrimiento de los soportes cerámicos, debido a que se formaba una capa de zeolita en el exterior de la esponja y no se recubría la parte interna de la misma y, se perdía la porosidad del soporte cerámico. En la figura N°38 se muestra un ejemplo de la situación descrita previamente.



Figura N°38. Soporte cerámico recubierto con *Slurry* Zeolita N°1.

La consistencia del *slurry* zeolita N°2 permitió realizar el recubrimiento de los soportes cerámicos, combinando los distintos métodos de recubrimiento, tal como se detalló previamente. Los monolitos ya recubiertos fueron secados en un horno a 70°C durante 2 horas y posteriormente calcinados a 550°C con una rampa de calentamiento de 1°C/min y esta temperatura se mantuvo durante 3 horas. En la figura N°39 se muestran los monolitos recubiertos con la suspensión que contenía la zeolita hidroxisodalita luego del proceso térmico de calcinación.

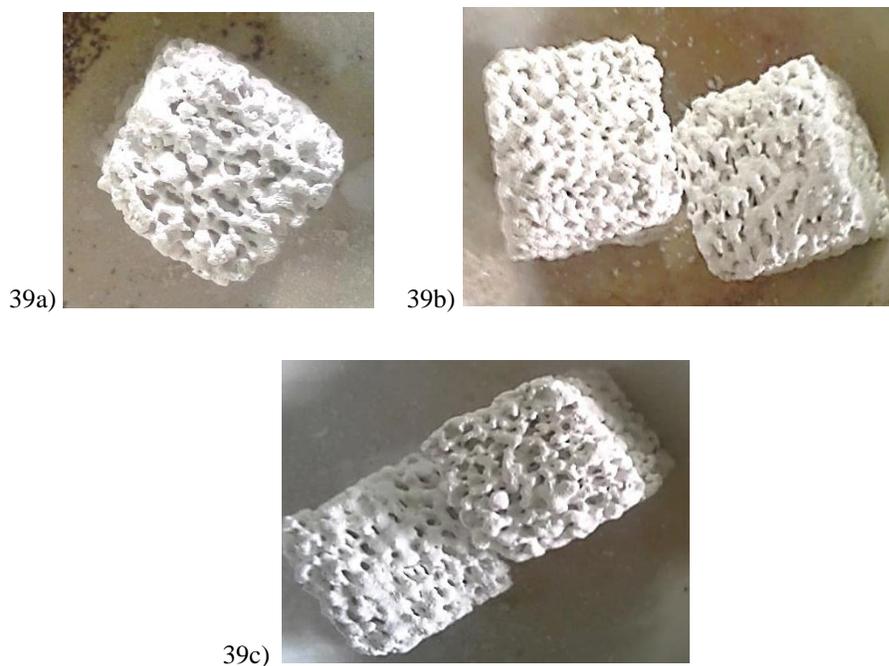


Figura N°39. Monolitos cerámicos recubiertos con zeolita hidroxisodalita luego de calcinación a 550°C. 39a) Recubrimiento (a). 39b) Recubrimiento (b). 39c) Recubrimiento (c).

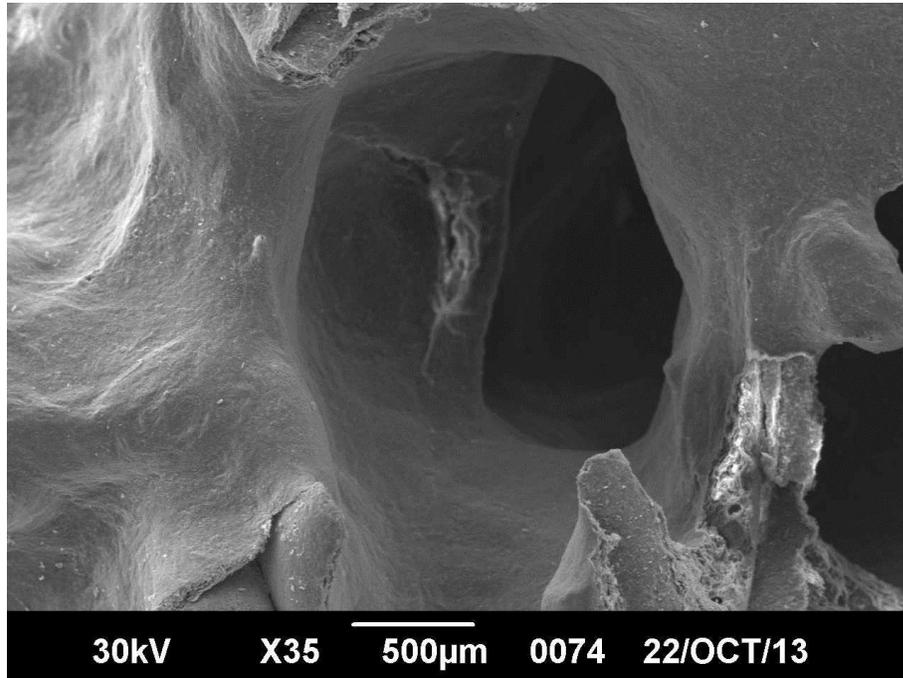
Seguidamente, se procedió a pesar cada una de las estructuras obtenidas para conocer el peso de zeolita adherido a cada soporte. En la tabla N°14 se muestran los resultados obtenidos en cuanto al peso inicial del soporte cerámico, el alcanzado luego de recubrir con el sólido adsorbente y, en definitiva, el peso y porcentaje de zeolita adherido al soporte.

Tabla N°14. Peso adherido de zeolita en los soportes cerámicos recubiertos y calcinados.

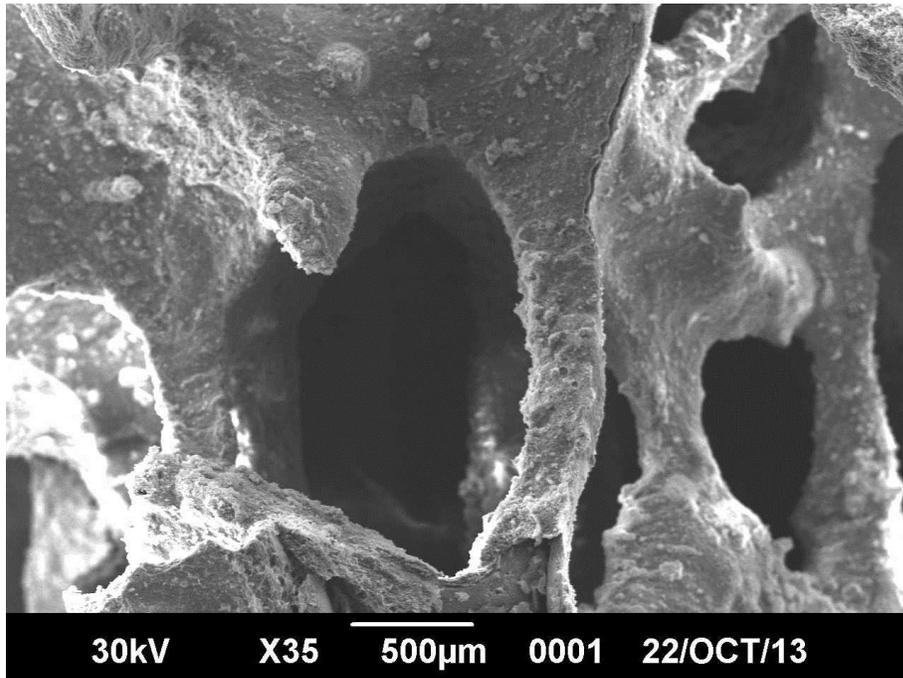
Recubrimiento	Peso soporte cerámico (g)	Peso soporte recubierto (g)	Peso ganado de zeolita (g)	Porcentaje de zeolita adherida (%)
(a)	4,8012	5,6354	0,8342	14,8%
(b)	4,8755	5,8023	0,9268	16,0%
(c)	5,092	6,1932	1,1012	17,8%

El porcentaje de zeolita ganado al recubrir los soportes cerámicos estuvo alrededor del 16%, siendo el soporte recubierto por “*washcoating*” una vez y “*spraycoating*” dos veces el que obtuvo una mayor cantidad de masa adherida de zeolita. Lo anterior se puede justificar si se centra el análisis en la porosidad que se observó en las estructuras, debido a que la que fue recubierta combinando ambos métodos resultó más porosa a la vista que las impregnadas según la secuencia (a) y (b) detalladas anteriormente, por lo que la masa de la suspensión que contenía zeolita pudo depositarse de forma más eficiente tanto en el exterior como en el interior de la estructura.

Con el fin de seleccionar el método de recubrimiento con el que se consiguieron resultados más favorables, se realizó la caracterización a través de microscopía electrónica de barrido a cada uno de los monolitos recubiertos con zeolita. Lo que se buscaba era obtener estructuras cuyo recubrimiento haya sido uniforme y se observara una buena porosidad de la misma. En la figura N°40 se presentan los resultados de esta caracterización tanto para los soportes cerámicos sin adición de zeolita como para los que se les había agregado a través de los distintos métodos de recubrimiento.



40a)



40a)

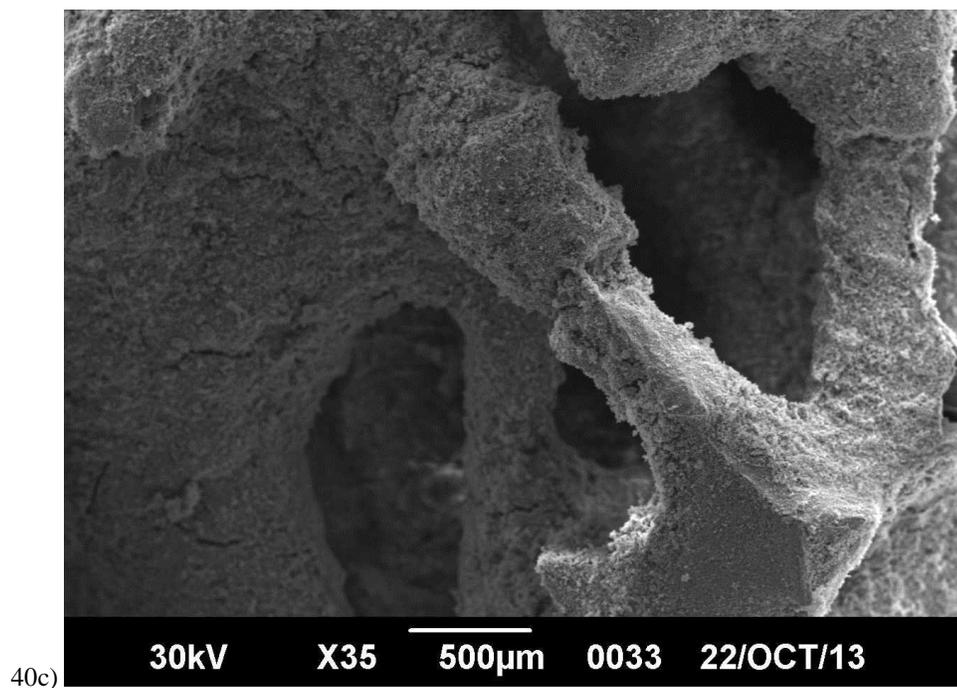
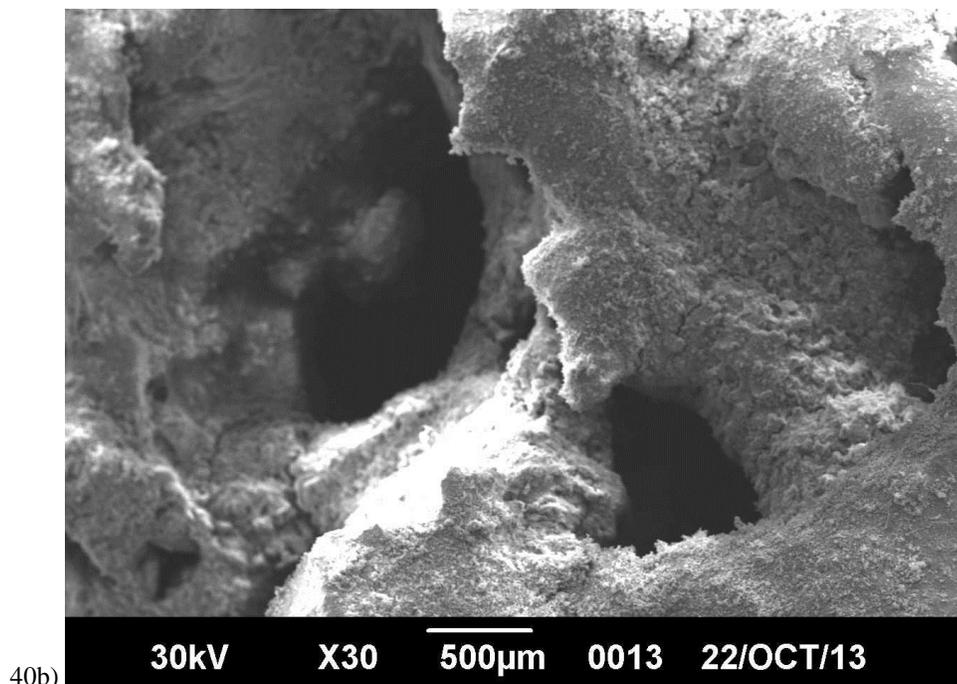


Figura N°40. MEB de soportes cerámicos recubiertos con zeolita. 40a) Recubrimiento por “*spraycoating*” seis veces. 40b) Recubrimiento por “*washcoating*” seis veces. 40c) Recubrimiento combinado “*washcoating*” una vez y “*spraycoating*” dos veces.

En primer lugar, es importante destacar la marcada diferencia que se aprecia en cuanto a la superficie del soporte cerámico en comparación a la superficie de los monolitos recubiertos con zeolita. Ahora bien, en la caracterización se apreció que al recubrir utilizando “*spraycoating*” únicamente, se obtiene un recubrimiento poco uniforme y se observaron aglomeraciones en la superficie, pero la porosidad del monolito era bastante importante. Por otra parte, al recubrir por “*washcoating*” tres veces se observó que el recubrimiento era uniforme pero la porosidad de la estructura se redujo considerablemente. Finalmente, al recubrir los soportes utilizando “*washcoating*” una vez y “*spraycoating*” dos veces se alcanzaron estructuras con un recubrimiento uniforme y una buena porosidad.

Consecutivamente, para estudiar la resistencia al descascarillado de los monolitos, se llevó a cabo una prueba de adherencia que consistió en someter la pieza a efectos de vibraciones constantes durante un tiempo determinado proporcionadas por un baño de ultrasonido. Primero, las estructuras fueron sumergidas en etanol para garantizar la evaporación rápida del solvente y colocadas dentro del equipo de ultrasonido. El tiempo fijado para la prueba fue de 30 minutos y se tomó el peso de las muestras antes y después del procedimiento para calcular por diferencia de masa y, la cantidad de zeolita desprendida de los soportes a causa de las fuertes vibraciones. Dichos resultados se reflejan en la tabla N°15, detallando el porcentaje perdido de zeolita durante esta experimentación.

Tabla N°15. Porcentaje de zeolita perdido de las estructuras cerámicas luego de baño de ultrasonido.

Recubrimiento	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Peso de zeolita (g)	Peso perdido de zeolita (g)	Porcentaje de zeolita perdido (%)
(a)	5,6354	5,5209	0,8342	0,1145	13,7%
(b)	5,8023	5,6812	0,9268	0,1211	13,1%
(c)	6,1932	6,0541	1,1012	0,1391	12,6%

En promedio, la cantidad de zeolita que se perdió al someter las estructuras al proceso continuo de vibraciones fue de 13%. Se puede apreciar que dicha pérdida fue bastante similar para el caso de los tres soportes sometidos a ultrasonido, los cuales

diferían en el método de recubrimiento. Sin embargo, para el caso en el que se recubrieron las esponjas con la secuencia (c) la cantidad de masa perdida fue un poco menor. En la figura N°41 se muestra dicho soporte recubierto con zeolita hidroxisodalita antes y después del baño de ultrasonido.



Figura N°41. Monolito recubierto con zeolita antes y después del baño de ultrasonido.

Para garantizar que las esponjas cerámicas recubiertas con zeolita obtenidas no generaban una gran caída de presión cuando el flujo a deshidratar atravesara el lecho adsorbente, las mismas se sometieron a pruebas de caídas de presión, donde la muestra fue introducida en un conducto metálico con dos agujeros en la entrada y salida del mismo, que permitían el paso del flujo de gas. Es importante destacar que dicha muestra se selló con silicón líquido para garantizar que el flujo atravesara únicamente la estructura porosa dispuesta en el conducto y no se generara acanalamiento, tal como se muestra en la figura N°42.



Figura N°42. Estructura cerámica sellada para realizar medidas de caída de presión.

En un principio, se realizó la medida del caudal que atravesaba el conducto utilizando un burbujómetro, el volumen recorrido por la burbuja que se formaba era de 90 ml y se registró el tiempo que tardaba en recorrer esta distancia de la forma más precisa posible. En total se reconocieron tres tiempos para calcular el promedio y obtener el caudal del gas que atraviesa el lecho. Los resultados se reflejan en la tabla N°16.

Tabla N°16. Tiempo promedio de recorrido y caudal del gas que atraviesa el adsorbente para estudiar caída de presión

Tiempo promedio de recorrido (s)	Caudal del gas (ml/s)
2,1	42,8

Conocido el caudal, se procedió a realizar las mediciones de caídas de presión generadas para los soportes cerámicos recubiertos con zeolita utilizando métodos combinados para cubrir dichos soportes a través de la diferencia de altura manométrica generada. Dichos resultados se especifican en la tabla N°17.

Tabla N°17. Caída de presión generada por las morfologías cerámicas obtenidas.

Estructura recubierta con zeolita	Diferencia de altura manométrica (cm CCl ₄ /g de adsorbente)	Caída de Presión (psi/g de adsorbente)
Cerámica con recubrimiento (a)	0,7	0,016
Cerámica con recubrimiento (b)	0,8	0,018
Cerámica con recubrimiento (c)	0,4	0,009

Según la bibliografía, al utilizar los sólidos granulares y cilíndricos en la industria de deshidratación de gas natural se pueden producir caídas de presión de hasta 20.000 cm de H₂O/g de adsorbente, lo que equivale aproximadamente a 280 psi/g de adsorbente. Al analizar los resultados obtenidos, se refuerza que una de las ventajas más representativas de la utilización de estructurados para deshidratar gas natural, es que los mismos exhiben una caída de presión evidentemente menor en comparación con sólidos en su forma comercial, debido a que la mayor caída de presión generada en este ensayo fue igual a 0,018 psi/g de adsorbente para el caso del soporte cerámico recubierto por “washcoating” tres veces y, el menor valor

registrado, fue el arrojado por el soporte cerámico recubierto con zeolita a través del método combinado de recubrimiento.

En base a los resultados previamente mostrados, en esta investigación se propone la utilización del método de recubrimiento combinado para obtener esponjas cerámicas recubiertas con zeolita, debido a que tanto la uniformidad del recubrimiento obtenido, como la porosidad de la estructura, la resistencia al descascarillado y las pérdidas de carga generadas se obtuvieron resultados más favorables al aplicar este método.

Adicionalmente, en la figura N°43 se muestra el resultado de la microscopía electrónica de barrido del soporte cerámico recubierto con zeolita hidroxí-sodalita, en un aumento que permite observar la conformación de la misma, garantizando así que lo que se tiene en la superficie del soporte es dicha zeolita.

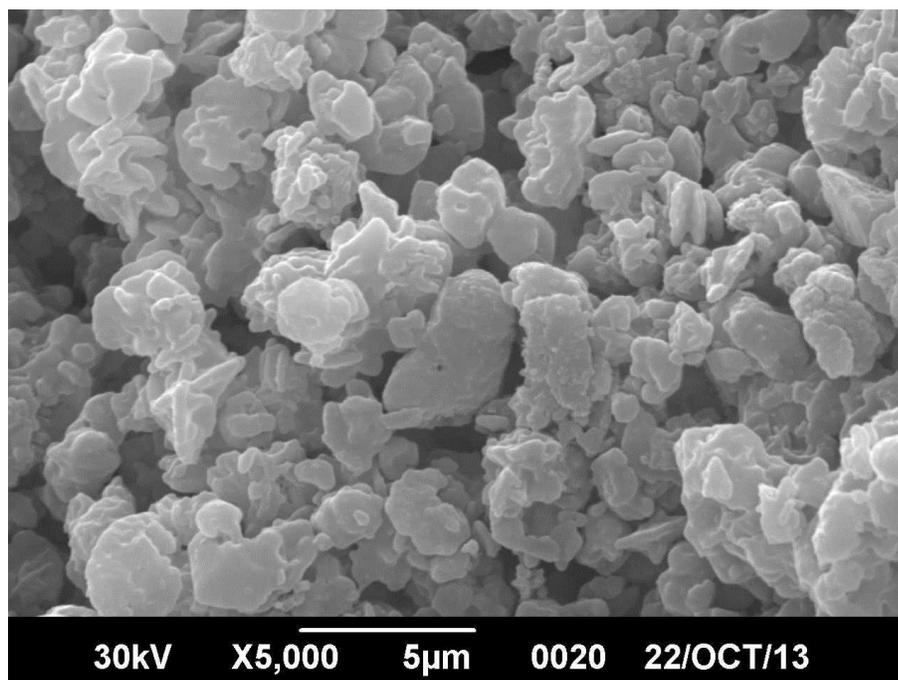


Figura N°43. MEB de soporte cerámico recubierto con zeolita hidroxí-sodalita utilizando el método combinado de recubrimiento.

Finalmente, se decidió reapplicar el método de recubrimiento combinado (*washcoating* 1 vez y *spraycoating* 2 veces) con la suspensión que se obtuvo mejores resultados previamente (*slurry* N°18) en cuanto a resistencia mecánica, a esponjas de poliuretano de menor tamaño de poro. Las mismas se secaron en un horno a 80°C durante 24 horas y se calcinaron a 900°C en una mufla con una rampa de calentamiento de 10°C/min durante 4 horas. Los monolitos obtenidos luego de este procedimiento se muestran en la figura N°44.



Figura N°44. Monolitos recubiertos con *slurry* cerámico luego de la calcinación a 900°C, para esponjas de tamaño de poro pequeño.

Como se muestra en la figura, dicho recubrimiento fue estrictamente superficial, obteniéndose monolitos huecos y de muy baja resistencia mecánica, debido a que los mismos se fracturaban al someterlos a cualquier movimiento o manipulación. Lo anterior pudo deberse a que al rociar las esponjas con el aerógrafo, el *slurry* no pudo penetrar la estructura debido a que el tamaño de poro de las mismas era muy pequeño. Por esto se decidió descartar estos soportes y no se recomienda utilizar este tipo de esponjas.

III.2 MONOLITOS METÁLICOS

Según lo indicado en la metodología, se utilizó una malla de aluminio empleada para obtener los soportes metálicos. La misma fue cortada en tiras de 10 cm de largo por 2 cm de ancho (Figura N°45), y se lavaron con una solución jabonosa y enjuagaron con abundante agua destilada para retirar todo el jabón. Luego, fueron lavadas nuevamente con acetona, agua destilada, hidróxido de sodio y ácido nítrico.



Figura N°45. Tiras de aluminio empleadas para soportes metálicos.

III.2.1 Pretratamiento químico de anodizado

Para proporcionar una mayor resistencia y durabilidad al aluminio, las tiras fueron sometidas a un proceso electroquímico de anodizado, en el cual se incrementó el espesor de la capa natural de óxido en la superficie de las piezas metálicas. El espesor de la capa está determinado por una combinación de la temperatura y la composición del baño, la corriente aplicada y el tiempo de anodizado. Por tanto, el proceso se completa mediante el cierre de los poros con un sellado. Este procedimiento se llevó a cabo utilizando un mecanismo instalado en el Laboratorio de Electroquímica y Corrosión, ubicado en la escuela de Ingeniería Metalúrgica en la Universidad Central de Venezuela, el cual permitió realizar el proceso de anodizado a cinco muestra simultáneamente (figura N°46). En este proceso se dispuso de láminas de acero inoxidable utilizadas como cátodo, previamente lijadas para aumentar la actividad de la superficie. Luego se procedió a preparar la solución de ácido fluorhídrico al 2% para sumergir las mallas de aluminio (ánodo) y las láminas de acero inoxidable, conectadas a una fuente de poder con un voltaje de 40 V durante 15 minutos y se pudo observar claramente el oxígeno que se desprendía en el proceso.



46a)



46b)

Figura N°43. 46a) Fuente de poder utilizada. 46b) Proceso electroquímico de anodizado.

Se anodizaron 11 soportes metálicos, los cuales fueron pesados antes y después de este proceso electroquímico para evaluar qué tan eficiente fue el recubrimiento obtenido. En la tabla N°18 se muestra el peso promedio por estructura.

Tabla N°18. Peso promedio de los soportes metálicos antes y después del proceso electroquímico de anodizado.

Peso Soporte metálico antes del anodizado (g)	Peso soporte metálicos después del anodizado (g)	Porcentaje de peso ganado luego del anodizado (%)
0,2384	0,266	11,6%

En promedio las muestras ganaron aproximadamente un 12% de su peso inicial, lo cual demuestra que se creó una capa considerablemente más gruesa de óxido que la posee naturalmente este metal. En la Figura N°47 se muestra la comparación de la superficie de aluminio antes del proceso de anodizado y después de este, haciendo uso de la técnica de caracterización de microscopía electrónica de barrido (MEB).

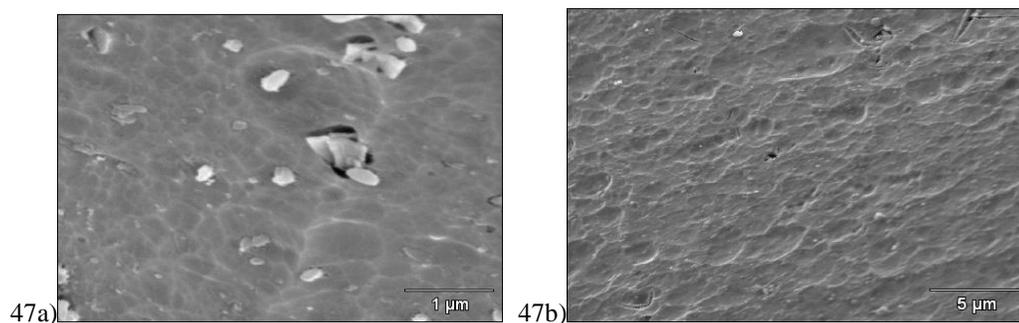


Figura N°47. Microscopia electrónica de barrido. a) Estructura metálica sin anodizar. b) Estructura metálica luego de anodizado.

En la figura mostrada anteriormente se nota claramente la porosidad adquirida por la estructura de aluminio luego del proceso electroquímico de anodizado. La capa de óxido creada consiste en una cantidad de poros abiertos, que posteriormente son cerrados mediante un sellado con agua a temperatura ambiente. Esto le brinda a la superficie protección contra el desgaste mecánico y la corrosión. A través del estudio con microscopía electrónica de barrido también se realizó un análisis de los elementos que conforman cada una de las estructuras y, la cantidad de oxígeno

presente en la muestra de aluminio sin anodizar fue 7,6% en peso, siendo este valor igual a 19,1% en peso para la estructura anodizada, lo que rectifica que la capa de óxido se formó sobre el monolito metálico.

Sin embargo, al consultar investigaciones previas en las que se realizó este tipo de procedimiento se observó que el pretratamiento pudo haber sido efectuado de una forma más eficiente, por lo que se sugiere estudiar la influencia de parámetros como la temperatura, la composición del baño, la corriente aplicada o el tiempo de anodizado. En la Figura N°48 se presenta la comparación de la superficie de aluminio anodizada en esta investigación, y la tratada según el procedimiento descrito por Vergara (2011).

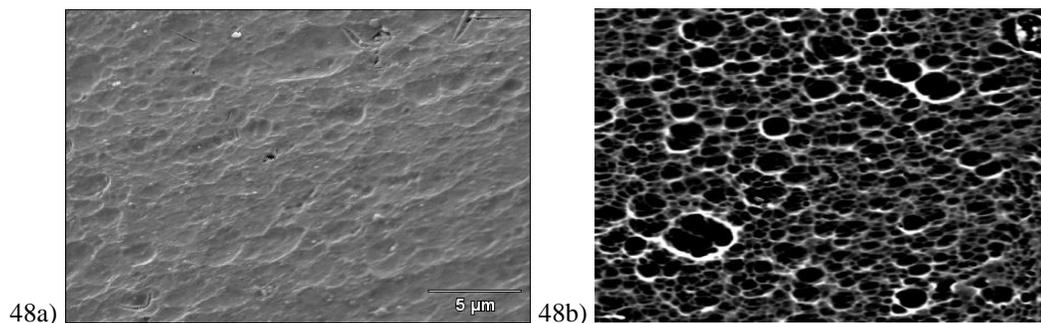


Figura N°48. Microscopia electrónica de barrido. 48a) Estructura metálica anodizada según Wang,L., Sakurai, M. y Kameyama, H. (2004). 48b) Estructura metálica anodizada según Vergara (2011).

III.2.2 Recubrimiento de los soportes

Se procedió a realizar la impregnación de los soportes metálicos con los *slurries* de zeolita N°1 y N°2 para evaluar los resultados obtenidos. Como se mencionó anteriormente, el recubrimiento fue difícil de realizar con el *slurry* de zeolita N°1 debido a que el mismo era muy viscoso y se solidificaba rápidamente al retirarlo de agitación. Cabe destacar que este recubrimiento se hizo utilizando la técnica de “*washcoating*” porque la dispersión era muy viscosa para utilizar el aerógrafo de doble acción. Posterior a dicho recubrimiento las estructuras fueron calcinadas a 450°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min y dicha temperatura

se mantuvo durante 3 horas. Los monolitos metálicos obtenidos al recubrir con este slurry se muestran en la figura N°49.



Figura N°49. Soportes metálicos recubiertos con slurry zeolita N°1 luego de calcinación a 450°C.

Como se observa en la figura anterior, este recubrimiento no fue eficiente debido a que la masa se aglomeró dentro y fuera del soporte metálico y, lo que se buscaba, era que la dispersión pintara las paredes del soporte sin generar aglomeración. Por lo anterior se decidió descartar el recubrimiento con este *slurry* para efectos de esta investigación.

Seguidamente, se realizó el recubrimiento utilizando el slurry zeolita N°2 empleando la técnica de “*washcoating*” una vez, secando en una estufa a 80°C durante 10 minutos y recubriendo por “*spraycoating*” dos veces. Luego de esto, los soportes fueron sometidos a un tratamiento térmico de calcinación a 450°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min durante 3 horas. En la figura N°50 se muestran estas estructuras.



Figura N°50. Estructuras metálicas recubiertas con slurry zeolita N°2 luego de calcinación a 550°C.

Como se puede apreciar en la Figura N°50, el recubrimiento obtenido de las estructuras metálicas fue mucho más uniforme que en el caso anterior. Sin embargo, se observó que la masa se aglomeró en la parte interna de la estructura. Esto se pudo deber a que, por una parte el *slurry* no poseía la consistencia de esmalte adecuada lo cual originó que la suspensión ocupara la estructura interna de la esponja en vez de pintar los filamentos y, por otra parte, a que el modo en el que fue estructurada la esponja metálica no fue la más favorable, ya que al haber enrollado la tira metálica en forma cilíndrica, esta se compactó de tal manera que el *slurry* tomó un camino preferencial en el interior del cilindro. Cabe destacar que los soportes metálicos se pesaron antes y después de este recubrimiento para conocer la cantidad de masa adherida. Dichos resultados se muestran en la tabla N°19.

Tabla N°19. Pesos de las estructuras metálicas antes y después del recubrimiento con la dispersión que contenía zeolita.

Peso soporte metálico antes del recubrimiento (g)	Peso soporte metálico después del recubrimiento (g)	Porcentaje de peso ganado luego del recubrimiento (%)
0,2660	0,9387	71,6

Luego del recubrimiento con la suspensión que contenía el sólido adsorbente, el peso de los monolitos metálicos aumentó en un 72% aproximadamente. Es importante destacar que lo que se buscaba era obtener un *slurry* con una consistencia que permitiera la adición del mismo sólo en las paredes del soporte sin aglomerarse

dentro de la estructura, por lo que este aumento en la masa del monolito demuestra que las propiedades físicas de las dispersiones no fueron las más adecuadas para esta investigación. A continuación se muestra, en la figura N°51, el resultado de la microscopia para el soporte metálico recubierto con zeolita, utilizando una magnificación igual a 500 en el equipo.

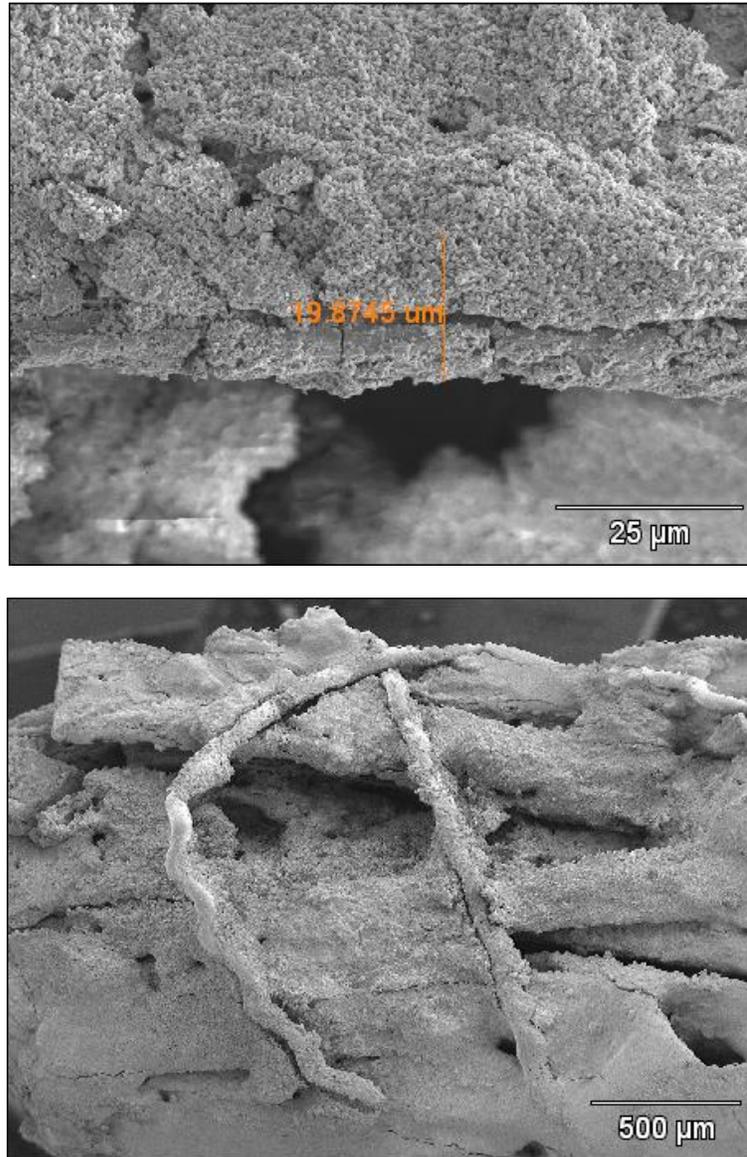


Figura N°51. MEB Soporte metálico recubierto con zeolita.

Al medir el espesor de la pared de la estructura conformada por el soporte de aluminio y el recubrimiento con zeolita, se obtuvo un valor aproximado de 20µm

siendo la capa de zeolita un 63% de este espesor. Lo anterior ratifica lo expuesto previamente en cuanto al recubrimiento de estas estructuras, el mismo no fue eficiente porque la dispersión se aglomeró tanto sobre la estructura como dentro de ella y lo que se buscaba era que la dispersión formara una capa fina sobre los filamentos del soporte. En investigaciones futuras sería interesante estudiar la posibilidad de constituir monolitos metálicos combinando tiras cuadradas de aluminio recubiertas con el *slurry* de zeolita hasta formar un cubo, y volviéndolas a recubrir para probar la eficiencia de esta técnica.

Para conocer la cantidad de masa de zeolita que se puede desprender de los soportes durante el proceso de adsorción, se realizó un test de adherencia sometiendo las estructuras a un baño de ultrasonido durante 30 minutos, y se registraron los pesos de los soportes antes y después del procedimiento. Los resultados reflejan que, al someter las estructuras a un proceso continuo de vibraciones, el porcentaje de zeolita perdida es de 17% aproximadamente. Estos valores se detallan en la tabla N°20.

Tabla N°20. Pesos de las estructuras metálicas antes y después del baño de ultrasonido

Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Peso de zeolita (g)	Peso perdido de zeolita (g)	Porcentaje de zeolita perdido (%)
0,9387	0,8128	0,6727	0,1145	17,02%

A pesar de que el recubrimiento de las estructuras no fue el más óptimo debido a la consistencia del *slurry*, el porcentaje de masa que se perdió en el baño de ultrasonido fue relativamente bajo, lo que refleja que los pretratamientos a los cuales estuvieron sometidas las estructuras metálicas ayudaron a que la masa se adhiriera sobre la superficie.

Con la finalidad de evaluar el desempeño de estas estructuras de acuerdo a las pérdidas de carga, se realizó un estudio para corroborar que los monolitos metálicos no generaban una gran caída de presión. Las estructuras metálicas fueron selladas con silicón líquido para evitar acanalamiento, y garantizar que el flujo de nitrógeno

atravesara exclusivamente la esponja metálica colocada en el conducto de metal cilíndrico. Lo antes descrito se muestra en la figura N°52.



Figura N°52. Estructura metálica sellada para realizar medidas de caídas de presión.

Posteriormente se efectuó el mismo procedimiento descrito anteriormente que se le aplicó a las esponjas cerámicas en cuanto a caída de presión y, para el caso de las esponjas metálicas se reportaron valores de pérdida de carga igual a 0,020 psi/g de adsorbente. Al analizar los resultados obtenidos, se confirma una vez más que utilizar adsorbentes estructurados como estos para la deshidratación de gas natural constituye una gran ventaja, ya que generan una caída de presión considerablemente menor que la de las estructuras morfológicas comerciales utilizadas hoy en día de hasta 280 psi/g de adsorbente aproximadamente.

III.3 SÓLIDOS ESTRUDADOS

Para obtener estrudados se prepararon dos pastas variando los componentes que las conformaron hasta obtener una consistencia que permitiera realizar el proceso de extrusión. La primera mezcla estuvo conformada por 73,4% de sólido (50% zeolita Y y 50% caolín) y 26,6% de glicerina y la segunda estuvo conformada por 73,4% de sólido (70% zeolita Y y 30% alúmina) y 26,6% de glicerina. Ambas se obtuvieron de una base de 100 gramos aproximadamente y, las cantidades que conformaron cada una se reflejan a continuación en la Tabla N°20.

Tabla N°20. Cantidades utilizadas en pastas utilizadas para el proceso de extrusión

Peso Sólido (g)			Peso Agente Aglutinante (g)
Peso Zeolita “Y” (g)	Peso Alúmina (g)	Peso caolín (g)	
36,712	36,698	-	26,632
54,309	-	19,132	26,598

Luego de obtener estas pastas se llevó a cabo el proceso de extrusión, en el cual se obtuvieron estructuras cilíndricas de 2 cm de largo y 1 mm de diámetro. Las mismas fueron secadas a temperatura ambiente durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de secado se observó que los extruídos obtenidos de la pasta que contenía alúmina perdieron se deformaron y perdieron su forma cilíndrica (Figura N°53) mientras que los conseguidos al extruir la pasta conformada con caolín mantuvieron su morfología. Por lo anterior, se decidió descartar la pasta que contenía alúmina para efectos de los siguientes pasos a seguir en esta investigación.

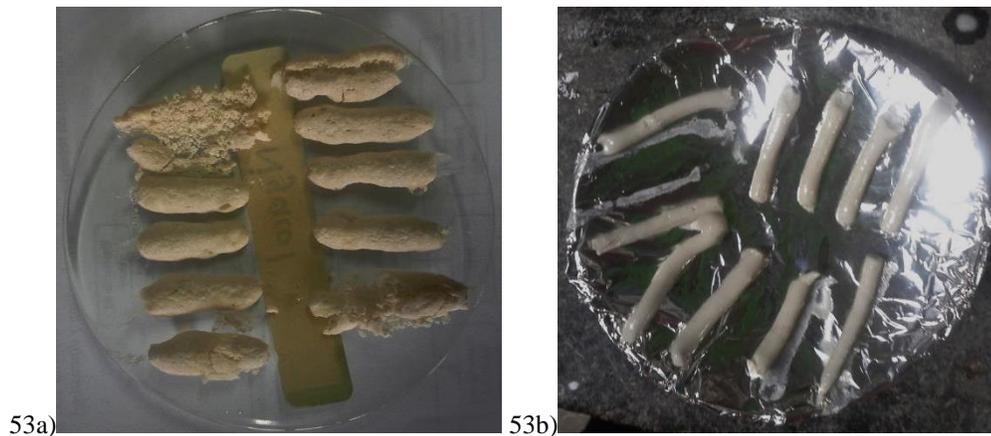


Figura N°53. Extruídos luego de secado durante 24 horas. 53a) Pasta que contenía alúmina. 53 b) Pasta que contenía caolín.

Seguidamente, se procedió a someter las estructuras a un proceso térmico variando las temperaturas para probar los efectos en la resistencia mecánica al impacto de los estrudados. En un principio, se calcinó un grupo de estos a 700°C con una rampa de calentamiento de 1°C/min y dicha temperatura se mantuvo durante 4 horas. Los monolitos obtenidos se muestran en la figura N°54.



Figura N°54. Extruídos luego de calcinación a 700°C.

Las estructuras alcanzadas bajo estas condiciones de calentamiento se fracturaban fácilmente al manipularlos. Posteriormente, se sometió otro grupo de estrudados a calcinación a 900°C a 1°C/min durante 4 horas, para evaluar si mejoraban las condiciones de resistencia mecánica. Estas estructuras se muestran en la figura N°55.



Figura N°55. Extruídos luego de calcinación a 900°C.

Estas estructuras eran más resistentes y compactas, por lo cual se reitera lo planteado en el primer objetivo, donde se especificó que la resistencia mecánica aumenta proporcionalmente al incrementar la temperatura de calcinación desde 700°C hasta 900°C. Ahora bien, para estudiar si esta relación se mantenía al calcinar las estructuras hasta temperaturas más elevadas, se calcinaron los estrudados hasta 1100°C. Dichos estrudados calcinados hasta 1100°C perdieron la resistencia mecánica observada en las estructuras calcinadas a 900°C y se fracturaban fácilmente al manipularlas. Se repite el comportamiento observado en objetivos anteriores, donde la resistencia aumenta al elevar la temperatura de calcinación hasta alcanzar un máximo entre 900°C y 1100°C y luego decrece considerablemente.

Para evaluar la resistencia al impacto de estos monolitos, se realizaron pruebas dejándoles caer un peso fijo de 50g a las estructuras desde diferentes alturas, las cuales se aumentaron paulatinamente hasta que se observaron fracturas en las mismas. Estas alturas se registraron en cada repetición, así como la cantidad de monolitos fracturados en cada caso y los resultados se reflejan en la Tabla N°21.

Tabla N°21. Resultados de pruebas de resistencia al impacto de estrudados calcinados a distintas temperaturas.

Temperatura de Calcinación (°C)	Altura máxima antes de fractura (cm)	Cantidad de estrudados fracturados (adim)	Resistencia al Impacto (J/cm ³)
700	14	4	1,715
900	37	5	4,5325
1200	-	-	-

Cabe destacar que a los monolitos calcinados hasta 1200°C no se le pudo realizar esta prueba debido a que los mismos se fracturaron fácilmente al manipularlos.

III.4 PELLAS ESFÉRICAS

Para obtener esferas se emplearon diferentes componentes en el conformado de los *slurries* que fueron sometidos al moldeado en aceite, según se indicó en la metodología. Las cantidades y proporciones de dichas suspensiones se especifican en la tabla N°22 y, cuando la consistencia del *slurry* lo permitió, las mismas fueron sometidas a agitación para, cada 24 horas, realizar la medida de densidad de los mismos hasta que se obtuvieron valores dentro del rango especificado anteriormente. Para preparar las suspensiones se utilizó una base de 100 g en todos los casos.

Tabla N°22. Cantidades utilizadas en las suspensiones para formar esferas.

<i>Slurry</i> Esferas	Cantidad de Zeolita (g)	Cantidad de Caolín (g)	Cantidad de Alúmina (g)	Cantidad de agua (g)	Cantidad de Magnesio (g)
N°1	24,034	10,123	-	65,098	1,102
N°2	17,065	17,109	-	65,076	1,072
N°3	24,012	-	10,003	65,021	1,034
N°4	17,076	-	17,012	65,101	1,088

Al momento de preparar las suspensiones se observaron distintas propiedades que son importantes resaltar. Por ejemplo, la consistencia de las suspensiones N°1 y N°3 no permitieron someterlas a agitación debido a que los mismos eran muy viscosos. Por otra parte, el resto de las suspensiones mencionadas fueron sometidas a agitación y, transcurridas 24 horas, en el *slurry* esferas N°4 se observaba que el sólido decantaba y se obtuvo una mezcla heterogénea. Finalmente, al retirar de agitación el *slurry* esferas N°2, se obtuvo una mezcla homogénea. Pero, el parámetro que permitió identificar si la suspensión era adecuada para someterla al moldeado en aceite fue la densidad, la cual fue medida utilizando un picnómetro con un volumen de 10 ml (figura N°56), para verificar si el valor estaba dentro del rango estipulado en la metodología. En la tabla N° 25 se reporta la densidad obtenida luego de 24 horas de agitación del *slurry* esferas N°2.



Figura N°56. Picnómetro de 10 ml.

Tabla N°23. Densidad del *slurry* esferas N°2 luego de 24 horas de agitación.

Peso Picnómetro vacío (g)	Peso Picnómetro lleno (g)	Densidad de la suspensión (g/ml)
18,584	30,945	1,2361

Una vez obtenido el *slurry* con la densidad deseada, se procedió a someter la suspensión al proceso de moldeado en aceite. Primero, se preparó la solución amoniacal 10% p/p para luego calentar los distintos aceites probados hasta una temperatura de 90°C en un horno durante 20 minutos. Posteriormente, se elaboró el sistema de moldeado en aceite colocando 5 cm de solución amoniacal y 8 cm de cada aceite en tres cilindros graduados de 100 ml, tal como se muestra en la figura N°57.



Figura N°57. Sistema de moldeado en aceite. 57a) Aceite para máquina de coser. 57b) Aceite para bebé. 57c) Aceite de motor.

Finalmente, se añadió el *slurry* en el sistema utilizando un gotero de 3,5 mm de diámetro interno y se observaba cómo cada gota adoptaba la forma esférica deseada mientras atravesaba la altura de aceite pero, al encontrarse con la solución amoniacal, dichas esferas se fracturaban rápidamente, por lo que se repitió la experiencia para reconocer el tiempo de fractura de las mismas y, el mismo en los tres casos fue menor a 1 minuto. Por lo anterior, se decide descartar este método para la preparación de esferas bajo las condiciones empleadas en esta investigación para la obtención del *slurry*.

Ahora bien, como no fue posible obtener esferas utilizando este método se decidió utilizar tamices moleculares en formas esféricas empleadas comercialmente para efectos de comparaciones contra los soportes estructurados desarrollados en esta investigación, con respecto a la capacidad de adsorción de agua y dióxido de carbono y área superficial.

III.5 ÁREA SUPERFICIAL

Como se mencionó anteriormente, para evaluar el área superficial específica se caracterizaron las estructuras cerámicas y metálicas recubiertas con zeolita hidrosodalita y los estrudados, empleando la técnica de adsorción y desorción de nitrógeno, por medio de la cual se obtuvieron las isothermas que permitieron calcular

el valor del área de cada muestra analizada. Todas las estructuras desecantes fueron analizadas mediante tres métodos: BET, Langmuir y Punto A, con la finalidad de corroborar la tendencia de las curvas. En todos los casos las curvas reflejaron una trayectoria bastante similar, para efectos de esta investigación se realizarán comparaciones con los valores reportados por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller).

Inicialmente se calculó el área específica tanto de la zeolita hidro-xisodalita en polvo con la que se recubrieron los soportes estructurados, como del polvo de zeolita Y, la cual conformaba los estrudados y esferas. Para la zeolita Y se reportó un valor de 509,44 m²/g y, en el caso de la zeolita hidroxí-sodalita el mismo fue igual a 4,75 m²/g. Posteriormente, se procedió a analizar las morfologías estudiadas en esta investigación para comparar el efecto de las variables consideradas para conformarlas en el área superficial de las mismas y evaluar la diferencia de este parámetro con respecto a los polvos de zeolita antes mencionados. En la tabla N°24 se reportan los resultados obtenidos para los estructurados cerámicos y metálicos recubiertos con hidroxí-sodalita que arrojaron los resultados más satisfactorios en cuanto a resistencia mecánica, caída de presión, adherencia y recubrimiento.

Tabla N°24. Área superficial específica obtenida a partir del método BET.

Morfología	Temperatura de Calcinación (°C)	Área Superficial (m ² /g)
Esponja Cerámica	900	2,39
Esponjas Metálica	550	2,16

Al analizar los resultados reportados en la tabla anterior, se puede destacar que tanto el área superficial del polvo de zeolita hidroxí-sodalita como el de los soportes estructurados recubiertos con esta zeolita, presentaron valores muy bajos. Lo anterior se pudo deber al hecho de que la hidroxí-sodalita pertenece a las zeolitas de menor tamaño de aberturas, con valores de diámetro de poro pertenecientes al rango de 2,70 a 3,40 Å aproximadamente y, la molécula del Nitrógeno empleado en esta caracterización, posee un diámetro cinético de 3,64 Å, por lo cual no pudo penetrar la

estructura de la zeolita y no se arrojan resultados claros del área superficial en este caso. Además, se puede reiterar esta situación al observar el valor que arrojó el análisis de la zeolita “Y”, el cual es igual a varios cientos de m^2/g , debido a que el diámetro de poro de este tipo de zeolita es mucho mayor, y se encuentra dentro del rango de 2 hasta 12 Å, lo que permitió que se llevara a cabo la adsorción de Nitrógeno de forma adecuada.

Por otra parte, se realizó esta caracterización a los estrudados conformados mayormente por zeolita tipo Y calcinados a diferentes temperaturas. Los resultados se forman en la tabla N°25, mostrada a continuación.

Tabla N°25. Área superficial específica de estrudados

Morfología	Temperatura de Calcinación (°C)	Área Superficial (m^2/g)
Estrudado	700	7,79
Estrudado	900	0,64

Al comparar el área superficial del polvo de zeolita Y y el de los estrudados conformados mayormente por dicha zeolita, se nota una decrecimiento evidente en este parámetro y, dicho comportamiento, se ve aún más afectado a mayores temperaturas de calcinación. Lo anterior se debe a que al someter la zeolita a tratamientos térmicos con elevadas temperaturas, se produce un colapso de la superficie cristalina de la estructura, lo que se traduce en una reducción del área superficial de la misma.

En el trabajo desarrollado por Yuan (2008) se realizaron estructurados cerámicos empleando zeolita, y se reportó un comportamiento similar al presentado en esta investigación con respecto al área superficial específica de las estructuras. El autor reporta que, para temperaturas de calcinación de 600 °C, el área de superficial fue igual a 228 m^2/g y, al aumentar la temperatura hasta 1300°C se obtuvo un valor de 5 m^2/g .

III.6 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos luego de realizar las caracterizaciones relacionadas con la capacidad de captación de agua y Dióxido de Carbono que arrojaron las estructuras estudiadas en esta investigación.

III.6.1 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE AGUA.

Como se mencionó previamente, para obtener la capacidad de adsorción de agua de las estructuras obtenidas se utilizó un sistema estático, empleando la Microbalanza Cahn 1000 acoplada a un sistema de alto vacío, donde las estructuras estuvieron sometidas a un flujo de vapor de agua y, por diferencia de masa, se encontró la cantidad de agua que lograba adsorber cada monolito recubierto con zeolita.

En primer lugar, se midió la capacidad de adsorción de los polvos de zeolita hidroxí-sodalita y tipo “Y” para comparar el comportamiento con respecto a la capacidad obtenida para los soportes estructurados recubiertos con estos polvos adsorbentes. Para lo cual se fue inspeccionando la masa registrada en forma continua por el módulo de comando, hasta que la misma se mantuvo constante debido a que se producía la saturación del polvo. En la tabla N°26 se especifican los resultados obtenidos en cuanto a la masa inicial y final registrada al realizar la caracterización a los polvos de zeolita empleados en esta investigación.

Tabla N°26. Porcentaje de agua adsorbido por los polvos de zeolita hidroxí-sodalita y tipo Y.

Estructura	Mas Inicial (mg)	Masa Final (mg)	Porcentaje de H ₂ O adsorbido (%)
Polvo Hidroxí-sodalita	36,774	44,120	20,0
Polvo Zeolita Y	78,215	93,790	19,9

La capacidad de adsorción de agua para ambos polvos de zeolita estuvo alrededor de 20%. Para el caso de la hidroxí-sodalita, la saturación de la estructura se

produjo alrededor de transcurridas 6 horas, y la de la zeolita Y se originó pasadas alrededor de 5 horas. Con lo anterior se demuestra que ambos polvos poseen buena capacidad de adsorción de vapor de agua, lo que se explica al analizar el tamaño del diámetro cinético de esta molécula (2,65 Å), cuyo valor es menor al tamaño de los diámetros de poros para las zeolitas estudiadas y puede difundir a través de dichos polvos.

Luego, para la realización de esta experiencia en las estructuras, se cortaron porciones de cada monolito menores a 100 mg, y se registraron estos pesos iniciales. Fueron sometidos a este proceso estático de captación de vapor de agua los soportes metálicos y cerámicos recubiertos con zeolita hidrox-sodalita y los estrudados y esferas conformados por zeolita tipo Y. En la tabla N°27 se presentan los porcentajes de captación de agua para cada una de estas estructuras.

Tabla N°27. Porcentaje de agua adsorbido por las estructuras corformadas

Morfología	Masa Inicial (mg)	Masa Final (mg)	Porcentaje de H₂O adsorbida (mg de H₂O/mg de zeolita)
Soporte cerámico recubierto con Hidrox-sodalita	45,712	47,149	17,7
Soporte metálico recubierto con Hidrox-sodalita	82,007	85,122	5,3
Estrudados	79,570	90,946	14,3
Esferas	65,150	78,275	20,1

La capacidad de adsorción de vapor de agua de los soportes cerámicos recubiertos con hidrox-sodalita, los estrudados y esferas arrojaron valores similares, siendo el mayor para las esferas utilizadas comercialmente y el menor para los estrudados conformados mayormente por la zeolita tipo Y. Por otra parte, dicha capacidad de adsorción para los soportes metálicos recubiertos con hidrox-sodalita resgistró un valor mucho menor al resto de las estructuras, lo que se pudo deber a que, debido al recubrimiento poco eficiente de estos soportes, al cortarlos para someterlos a esta caracterización, perdieron gran cantidad de masa.

Es importante destacar que la capacidad de adsorción de las estructuras disminuyó en comparación a la de los polvos de zeolita estudiados. Lo que se debe, principalmente, a que las suspensiones y pastas utilizadas para recubrir y conformar las estructuras estuvieron constituidas por mezclas de estas zeolitas y agentes aglutinantes que, no necesariamente, son compuestos afines a la molécula de agua. Por ejemplo, en el caso de los monolitos cerámicos, dicha suspensión estuvo formada por zeolita hidroxí-sodalita y aerosil 50 como agente aglutinante siendo, este último, un componente hidrofóbico.

Al observar los resultados reflejados en la tabla anterior, se puede afirmar que los soportes estructurados cerámicos recubiertos con zeolita hidroxí-sodalita poseen una alta capacidad de adsorción de agua, inclusive mayor a los estrudados conformados con la zeolita “Y”. Por lo anterior, se puede aseverar que al utilizar soportes estructurados recubiertos con zeolita, dicho polvo no pierde su propiedad adsorptiva y que, por el contrario, se ganan muchos otros factores que son claramente ventajosos para el proceso de deshidratación de gas natural, como se demostró a lo largo de esta investigación.

Por otra parte, se observa que la capacidad de adsorción de los soportes metálicos recubiertos fue considerablemente baja. Lo anterior se debió principalmente a los problemas de recubrimiento que surgieron durante la experimentación, debido a que la consistencia de los *slurries* no favorecía dicha impregnación en este tipo de arreglo morfológico.

III.6.2 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

Adicionalmente, se realizó esta evaluación para conocer si, además de la capacidad de adsorción de agua que se mostró previamente, las estructuras pudiesen ser empleadas en el proceso de endulzamiento del gas natural para remover el dióxido de carbono presente en el mismo. Para llevar a cabo la medición de la capacidad de adsorción de dióxido de carbono en la unidad de evaluación de adsorbentes y catalizadores, primero se midieron los caudales tanto del gas de arrastre como del

CO₂, utilizando un burbujómetro. Considerando como flujo total la sumatoria del caudal de ambos gases. En la tabla N°28 se muestran tanto los caudales obtenidos para cada gas como el caudal total.

Tabla N°28. Caudal de gases para prueba de capacidad de adsorción de CO₂.

Caudal de Ar (ml/min)	Caudal de CO ₂ (ml/min)	Caudal Total (ml/min)
18,46	6,72	25,18

Seguidamente, se sellaron dentro del reactor las muestras a estudiar con las que se obtuvieron los resultados más favorables en cuanto a recubrimiento, caída de presión y resistencia mecánica y se registraron, por el método de factor de respuesta, tanto los moles iniciales de CO₂ como los alcanzados luego del paso del gas a través de la estructura. En la tabla N°29 se muestran los porcentajes de captación de CO₂ calculados en función de los gramos del mismo por cada gramo de zeolita.

Tabla N°29. Porcentaje de captación de CO₂ de las estructuras recubiertas y conformadas por zeolitas.

Morfología	Porcentaje de captación de CO ₂ (g de CO ₂ /g de zeolita)
Soporte cerámico recubierto con Hidroxi-sodalita	98
Estrudados	77
Esferas	90

Al evaluar los resultados arrojados al realizar esta caracterización, se pudo observar que todas las morfologías fueron capaces de adsorber dióxido de carbono. Lo anterior se respalda en el hecho de que el valor del diámetro cinético de este gas (2,33 Å) es menor al de los poros de las zeolitas empleadas en este investigación, por lo que hizo posible que las mismas lo adsorbieran. Ahora bien, al analizar los porcentajes de captación de las morfologías mostrados en la tabla N°28, se nota que los soportes cerámicos estructurados recubiertos con zeolita hidroxi-sodalita arrojaron

un valor igual a 98%, estando el mismo por encima al de los registrados para el caso de los estrudados y esferas siendo, estos últimos, las morfologías utilizadas generalmente en la industria del gas natural.

Es importante destacar que el comportamiento de las tendencias para la captación de vapor de agua y CO₂ obtenido en esta investigación, varía en cuánto a la estructura que arrojó mayores capacidades de adsorción en cada caso. Por ejemplo, al evaluar la captación de vapor de agua, los resultados más favorables se obtuvieron para el caso de las esferas comerciales pero, fueron los soportes cerámicos recubiertos con zeolita hidrox-sodalita los que tuvieron la capacidad más alta para adsorber dióxido de carbono. Lo anterior se pudo deber a que el sistema para estudiar la captación de vapor de agua es estático y la difusión del agua sobre la estructura pudo realizarse paulatinamente al transcurrir el tiempo; por el contrario, el sistema para la adsorción de dióxido de carbono es dinámico, debido a que se somete la estructura al paso continuo del flujo del gas y la adsorción es inmediata, lo cual elimina los problemas difusionales del proceso. Es por esto, que se proponen los soportes cerámicos estructurados como la morfología más eficiente tanto para la captación de vapor de agua como para la de CO₂, debido a que el sistema dinámico de la unidad de evaluación de adsorbentes simula de forma real el proceso que se lleva a cabo al deshidratar y endulzar el gas natural.

La regeneración de los adsorbentes utilizados comúnmente en la industria del gas natural es otro de los problemas que presentan estas estructuras debido a que dicho proceso acarrea altos costos. Con la intención de evaluar si el uso de soportes estructurados atacan esta desventaja, se sometieron los mismos a ciclos de regeneración térmica a 150°C en la unidad de evaluación de adsorbentes y catalizadores ubicado en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Universidad Central de Venezuela. En la Figura N°58 se detallan los ciclos de regeneración empleados, donde se observa la variación del porcentaje de masa adsorbida en el tiempo.

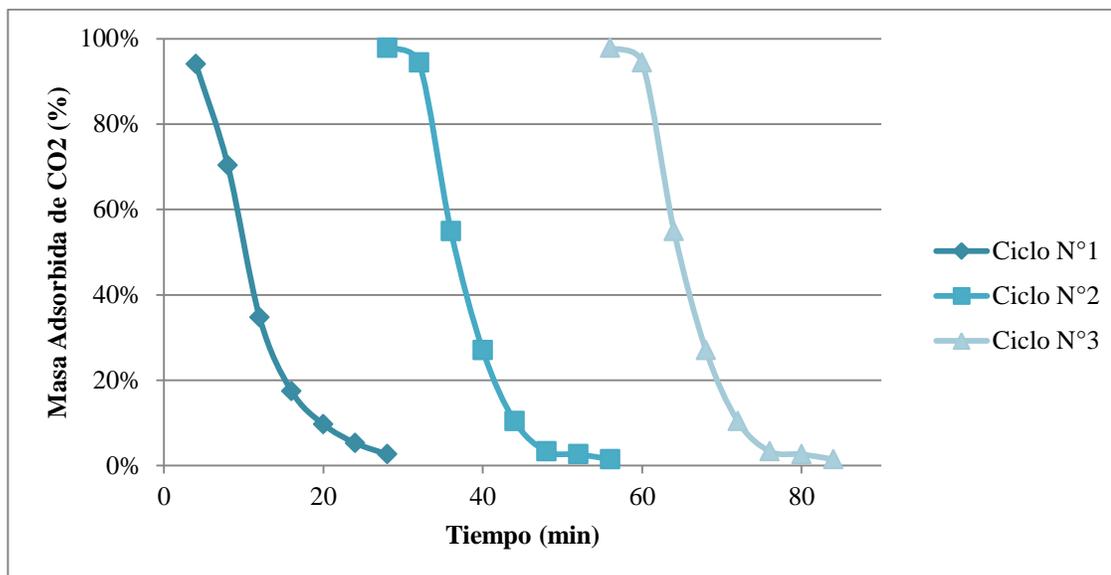


Figura N°58. Ciclos de Regeneración del soporte cerámico recubierto con zeolita hidroxí-sodalita.

La Regeneración térmica a 150°C fue totalmente exitosa en los soportes estructurados cerámicos recubiertos con hidroxí-sodalita, inclusive la captación de Dióxido de Carbono aumentó desde 94% hasta 98% luego de esta regeneración en el segundo ciclo y, finalmente, en el tercer ciclo la estructura mantuvo su captación de CO₂ en 98%.

En resumen, luego de analizar los resultados expuestos a lo largo de esta investigación, se propone la aplicación de esta adaptación morfológica de tamices en forma de esponjas cerámicas recubiertas con zeolita utilizando mayormente materia prima nacional, tanto para el proceso industrial de deshidratación de gas natural como para el endulzamiento del mismo, debido a que estos arreglos presentaron una caída de presión insignificante, buena resistencia mecánica a la compresión, gran adherencia del polvo adsorbente sobre la estructura, porcentajes de captación favorables tanto de vapor de agua como de CO₂ y las mismas se regeneran a bajas temperaturas, lo que se traduce en una reducción de costos en el proceso.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados expuestos en este Trabajo Especial de Grado, a continuación se presentan las conclusiones y recomendaciones.

IV.1 CONCLUSIONES

- El porcentaje de agua que arrojó mejores resultados en cuanto a la consistencia de las suspensiones cerámicas fue 40%.
- Al utilizar caolín como sólido base en las suspensiones cerámicas, se obtuvieron resultados favorables en cuanto a resistencia mecánica a la compresión de las estructuras.
- Al emplear aerosil 50 como agente aglutinante en las suspensiones cerámicas se obtuvieron los mejores resultados en cuanto a resistencia mecánica a la compresión.
- La evaluación de la influencia de la temperatura de calcinación en la resistencia mecánica a la compresión de los soportes cerámicos, permitió conocer que dicha propiedad aumenta considerablemente de 700°C a 900°C, alcanza su punto máximo y desciende bruscamente al calcinar hasta 1100°C.
- Al recubrir los soportes cerámicos utilizando el método combinado de “*washcoating*” una vez y “*spraycoating*” dos veces se obtuvo un recubrimiento uniforme y buena porosidad de las estructuras.
- Las esponjas de poliuretano de menor tamaño de poro no permitieron la impregnación del *slurry* y se obtuvieron estructuras huecas.
- Al someter los soportes metálicos a un proceso electroquímico de anodizado se formó alúmina en la estructura y aumentó la rugosidad de la misma.
- La consistencia de la suspensión que contenía zeolita hidroxí-sodalita no fue eficiente al recubrir las estructuras de aluminio porque se observó aglomeración.

- La mayor resistencia al impacto de los extruidos se obtuvo al calcinar a 900°C
- El método de moldeado en aceite no fue exitoso en la obtención de esferas.
- La caída de presión que generaron los monolitos cerámicos y metálicos recubiertos con zeolita hidroxisodalita fue igual a 0,009 psi/g de adsorbente y 0,020 psi/g de adsorbente respectivamente.
- La caída de presión que generan las morfologías comerciales, son considerablemente mayores a las generadas por los soportes estructurados.
- El área superficial específica de la zeolita hidroxisodalita no puede medirse utilizando captación de Nitrógeno, debido a que el tamaño de esta molécula es mayor al de la caja base de la zeolita.
- Al someter la zeolita a altas temperaturas de calcinación, se deteriora su superficie cristalina, lo que produce una disminución en el área superficial específica de las mismas.
- La capacidad de adsorción de agua del monolito cerámico recubierto con zeolita hidroxisodalita fue 17,7%.
- El porcentaje de captación de CO₂ del soporte cerámico recubierto con zeolita hidroxisodalita fue igual a 98%.
- La regeneración de las estructuras cerámicas recubiertas con zeolita fue exitosa a 150°C.
- Al emplear zeolita hidroxisodalita, se obtiene una buena capacidad de adsorción tanto de vapor de agua como de dióxido de carbono.

IV.2 RECOMENDACIONES

- Emplear un equipo automatizado para medir la viscosidad de las suspensiones (reómetro), para determinar de forma eficaz la consistencia adecuada de las mismas.
- Experimentar con temperaturas entre el rango de 900°C y 1100°C para conocer el valor al cual los soportes alcanzan su punto máximo de resistencia a la compresión.
- Realizar todos los estudios con un mismo tipo de zeolita para facilitar los análisis y comparaciones.
- Evaluar una menor temperatura de calcinación para los soportes recubiertos con el slurry que contiene zeolita, para evitar degradaciones en la estructura cristalina de la misma.
- Evaluar un arreglo morfológico distinto para las mallas de aluminio que evite la aglomeración del *slurry* en la parte interna de la estructura, aumente la cantidad de filamentos de la misma y por ende su capacidad de adsorción.
- Ensayar el método de moldeado en aceite variando el tiempo de residencia de las esferas en la solución amoniacal, las alturas tanto de aceite como de dicha solución y la concentración de hidróxido de amonio.
- Realizar el anodizado de las estructuras metálicas variando parámetros como la temperatura, la composición del baño, corriente aplicada y tiempo de anodizado.
- Emplear un sistema dinámico para registrar la capacidad de adsorción de agua de las muestras, de manera de simular el proceso real de deshidratación de gas natural.

BIBLIOGRAFÍA

- AVPG (2010). Asociación Venezolana de Procesadores de Gas. Archivos 2010. <http://www.venezuelagas.net/>.
- Buciuman, F., Czarnetzki, B. (2001). Preparation and characterization of ceramic foam supported nanocrystalline zeolite catalysts. Institute of Chemical Process Engineering (CVT), University of Karlsruhe. Alemania.
- Cannon, R.E. (1993). The Gas Processing Industry, Origins and Evolution, Gas Processors.
- Caro, R., González, D., Hernández, N., Machado, P. (2009). La industria del gas natural en Venezuela. 3ra edición. Academia Nacional de Ingeniería y Hábitat. Caracas, Venezuela.
- Clarke (1980). Zeolites: Take off for the Tuff Guys; Industrial Minerals, pág. 21-32. Feb. (1980).
- Deshidratación de Gas (2012). Consultado el 1 de julio de 2012. <http://kockenenergy.com/es/productsdehydration/index.html>.
- Di Prinzi, A (2001). Preparación y Caracterización de Soportes Catalíticos Esféricos de Y-Al₂O₃. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- García, M.J, (2002). Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones. Informe Interno. Dep. de Química Inorgánica, Universidad de Alicante. España.
- González, O. (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, Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Guédez, O. (2011). Diseño de Adsorbentes Estructurados para la Deshidratación de Gas. Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

- Guo y Ghalambor (2005). Natural Gas Engineering Handbook. Gulf Publishing Company. University of Louisiana at Lafayette. Estados Unidos. <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAFWpAAG/guo-ghalambor-natural-gas-engineering-handbook>.
- Iza (2011) Asociación Internacional de Zeolitas. Consultado el 13 de mayo de 2011. Base de datos de estructuras: <http://www.iza-online.org/>.
- Khajavi, S., Jansen, J.C., Kapteijn, F. (2007). Synthesis of thin defect-free hydroxyl sodalite membranes: New candidate for activated water permeation, Journal of Membrane Science.
- Khajavi, S. (2010) Separation of Process Water using Hydroxy Sodalite Membranes. PhD Thesis, Delft University of Technology, The Netherlands.
- Kohl, A., Nielsen, R. (1997). Gas Purification. 5ta Edición. Gulf Publishing Company. Estados Unidos.
- Linche y Vergara (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.
- López (1991). Síntesis, caracterización y modificación de tamices moleculares. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Mendoza, A., Gallardo, F. (2011) Síntesis, caracterización y evaluación de zeolitas de baja relación si/al para su uso como adsorbente. Tesis especial de grado. Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Mitra (2008). Washcoating of different zeolites on cordierite monoliths. J. Am. Ceram. Soc., 91 (1), 64-70.
- Martínez, L. (2009). Dimensionamiento y simulación de un secador por aspersion de nivel piloto. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional. México.

- 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. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Mohd Al Amin Muhamad Nor, Lee Chain Hong, Zainal Arifin Ahmad, Hazizan Md Akil (2008). Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method. Department of Chemical Sciences, Faculty of Science and Technology, Uniuersiti Malaysia Terengganu. School of Materials and Mineral Resources Engineering, Engineering Campus, Uniuersiti Sains. Malasia.
- Moulijn, J.A., van Leeuwen, P.W.N.M., van Santen R.A. (1993). Catalysis. An Integrated Approach to Homogenous, Heterogeneous and Industrial Catalysis. Studies in Surface Science and Catalysis. Vol 79. Elsevier. Amsterdam, Londres, New York, Tokio.
- PDVSA (2005). Petróleos de Venezuela, S.A. PDVSA Gas: http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenu princ.tpl.html&newsid_temas=94
- Perez y Martinez (2009). Ingeniería del gas natural. Características y comportamiento de los hidrocarburos. Expoteco.
- Ramoa (1983) Zeolites: Science and technology. The Hague, Holanda: Martinus Nijhoff Publishers. 495 p.
- Rodríguez (2002). Estudio del mantenimiento de los equipos críticos de un sistema de deshidratación de gas natural (basado en mcc).
- Silva, S.A., Brunelli, D.D., Melo, F.C.L., Thim, G.P. (2009). Preparation of a reticulated ceramic using vegetal sponge as templating. Chemistry Department, ITA, CTA, Prac, a Mal. Brasil.
- Valentini, M y col. (2001). Catal. Today, 69. 307-314.

- Valletta, D. (2012). Estudio de la preparación de desecantes sólidos estructurados para su uso como potenciales deshidratadores de gas natural. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Vergara, L. (2011). Modelo Predictivo de la Rugosidad y Porosidad en Aluminio Al3003-B14 y AL6063-T6 anodizado usando análisis multi-factorial. Facultad de Arquitectura y Diseño, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- Wang, L., Sakurai, M., Kameyama, H. (2004). Catalytic oxidation of dichloromethane and toluene over platinum alumite catalyst. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology. Japan.
- Yánes, A. (2013). Obtención de zeolitas de baja relación silicio aluminio empleando mayoritariamente materia prima nacional. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Yong Sheng Han, Jian Bao Li, Yong Jun Chen (2003). Fabrication of bimodal porous alumina ceramics. State Key Laboratory of New Ceramic and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University. China.
- Zacahua, G. (2011) Obtención de membranas porosas por el método de extrusión. Tesis doctoral. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional. México.
- Zhao, H., Liu, Z., Yang, Y., Liu, X., Zhang K., Li, Z. (2011). Preparation and properties of porous silicon carbide ceramics through coat-mix and composite additives process. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University. China.

CAPÍTULO V

APÉNDICES

APÉNDICE A

A continuación se presenta el desarrollo de las ecuaciones utilizadas para conocer los valores de los parámetros calculados a lo largo de esta investigación

(a) Resistencia a la Compresión:

$$R_c = \frac{m_c * g}{A * 10^5} \quad \text{Ecuación (I)}$$

Donde:

m_c = masa del peso aplicado sobre la estructura (Kg)

g = aceleración de gravedad (m/s^2)

A = área de contacto entre el peso y el monolito (m^2)

(b) Porcentaje de masa adherida de suspensión con zeolita luego de los recubrimientos:

$$m_z = \frac{m_f - m_i}{m_i} * 100 \quad \text{Ecuación (II)}$$

Donde:

m_z = masa de zeolita adherida (%)

m_f = masa de la estructura luego del recubrimiento con zeolita (g)

m_i = masa de la estructura antes del recubrimiento con zeolita (g)

(c) Masa perdida de zeolita luego del baño de ultrasonido:

$$m_p = m_f - m_i \quad \text{Ecuación (III)}$$

Donde:

m_p = masa perdida luego del ultrasonido (g)

m_f = masa final de la estructura luego del baño de ultrasonido (g)

m_i = masa de la estructura antes del baño de ultrasonido (g)

(d) Porcentaje de masa perdido de zeolita luego del baño de ultrasonido:

$$\%m_p = \frac{m_p}{m_z} \quad \text{Ecuación (IV)}$$

Donde

$\%m_p$ = Porcentaje de zeolita perdido luego del baño de ultrasonido (%)

(e) Resistencia al Impacto:

$$R_i = \frac{m_c * g * h}{A} \quad \text{Ecuación (V)}$$

Donde:

R_i = Resistencia al impacto (J/cm^3)

h = altura de impacto (cm)

(f) Caudal de aire utilizado para medir la caída de presión.

$$Q = \frac{V}{t_p} \quad \text{Ecuación (VI)}$$

Donde

Q = caudal de aire (ml/s)

V = volumen del burbujómetro (ml)

t_p = tiempo promedio que tardó la burbuja en atravesar el volumen (s)

El valor de t_p fue calculado mediante el promedio de las tres mediciones de tiempo registradas, mostradas en la tabla a continuación:

Tabla N°30. Tiempos en que tardó la burbuja en atravesar el volumen del burbujómetro.

Mediciones	Tiempo del recorrido (s)
1	2
2	2,5
3	1,8

(g) Caída de presión generada por los soportes estructurados.

$$\Delta P = \rho * g * \Delta h \quad \text{Ecuación (VII)}$$

Donde:

ρ = densidad del tetracloruro de carbono (kg/m^3)

g = aceleración de gravedad (m/s^2)

Δh = diferencia de altura registrada en el manómetro (m)

(h) Porcentaje de captación de agua en soportes recubiertos con zeolita.

$$\%Ad = \frac{m_{H_2O}}{m_{z_0}} * 100 \quad \text{Ecuación (VIII)}$$

Donde:

$\%Ad$ = porcentaje de adsorción de agua (%).

m_{H_2O} = masa de agua adsorbida (mg).

m_{z_0} = masa de zeolita en el peso inicial del soporte recubierto (mg).

(i) Moles de CO₂ registrados por el método de factor de respuesta.

$$n_{CO_2} = A * f \quad \text{Ecuación (IX)}$$

Donde:

n_{CO_2} = moles registrados de CO₂

A = área (cuentas/seg)

f = factor de respuesta ($\text{mol CO}_2 * \text{seg/cuentas}$)

(j) Moles de CO₂ adsorbidos

$$n_{CO_2 ad} = n_i CO_2 - n_f CO_2 \quad \text{Ecuación (X)}$$

Donde:

$n_{CO_2 ad}$ = moles adsorbidos de CO₂ (mol CO_2)

$n_i CO_2$ = moles iniciales de CO₂ (mol CO_2)

$n_f CO_2 = \text{moles finales de } CO_2 \text{ (mol } CO_2)$

(k) Masa de CO₂ adsorbida

$$m CO_2 ad = n CO_2 ad - PM_{CO_2} \quad \text{Ecuación (XI)}$$

Donde:

$m CO_2 ad = \text{masa adsorbidos de } CO_2 \text{ (mol } CO_2)$

$PM_{CO_2} = \text{Peso Molecular del } CO_2 \text{ (g/mol)}$

(l) Captación de CO₂

$$Cap CO_2 = \frac{m CO_2 ad}{m_z} * 100 \quad \text{Ecuación (XII)}$$

Donde:

$Cap CO_2 = \text{Captación de } CO_2 \text{ (g de } CO_2/\text{g de zeolita)}$

Tabla N°31. Medidas para moles y masa iniciales de CO₂ en corrida de soporte estructurado cerámico recubierto con zeolita.

Área (cuentas/seg)	Moles iniciales de CO ₂	Masa inicial de CO ₂
611992	0,0005238	1,19019E-05
613543	0,0005251	1,19321E-05
620276	0,0005308	1,2063E-05
Promedio	0,0005266	1,19657E-05

Tabla N°32. Medidas para moles y masa iniciales de CO₂ en corrida de esferas

N° mol CO ₂	Moles iniciales de CO ₂	Masa inicial de CO ₂
552428	0,0004728	1,07435E-05
537757	0,0004602	1,04582E-05
538043	0,0004605	1,04638E-05
Promedio	0,0004645	1,05552E-05

Tabla N°33. Medidas para moles y masa iniciales de CO₂ en corrida de estrudados

N° mol CO ₂	Moles iniciales de CO ₂	Masa inicial de CO ₂
540921	0,0004629	1,05198E-05
563981	0,0004827	1,09682E-05
569123	0,0004871	1,10682E-05
Promedio	0,0004775	1,08521E-05

Tabla N°34. Medidas continuas para moles y masa de CO₂ en corrida de soportes cerámicos hasta alcanzar el valor de moles iniciales.

N° mol (c/seg)	Moles finales	Masa final (g)	Moles adsorbidos	Masa adsorbida (g)	Captación (%)
36738	3,144E-05	7,145E-07	4,952E-04	1,125E-05	94%
182305	1,560E-04	3,545E-06	3,706E-04	8,420E-06	70%
401729	3,438E-04	7,813E-06	1,828E-04	4,153E-06	35%
507922	4,347E-04	9,878E-06	9,188E-05	2,088E-06	17%
555809	4,757E-04	1,081E-05	5,089E-05	1,156E-06	10%
582749	4,988E-04	1,133E-05	2,784E-05	6,325E-07	5%
599050	5,127E-04	1,165E-05	1,388E-05	3,155E-07	3%
616069	5,273E-04	1,198E-05	-6,836E-07	-1,553E-08	0%

Tabla N°34. Medidas continuas para moles y masa de CO₂ en corrida de soportes cerámicos luego de regeneración hasta alcanzar el valor de moles iniciales.

N° mol (c/seg)	Moles finales	Masa final (g)	Moles adsorbidos	Masa adsorbida (g)	Captación (%)
13340	1,1418E-05	2,5943E-07	5,1519E-04	1,1706E-05	98%
34400	2,9443E-05	6,6901E-07	4,9717E-04	1,1297E-05	94%
277209	2,3726E-04	5,3911E-06	2,8935E-04	6,5746E-06	55%
448871	3,8419E-04	8,7296E-06	1,4242E-04	3,2361E-06	27%
551277	4,7184E-04	1,0721E-05	5,4772E-05	1,2445E-06	10%
594660	5,0897E-04	1,1565E-05	1,7640E-05	4,0083E-07	3%
598983	5,1267E-04	1,1649E-05	1,3940E-05	3,1675E-07	3%
606246	5,1889E-04	1,1790E-05	7,7239E-06	1,7550E-07	1%

Tabla N°35. Medidas continuas para moles y masa de CO₂ en corrida de esferas hasta alcanzar el valor de moles iniciales.

N° mol (c/seg)	Moles finales	Masa final (g)	Moles adsorbidos	Masa adsorbida (g)	Captación (%)
59511	5,0935E-05	1,1574E-06	4,7567E-04	1,0808E-05	90%
220228	1,8849E-04	4,2830E-06	3,3812E-04	7,6827E-06	64%
403314	3,4520E-04	7,8436E-06	1,8141E-04	4,1221E-06	34%
488150	4,1781E-04	9,4935E-06	1,0880E-04	2,4722E-06	21%
522159	4,4692E-04	1,0155E-05	7,9694E-05	1,8108E-06	15%
533735	4,5682E-04	1,0380E-05	6,9786E-05	1,5857E-06	13%
523013	4,4765E-04	1,0171E-05	7,8963E-05	1,7942E-06	15%

Tabla N°36. Medidas continuas para moles y masa de CO₂ en corrida de estrudados hasta alcanzar el valor de moles iniciales.

N° mol (c/seg)	Moles finales	Masa final (g)	Moles adsorbidos	Masa adsorbida (g)	Captación (%)
138932	0,0001189	0,0000027	0,0004077	0,0000093	77%
270776	0,0002318	0,0000053	0,0002949	0,0000067	56%
461482	0,0003950	0,0000090	0,0001316	0,0000030	25%
487696	0,0004174	0,0000095	0,0001092	0,0000025	21%
525406	0,0004497	0,0000102	0,0000769	0,0000017	15%

APÉNDICE B

A continuación se presentan algunas imágenes provenientes de la caracterización de Microscopía Electrónica de Barrido alusivas a esta investigación.

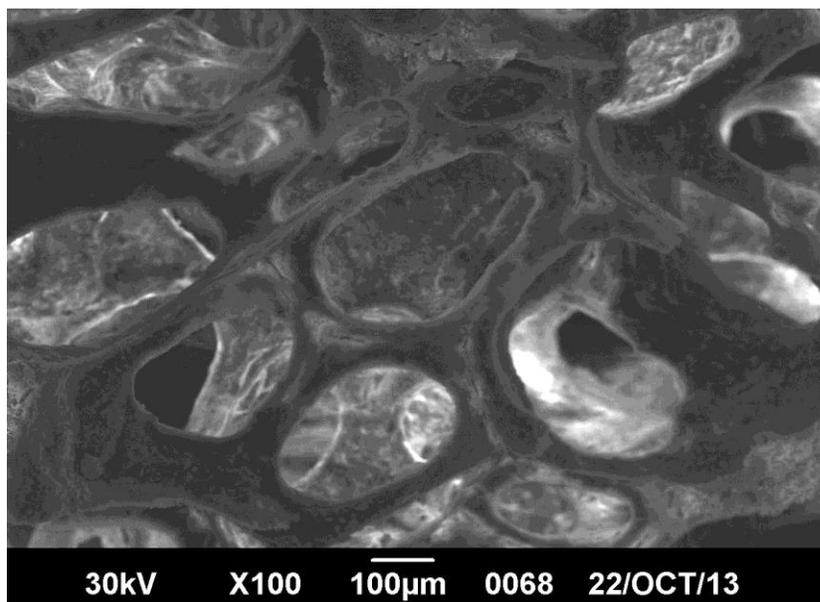


Figura N°59. MEB de Esponja de poliuretano de mayor tamaño de poro.

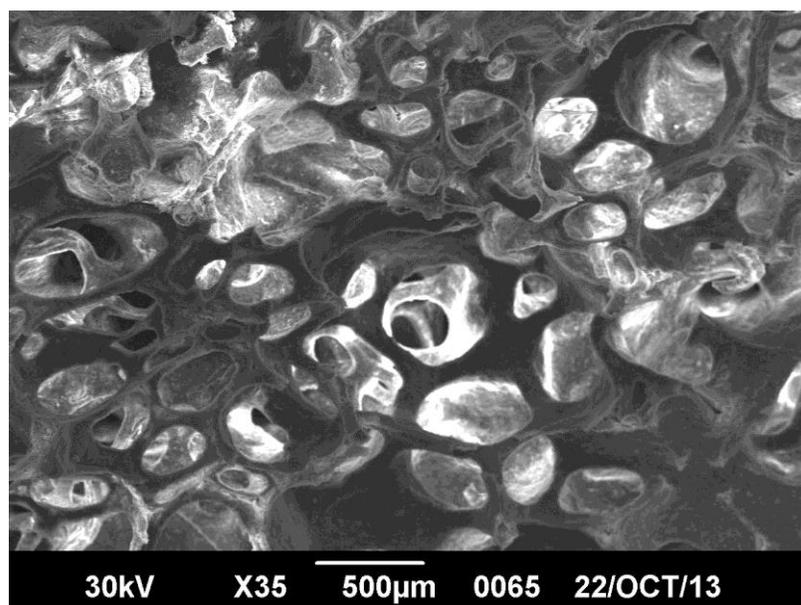


Figura N°60. MEB de Esponja de poliuretano de menor tamaño de poro.

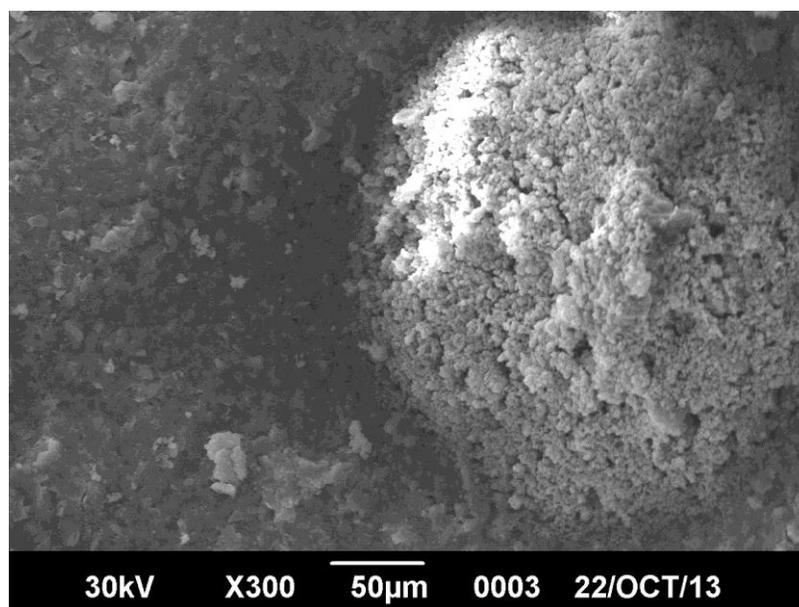


Figura N°61 MEB de aglomeración de zeolita al recubrir por “*spraycoating*”.

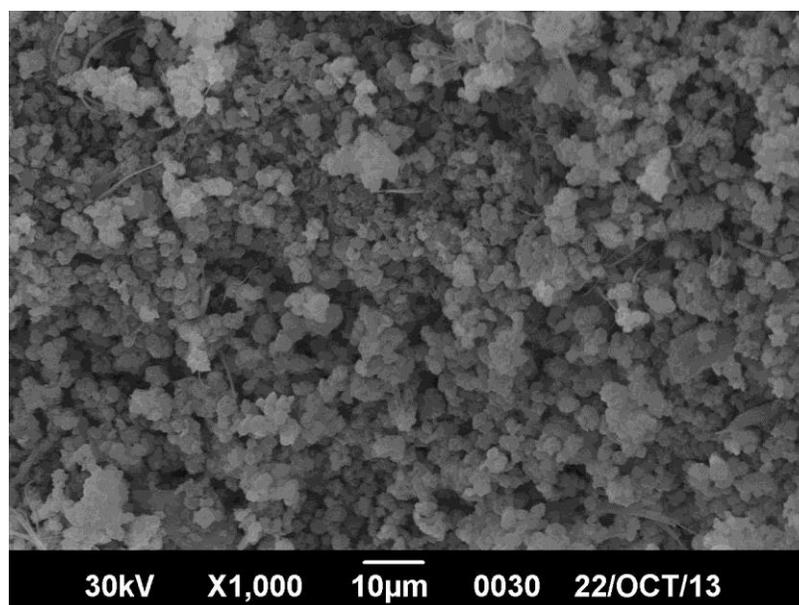


Figura N°62. MEB de zeolita hidroxí-sodalita presente luego del recubrimiento en soportes cerámicos.

APÉNDICE C

A continuación se presentan las revisiones puntuales y generales realizadas en zonas específicas de los soportes recubiertos con zeolita hidroxisodalita.

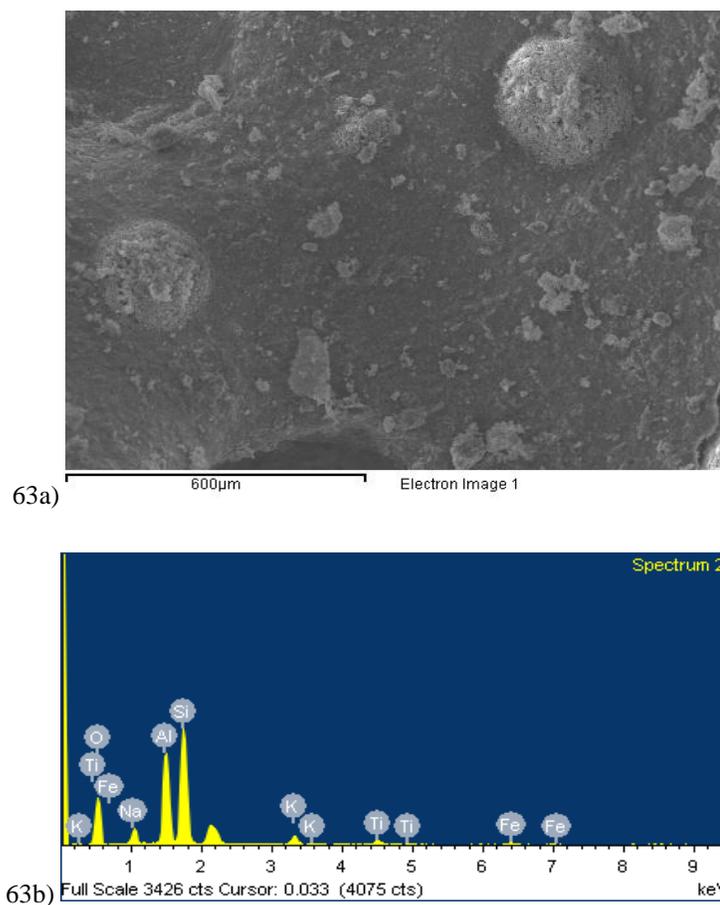


Figura N° 63. 63a) MEB Soporte cerámico recubierto con zeolita por “spraycoating” seis veces. 63b) Análisis de soporte cerámico recubierto con zeolita por “spraycoating” seis veces

Tabla N° 37. Porcentaje en peso de los componentes encontrados en análisis global de soporte cerámico recubierto con zeolita por “spraycoating” seis veces.

Element	Weight%	Atomic%
O K	48.93	62.43
Na K	5.54	4.92
Al K	16.51	12.49
Si K	25.57	18.58
K K	1.65	0.86
Ti K	0.95	0.40
Fe K	0.85	0.31

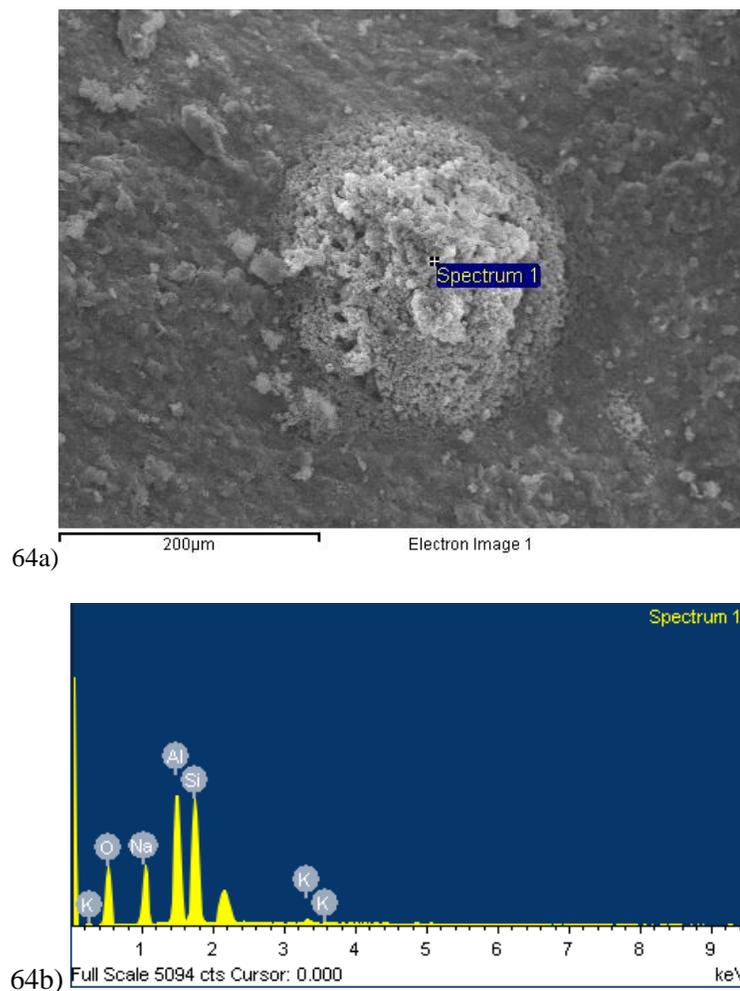


Figura N°64. 64a) MEB Aglomeración de zeolita presente en soporte cerámico recubierto por “*spraycoating*” seis veces. 64b) Análisis puntual de Aglomeración de zeolita

Tabla N° 38. Porcentaje en peso de los componentes encontrados en análisis puntual de Aglomeración de zeolita presente en soporte cerámico recubierto por “*spraycoating*” seis veces.

Element	Weight%	Atomic%
O K	42.51	54.92
Na K	14.18	12.75
Al K	19.41	14.87
Si K	23.30	17.15
K K	0.61	0.32

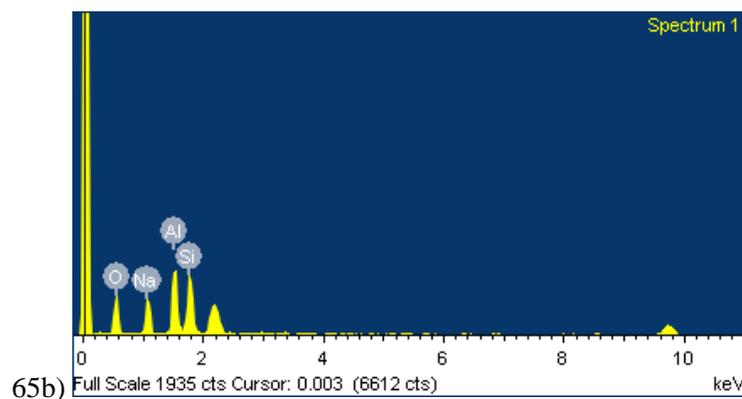
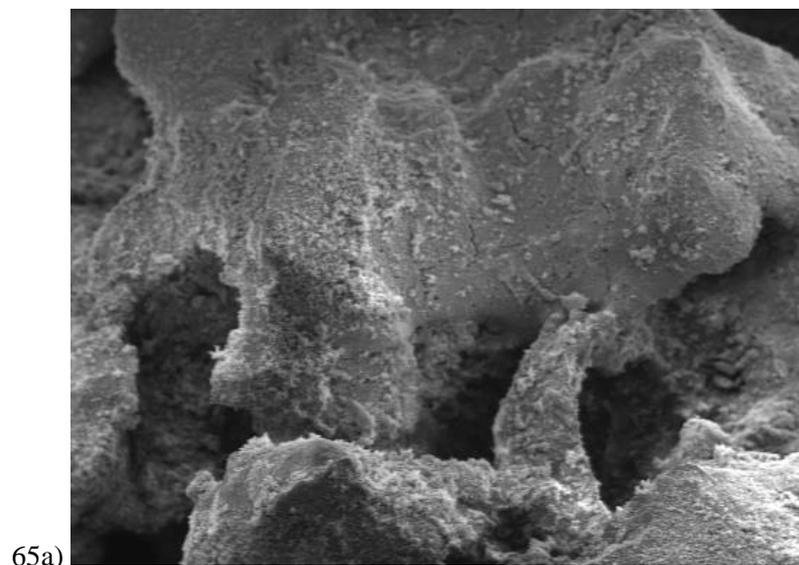


Figura N°65. 65a) MEB soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por “washcoating” tres veces .65b) Análisis general de soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por “washcoating” tres veces.

Tabla N° 39. Porcentaje en peso de los componentes encontrados en análisis general de soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por “washcoating” tres veces

Element	Weight%	Atomic%
O K	45.50	57.60
Na K	15.92	14.03
Al K	18.66	14.00
Si K	19.93	14.37

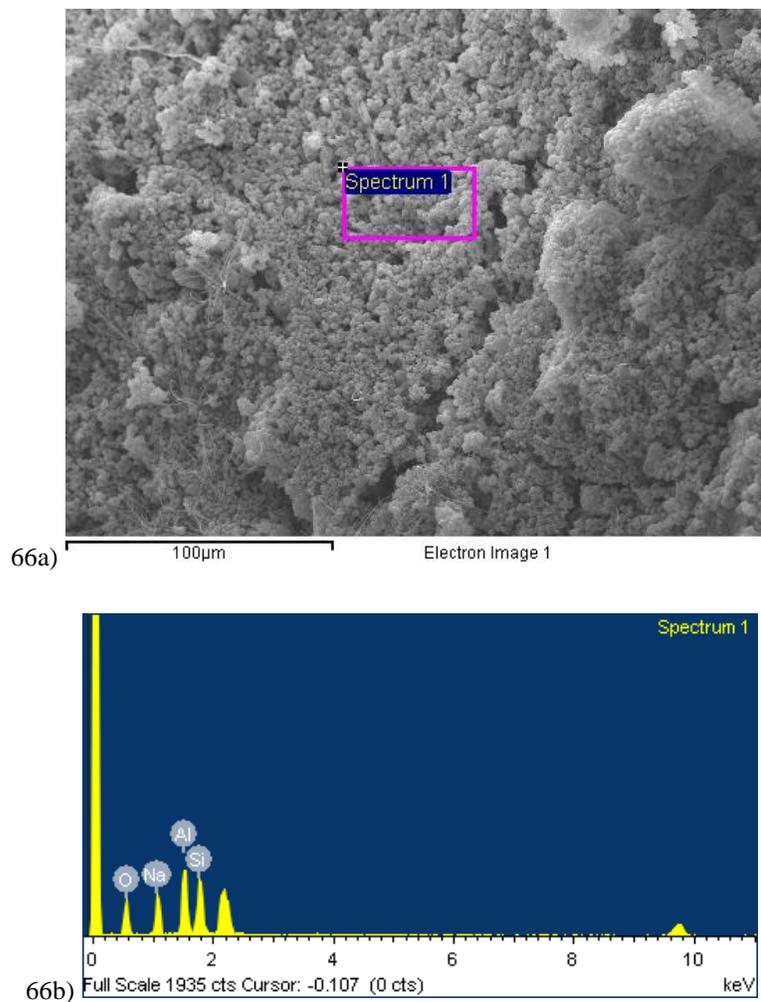


Figura N°66. 66a) MEB soporte cerámico recubierto con hidroxido-sodalita por “washcoating” tres veces . 66b) Análisis puntual de soporte cerámico recubierto con hidroxido-sodalita por “washcoating” tres veces.

Tabla N° 40. Porcentaje en peso de los componentes encontrados en análisis puntual de soporte cerámico recubierto con hidroxido-sodalita por “washcoating” tres veces

Element	Weight%	Atomic%
O K	42.85	54.87
Na K	17.69	15.76
Al K	19.80	15.03
Si K	19.66	14.34

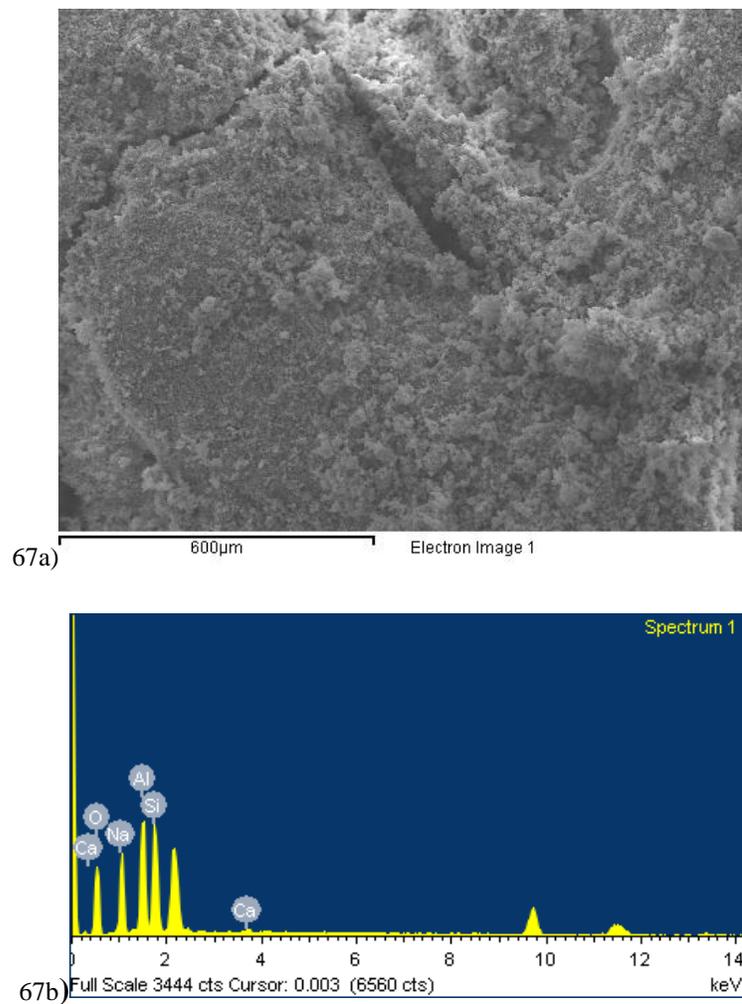


Figura N°67. 67a) MEB soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por “washcoating” una vez y “spraycoating” dos veces. 67b) Análisis general de soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por por “washcoating” una vez y “spraycoating” dos veces

Tabla N° 41. Porcentaje en peso de los componentes encontrados en análisis general de soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por “washcoating” una vez y “spraycoating” dos veces

Element	Weight%	Atomic%
O K	43.80	55.79
Na K	18.64	16.52
Al K	17.89	13.51
Si K	19.26	13.97
Ca K	0.41	0.21

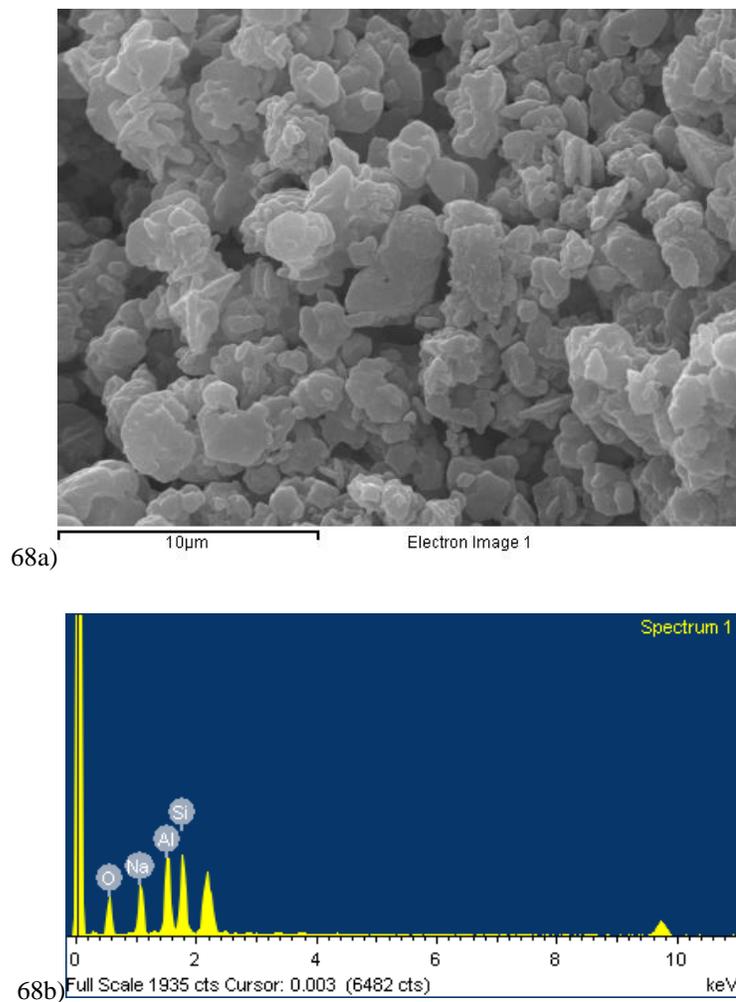


Figura N°68. 68a) MEB soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por “*washcoating*” una vez y “*spraycoating*” dos veces. 68b) Análisis puntual de soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por por “*washcoating*” una vez y “*spraycoating*” dos veces

Tabla N° 42. Porcentaje en peso de los componentes encontrados en análisis puntual de soporte cerámico recubierto con hidroxí-sodalita por “*washcoating*” una vez y “*spraycoating*” dos veces

Element	Weight%	Atomic%
O K	41.41	53.43
Na K	18.13	16.28
Al K	18.42	14.09
Si K	22.05	16.21