

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA PREPARACIÓN DE DESECANTES SÓLIDOS
ESTRUCTURADOS PARA SU USO COMO POTENCIALES
DESHIDRATADORES DE GAS NATURAL**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Valletta A., Donatella
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA PREPARACIÓN DE DESECANTES SÓLIDOS
ESTRUCTURADOS PARA SU USO COMO POTENCIALES
DESHIDRATADORES DE GAS NATURAL**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Carmen Milena López
COTUTOR: Prof. Omaira Camacaro

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Valletta A., Donatella
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

Caracas junio, 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 la Bachiler Donatella Valletta Alceste titulado:

**“ESTUDIO DE LA PREPARACIÓN DE DESECANTES SÓLIDOS
ESTRUCTURADOS PARA SU USO COMO POTENCIALES
DESHIDRATADORES DE GAS NATURAL”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**

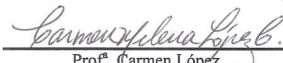


Prof. Luis García
Jurado

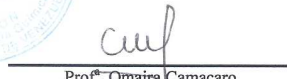




Prof. Trino Romero
Jurado



Prof. Carmen López
Tutor Académico



Prof. Omaira Camacaro
Tutor Académico

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada agradezco a la Universidad Central de Venezuela por darme la posibilidad de aprehender cosas nuevas y conocer personas maravillosas que me han ayudado en mi formación.

Luego a mi Mamá, que ha sido un apoyo incondicional en cada momento de mi vida, sin ella no hubiese alcanzado esta gran meta, Te Amo

A mi hermana Grazi, que fuiste siempre mi ejemplo a seguir y a pesar que las peleas siempre he contado contigo.

A mi papa, abuelos, tios y primos que estuvieron a mi lado y siempre me han apoyado.

A varela, que fue mi primer compañero de clase, se convirtió en mi novio y mi punto de apoyo, no solo en la universidad si no en mi vida.

A mis compañeros de SEIQ, Marij, Betty, Lessa, Edgardo y Saul, con los que aprendí cosas maravillosas y a pesar de algunas peleas y regaños vivimos etapas muy bonitas e inolvidables.

A todos los profesores de la universidad que me han ayudado a lo largo de mis estudios y principalmente a aquellos que participaron en la realización de este trabajo especial de grado.

A Leudith, Iraida y la señora Beatriz que siempre estuvieron dispuesta a ayudarme en los momentos difíciles y darme una palabra de apoyo cuando la necesite.

Al CDCH de la UCV por el financiamiento de la ayuda AIA 08-8490-2012 y al FONACIT por el financiamiento del proyecto PEI 2012000165.

Por último, pero no menos importantes a todas aquellas personas que no nombre, pero que han formado parte de vida y hasta con el gesto más pequeño me han ayudado a mi formación dentro y fuera de esta casa de estudio.

Valletta A., Donatella

**ESTUDIO DE LA PREPARACIÓN DE DESECANTES SÓLIDOS
ESTRUCTURADOS PARA SU USO COMO POTENCIALES
DESHIDRATADORES DE GAS NATURAL**

Tutores académicos: Prof^a . Carmen López. y Prof^a Omaira Camacaro.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

2013, 57 pp.

Palabras claves: Adsorbentes, Estructuras Cerámicas, Adsorbentes Estructurados, Caída de Presión, Zeolitas, Sílice

Resumen

En el presente Trabajo Especial de Grado se llevó a cabo el estudio de la preparación de desecantes sólidos estructurados, para ser empleados como deshidratadores del gas natural. Los desecantes estructurados fueron elaborados de caolín-sílice partiendo de una plantilla de poliuretano para su elaboración. En busca de las mejores condiciones para la obtención de los desecantes se realizaron variaciones en diferentes parámetros de estudio tales como, el tiempo de calcinación, la sustitución de sílice por zeolita dentro de la mezcla de impregnación, la zeolitización de las estructuras y la incorporación de zeolita dentro de las estructuras cerámicas; a fin de obtener mayor resistencia mecánica, mayor área específica y por lo tanto, mayor capacidad de adsorción. Se determinó que el tiempo adecuado para llevar a cabo la calcinación a 1100°C es de 4 horas; ya que, se obtienen condiciones favorables de resistencia mecánica para la estructura. Al sustituir la zeolita por la sílice en la mezcla de impregnación, no se obtuvieron mejoras en las condiciones estudiadas. En el proceso de zeolitización se logró la incorporación de cristales de zeolita dentro de la estructura, sin favorecer los parámetros establecidos. En la incorporación de la zeolita a las estructuras cerámicas se observó que la presencia de cristales de zeolita era muy baja y por lo tanto la resistencia mecánica no se vio beneficiada

ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
I.2 ANTECEDENTES	4
I.3 OBJETIVOS.....	10
I.3.1 Objetivo general.....	10
I.3.2 Objetivos específicos	10
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	11
II.1 ASPECTOS GENERALES SOBRE ZEOLITA	11
II.2 ESTRUCTURAS CERÁMICAS COMO SOPORTES DE ZEOLITA	12
II.3 CONCEPTOS RELACIONADOS CON EL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN.	13
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO.....	15
III.1.- MATERIALES EMPLEADOS PARA LLEVAR A CABO EL PROYECTO	15
III.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	15
(i) . Preparación de las estructuras cerámicas usando esponjas de poliuretano como plantillas	15
(ii) Efecto del tiempo de calcinación a 1100°C sobre las propiedades de las esponjas cerámicas obtenidas.....	17
(ii) Incorporación de zeolita sobre la estructura cerámica usando el método de “wash-coating”.	18
iv. Preparación de las estructuras cerámicas con zeolita, usando esponjas de poliuretano como plantillas:.....	18
v. Zeolitización de las esponjas cerámicas.....	20
III.4.- Caracterización de los materiales de partida y de las estructuras cerámicas 21	
i. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	21
ii. Área específica.....	21
iii. Difracción de rayos X (DRX).	22
iv. Porosidad y densidad.....	22
vi. Caída de presión.....	23
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	26

IV.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS EN LA PREPARACIÓN	26
Caolín	26
Zeolita.....	28
IV.2. Características de las estructuras preparadas.	28
IV. 3. Efecto del tiempo de calcinación sobre las estructuras cerámicas	29
IV.4. Evaluación del efecto de la impregnación de zeolita sobre las esponjas cerámicas	31
IV.5. Evaluación de la incorporación de zeolita A, en la mezcla de impregnación de las esponjas orgánicas.....	33
IV.6. Zeolitización de las esponjas cerámicas.....	35
IV.7. Análisis de área específica	37
IV.8. Capacidad de adsorción de las estructuras cerámicas resultantes	38
IV.9.Porosidad de las estructuras cerámicas resultantes	40
IV.10. Determinación de la caída de presión en las estructuras.....	41
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	43
CONCLUSIONES	43
RECOMENDACIONES	44
CAPÍTULO VI. BIBLIOGRAFÍA	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Métodos para la deshidratación del gas natural.....	1
Figura 2: Esponjas de poliuretano utilizadas como plantillas.....	16
Figura 3: Esquema de secado de las estructuras impregnadas.....	17
Figura 4: Esponjas de poliuretano con mejor resistencia mecánica.....	19
Figura 5: Microscopia de Barrido Hitachi S-2400.....	21
Figura 6: Diferentes pesos para las pruebas de resistencia mecánica.....	23
Figura 7: Sistema utilizado para la medición de caída de presión.....	24
Figura 8: Recipiente utilizado en el proceso de adsorción.....	25
Figura 9: Difracción de Rayos X de la muestra de Caolín de partida.....	26
Figura 10: Imagen obtenida por MEB del caolín.....	27
Figura 11: Patrón de difracción de la zeolita A utilizada.....	28
Figura 12: (i) esponja azul, (ii) esponja marrón, (iii) amarilla, (iv) naranja.....	29
Figura 13: (i) resistencia mecánica de muestras secadas apoyadas en el recipiente, (ii) resistencia mecánica de muestras secadas colgadas.....	30
Figura 14: (a) MEB estructura de alúmina impregnada por wash-coating, (b) MEB estructura de caolín impregnada por wash-coating.....	31
Figura 15: Comparación de resistencia mecánica.....	32
Figura 16: Muestra impregnada con mezcla caolín- zeolita 1:1.....	33
Figura 17: Muestra impregnada con mezcla caolín-zeolita 2:1.....	34
Figura 18: Muestra impregnada con mezcla caolín-zeolita 1:2.....	34
Figura 19: Análisis comparativo de resistencia mecánica.....	35
Figura 20: Muestra del proceso de zeolitización.....	36
Figura 21: Resultado de resistencia mecánica de la zeolitización.....	37
Figura 22: Comparación de Porosidad y Resistencia mecánica.....	40

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Cantidad de la mezcla caolín- zeolita	19
Tabla 2: Composición de la muestra de caolín	27
Tabla 3: Área Específica de algunas de las estructuras elaboradas	37
Tabla 4: Capacidad de adsorción de las estructuras cerámicas.....	39
Tabla 5: Caída de presión en las estructuras cerámicas	42

INTRODUCCIÓN

El gas natural que se extrae en Venezuela posee un contenido de agua tanto en estado líquido como en vapor, el cual debe de ser retirado ya que esta humedad genera problemas de corrosión y permite la formación de hidratos dentro de las tuberías y equipos. Para que el gas natural pueda ser utilizado, debe ser tratado a fin de obtener las condiciones específicas requeridas para los diferentes proyectos en el mercado interno. Existen diferentes métodos para la deshidratación del gas natural de acuerdo al punto de condensación requerido en el gas seco, lo cual se ve ilustrado en la Figura 1. Para conocer el método que puede ser utilizado en este proceso se debe establecer la cantidad de agua que puede estar presente en el gas con el que se va a trabajar y así definir el método óptimo para este caso (Deshidratación de Gas, 2012).

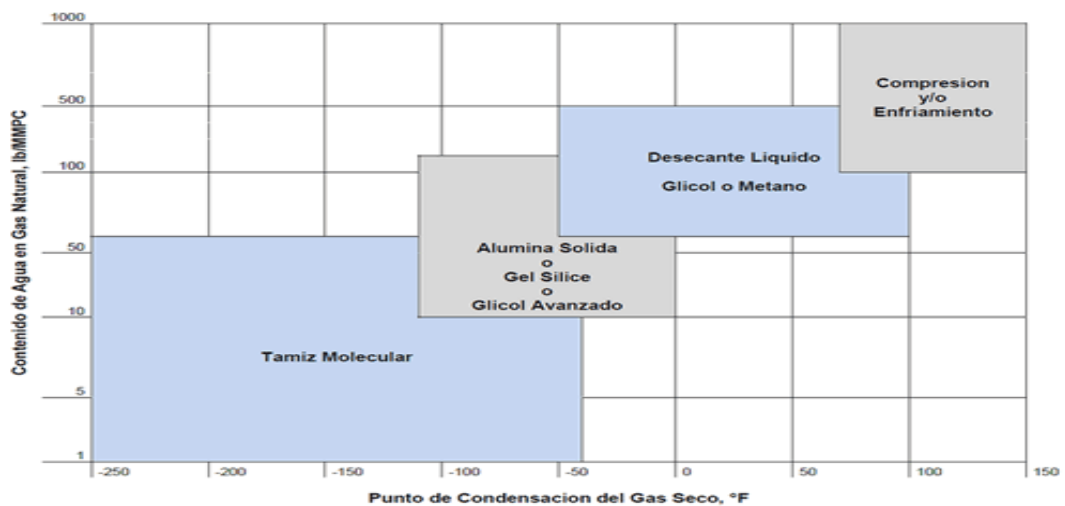


Figura 1: Métodos para la deshidratación del gas natural

El uso de adsorbentes estructurados ofrece múltiples ventajas desde el punto de vista energético y de eficiencia del proceso. La preparación de este tipo de adsorbentes es un tema importante, que ha ocupado la atención de varios grupos de investigación a nivel mundial. En la Facultad de Ingeniería y en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela el estudio de sólidos estructurados es un tema que se ha venido desarrollando recientemente, representando este trabajo especial de grado una continuación de estos estudios, el cual tiene como objetivo general desarrollar un método de preparación de desecantes sólidos estructurados basados en

esponjas cerámicas de arcilla y zeolitas de baja relación Si/Al, para su uso como deshidratadores de gas natural.

Para llevar a cabo los objetivos planteados se estructuró el presente trabajo por capítulos, siendo el Capítulo I el que muestra los fundamentos de la investigación, desde el planteamiento del problema hasta los antecedentes en los cuales fue basado para establecer algunos de los parámetros. Seguidamente, en el Capítulo II se presenta el marco metodológico a fin de obtener una secuencia de los pasos realizados para el cumplimiento de los objetivos; y en el Capítulo III se presentan los resultados y las discusiones respectivas a los resultados obtenidos. Finalmente, se muestran las conclusiones y recomendaciones derivadas de los análisis.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En Venezuela el gas natural ha empezado a jugar un papel fundamental en el área energética y a nivel mundial se ha generado un aumento en su demanda. Actualmente, Venezuela es considerada el 8vo país a nivel mundial y el 1ero en Latinoamérica debido a sus grandes reservas probadas de gas natural (Estadística de la industria petrolera 2003).

Entre los tratamientos a los cuales debe ser sometido el gas natural, se encuentra el proceso de deshidratación para la eliminación de vapor de agua, ya que la humedad genera importantes problemas de corrosión dentro de las tuberías y equipos. La adecuación del gas a las especificaciones requeridas por los diferentes proyectos en el mercado interno requiere un contenido de agua en metano del orden de 5 a 6 lbm H₂O/MMPCN. La selección de tecnologías de deshidratación depende del punto de condensación requerido para el gas, para puntos de condensación por debajo de 0 °C, se prefiere el uso de desecantes sólidos como alúmina, sílice y tamices moleculares para los menores puntos de condensación (Deshidratación de Gas 2012).

Los sistemas convencionales de separación de gases generalmente utilizan adsorbentes en forma de perlas o gránulos, con desventajas para la transferencia de masa y caída de presión a través del lecho de sólido, lo cual impone limitaciones en la operación del proceso en términos de consumo de energía y eficiencia del sistema. El uso de nuevos adsorbentes no particulados, con diferentes formas geométricas ha sido visualizado como una alternativa para superar estas desventajas. Rezai y col (2009) presentan, una revisión donde examinan diferentes alternativas publicadas en la literatura sobre adsorbentes con diferentes geometrías para sistemas de separación de gases.

Entre los sólidos estructurados se encuentran las esponjas cerámicas, elaboradas a partir de esponjas poliméricas orgánicas, utilizando un proceso de impregnación en una suspensión de sólidos y aglomerante apropiado seguido de secado y calcinación del material orgánico a alta temperatura. Las arcillas naturales son sólidos muy adecuados para la impregnación, además de económicos, ya que sus productos cerámicos resultan de uso común en la vida diaria.

En el presente trabajo se estudió la preparación de estructurados cerámicos a partir de esponjas orgánicas con diferentes diámetros de poros, impregnadas con caolín, sílice o zeolita, luego calcinada a altas temperaturas, con el fin de obtener materiales estructurados de propiedades adecuadas, como lo son mejor resistencia mecánica, mayor capacidad de adsorción, menor caída de presión y mejor área específica.

I.2 ANTECEDENTES

Un proceso ampliamente usado para preparar cerámicas porosas es denominado “la técnica de la réplica”, patentado por Schwartwalder (1963). Esta patente fue desarrollada para manufacturar artículos cerámicos porosos, partiendo de un material poroso sintético o natural, que luego es impregnado por inmersión en una suspensión de un polvo cerámico finamente dividido con un aglomerante cerámico, a fin de cubrir uniformemente la superficie. La mezcla para impregnación debe tener la suficiente viscosidad para evitar el drenaje de la solución después del cubrimiento; por supuesto la viscosidad no puede ser muy grande como para evitar la penetración de la suspensión en el material poroso. En el caso ideal las paredes de la esponja son cubiertas homogéneamente por la suspensión cerámica. La esponja recubierta es calentada a temperaturas apropiadas para la descomposición del material original y luego a altas temperaturas para sinterizar las partículas cerámicas; la cerámica resultante tiene la forma de la esponja de partida con una contracción de la estructura porosa original.

La técnica de la réplica ha sido usada por muchos investigadores, así Wen y colaboradores (2007), reportan la preparación de cerámicas porosas con tamaño

controlable de poros, usando una arcilla natural (montmorillonita) y sílice como materiales de partida, con esponjas orgánicas de diferente porosidad como plantillas. El método reportado por estos autores utiliza una solución acuosa al 15% en peso de alcohol polivinílico (APV) como aglomerante, para formar la mezcla con la cual se impregnan las esponjas. Luego las esponjas impregnadas son secadas a 80 °C por 24 h y sinterizadas a 1360 °C por 0,5 h. La inmersión de las esponjas en la mezcla de la arcilla, sílice y APV, resulta en el cubrimiento de la esponja con la mezcla. Después del secado y el tratamiento a alta temperatura, la esponja orgánica es eliminada por calcinación y las micropartículas de arcilla y sílice forman una esponja cerámica que retiene la estructura esponjosa del material original. Durante el tratamiento térmico ocurre una contracción que ocasiona un poro ligeramente menor en la esponja cerámica comparada con el material inicial, logrando obtener espuma cerámica de diferente tamaño de poro, dependiendo de la esponja de partida. La porosidad de la esponja cerámica incrementa proporcionalmente con el aumento de tamaño de poro, indicando una estructura porosa uniforme sin bloques de sólido en el centro, mientras que la resistencia mecánica del material cerámico mostró una correlación inversa con el tamaño de poro.

Estudios del comportamiento de esponjas de poliuretano recubiertas de cerámicas fueron realizados por Dressler y colaboradores (2009), donde se presentan datos relativos a la ruptura de las espumas rígidas de células abiertas de poliuretano (PU), las características de contracción, así como la morfología de la cerámica de revestimiento. Los autores usan como material de partida esponjas comerciales con una porosidad de 90 ppi (poros por pulgada) y una suspensión acuosa con 65 % en peso de $\text{Ca}_2\text{KNa}(\text{PO}_4)_2$ para realizar la impregnación. El análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG) realizado desde temperatura ambiente hasta 1100 °C, mostró una pequeña señal endotérmica a 270 °C y un pico exotérmico mucho más pronunciado a 380 °C, relacionados con cambios marcados en la señal de ATG, a mayor temperatura 443 y 590 °C aparecen otras señales exotérmicas. De acuerdo a los autores entre 267 y 380 °C ocurre la descomposición de la esponja de poliuretano y por encima de 443°C ocurre la quema del carbón producido por la descomposición

de la esponja. El estudio de microscopía electrónica de barrido mostró la formación de capas cerámicas porosas, como las paredes de las esponjas cerámicas resultantes.

M. M. Nor y colaboradores (2008), prepararon esponjas cerámicas partiendo de una esponja polimérica comercial y usando mezclas de impregnación constituidas por suspensiones acuosas de arcilla, cuarzo, caolín y feldespato, con densidades variables entre 1.12 y 1.53 g/cm³. Las esponjas impregnadas son secadas hasta 100°C y luego sinterizadas a 1250 °C por 2 h. Las esponjas cerámicas resultantes fueron caracterizadas mediante determinación de su densidad, porosidad, resistencia mecánica y análisis morfológico mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Se obtuvieron esponjas cerámicas con densidad entre 0.56 y 1.19 g/cm³, y porosidad entre 26 y 70 %. La resistencia mecánica estuvo correlacionada directamente con la densidad de la mezcla de impregnación.

Silva y colaboradores (2008) reportan un estudio para la elaboración de cerámicas reticuladas utilizando esponjas vegetales como plantillas. En este trabajo se busca preparar una cerámica reticulada, que combine la morfología de las esponjas vegetales con propiedades de las cerámicas, tales como estabilidad térmica, resistencia al ataque químico, elevado grado de porosidad y reticulación. Se describe la preparación de cerámicas reticuladas partiendo de esponjas vegetales impregnadas en una suspensión acuosa de 50% en peso de arcilla, 35% en peso de feldespato y 15% en peso de arena. Las muestras de esponja se sumergieron en la suspensión, retirándolas después de 2 min y secando a 50 °C por 20 min, este procedimiento se repite y se seca durante 60 min. Luego las muestras son calcinadas a alta temperatura, determinando que la calcinación a 1175 °C por 120 min fue la condición satisfactoria, y que a temperaturas mayores de 1250 °C las muestras de esponjas aparecen totalmente deformadas. La morfología de la cerámica reticulada, observada por microscopía óptica y electrónica de barrido, resultó idéntica a la de la esponja vegetal usada como plantilla.

Dietrich y colaboradores (2012), desarrollan una correlación para estimar la pérdida de carga en una sola fase de flujo dentro de esponjas cerámicas y metálicas, basándose en parámetros geométricos disponibles como son el área específica y el

diámetro celular medio; los valores de correlación son válidos para números de Reynolds (Re) $10^{-1} < Re < 10^5$. Se describe la caída de presión de un solo flujo dentro de la esponja estableciendo un enfoque de tipo Ergun, utilizando para el estudio esponjas de mullita y óxido de silicio con intervalos de porosidades de 75 a 85% e intervalos de densidades de los poros de 10 a 45 ppi (poros por pulgada).

Garrido y colaboradores (2008) reportan un estudio sobre las propiedades de transferencia de masa y caída de presión, en espumas de alúmina que contienen entre 10 y 45 poros por pulgada y porosidades entre 75 y 85%, utilizando diferentes técnicas para determinar las características geométricas de las espumas. La caída de presión incrementa al disminuir la porosidad, los datos de caída de presión fueron correlacionados con la velocidad superficial del fluido, siendo muy influenciada por las imperfecciones en la espuma cerámica, como el sellado de poros en la estructura. Un requisito importante para el uso de las correlaciones presentadas es la caracterización cuantitativa de la porosidad de la espuma, así como el conocimiento de la hidrodinámica del sistema y las propiedades del fluido.

En el trabajo de investigación de Inayat y colaboradores (2011) se investigó la influencia de la morfología en la caída de presión para estructuras de espuma con una geometría tetraédrica y se desarrolló una nueva correlación de la caída de presión. Se llevó a cabo la elaboración de espumas con geometría de tetraedro utilizando un haz de electrones de fusión selectiva, ya que de esta manera se puede controlar la morfología y parámetros geométricos de las espumas las cuales se produce en diferentes tamaños de celda y porosidades con morfología cilíndrica puntal usando la ecuación de Ergun. Con la nueva correlación es posible predecir la caída de presión en la espumas de células abiertas mediante el uso de dos parámetros medidos, la porosidad abierta y el diámetro de ventana.

Buciumann y colaboradores (2001), demuestran la posibilidad de preparar espumas cerámicas recubiertas de zeolitas sin la adición de un material aglomerante, empleando dispersiones de la zeolita (silicalita y HZSM-5) en agua des-ionizada, con el propósito de preparar catalizadores a ser usados en la conversión de metanol a olefinas. Las esponjas cerámicas fueron preparadas usando diferentes materiales de

partida, tales como alúmina, cordierita, mullita y esteatita, presentando de 10 a 80 poros por pulgada. Los autores estudiaron la influencia de la viscosidad sobre el recubrimiento del material y emplearon medidas de área específica BET y microscopía electrónica de barrido para caracterizar los sólidos resultantes. La cantidad de zeolita incorporada puede ser controlada por el contenido de zeolita de la suspensión, variando entre 1.1 a 6.8 % en peso. A bajas cantidades de cubrimiento de zeolita, los cristales tienden a aglomerarse alrededor de las irregularidades de la superficie. A mayores contenidos de zeolita en la suspensión, se lograron recubrimientos más uniformes de la superficie de cerámica.

Mosca y colaboradores (2010), emplearon el método de síntesis directa de una zeolita NaX sobre la superficie de monolitos cerámicos. Los autores emplearon el método de siembra para hacer crecer películas uniformes de la zeolita de 0.4 a 1.5 micras de espesor sobre monolitos de cordierita. Los monolitos cubiertos con zeolita fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X, porosimetría de mercurio, isothermas de adsorción de nitrógeno y perfiles de adsorción de CO₂. Las diferentes morfologías de las películas de zeolitas obtenidas ocasionan diferentes comportamientos de adsorción. Los resultados experimentales representan una base importante para el desarrollo de nuevos adsorbentes de CO₂ como alternativa competitiva para los extrudados o perlas de zeolitas tradicionalmente usados.

En la Escuela de Ingeniería Química de la UCV, se ha iniciado el estudio de adsorbentes estructurados empleando el método de la réplica. El presente trabajo es una continuación del trabajo preliminar realizado por Oswelin Guedez (2011), donde fueron planteadas las bases teóricas y la metodología para lograr el diseño de adsorbentes estructurados cerámicos y metálicos, con el fin de emplearlos como deshidratadores de gases.

En el trabajo de Guedez, se prepararon adsorbentes estructurados partiendo de un soporte metálico y un material de poliuretano como plantilla en el caso de los cerámicos. Los dos tipos de estructuras fueron recubiertos con dispersiones acuosas a base de alúmina y zeolita comercial tipo faujasita, con el objetivo de combinar la gran

capacidad de adsorción que poseen los tamices moleculares con las bondades que ofrecen los estructurados debido a su estructura superficial. Para los estructurados cerámicos se determinó la influencia de la temperatura de calcinación y composición de la mezcla de cubrimiento, sobre el área específica, la resistencia mecánica y la capacidad de adsorción de las estructuras cerámicas, encontrando que la mayor temperatura empleada (990 °C), proporciona las mejores características para las estructuras. En el caso de los estructurados metálicos se varió la composición de la mezcla de cubrimiento empleando mezclas de zeolita-alúmina, solo zeolita y zeolita-almidón. Para esta última composición se alcanzó la viscosidad requerida de la mezcla (5 cP) en 4 días mientras que las otras dos dispersiones llegan a este valor en 10 días. Finalmente, se comparó el comportamiento de los estructurados versus el sólido en su forma comercial en un sistema continuo teniendo como variable de comparación la caída de presión, haciendo pasar un caudal de aire a través de ellos, reportándose que tanto para los adsorbentes estructurados cerámicos como para los metálicos, la caída de carga es menor con respecto a un lecho de partículas de la zeolita faujasita comercial.

I.3 OBJETIVOS

I.3.1 Objetivo general

Desarrollar un método de preparación de desecantes sólidos estructurados basados en esponjas cerámicas de arcilla y zeolitas de baja relación Si/Al, para su uso como deshidratadores de gas natural

I.3.2 Objetivos específicos

- Elaborar estructurados tipo esponja utilizando el método de la réplica a partir de esponjas de poliuretano con diferente tamaño de poro y mezclas de una arcilla natural con un agente aglutinante determinado.
- Evaluar el efecto del tiempo de calcinación a 1100 °C, sobre las propiedades de las esponjas cerámicas obtenidas.
- Evaluar el efecto de la impregnación de zeolita sobre las esponjas cerámicas.
- Evaluar el efecto de la composición de la mezcla de impregnación de las esponjas cerámicas, mediante la incorporación de zeolitas de baja relación Si/Al.
- Estudiar el efecto de la zeolitización de las esponjas de arcilla sobre las propiedades de los estructurados resultantes.
- Determinación de la resistencia mecánica, el área específica y capacidad de adsorción de vapor de agua, de las esponjas cerámicas obtenidas como parámetros indicadores de las mejores condiciones de preparación de las mismas.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En esta sección se exponen algunos conceptos básicos sobre zeolitas y otros conceptos relacionados con el trabajo.

II.1 ASPECTOS GENERALES SOBRE ZEOLITA

Las zeolitas son sólidos naturales o sintéticos que presentan como propiedades particulares el intercambio de iones y la adsorción reversible del agua. Poseen una estructura microporosa, dentro de la cual, se encuentran los cationes de compensación que pueden ser, Na^+ , K^+ y Ca^+ y que permite la transferencia de materia entre el espacio cristalino y el medio que lo rodea, con alta porosidad y alta área específica (Giannetto, 2000) .

Las zeolitas han sido usadas en múltiples aplicaciones como catalizadores o adsorbentes. Entre las zeolitas más importantes 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. La baja relación Si/Al en estas zeolitas, origina mayor proporción de cationes de compensación, generando superficies muy heterogéneas con alta afinidad por moléculas de agua y moléculas polares. Las características particulares de adsorción de moléculas, depende de la estructura de la zeolita y de los cationes de compensación que estén presentes.

La síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al, se realiza mediante cristalización hidrotérmica en medio alcalino de geles aluminosilicatos a temperaturas entre 90 y 100 °C, durante tiempos de cristalización variables que dependen de la composición de la mezcla de síntesis, de los materiales de partida y de la estructura a sintetizar. En trabajos previos realizados en nuestro laboratorio (Gallardo y Mendoza 2011), se reportan condiciones de síntesis para las zeolitas tipo A y Faujasita, que serán tomadas como base para la realización del presente trabajo.

II.2 ESTRUCTURAS CERÁMICAS COMO SOPORTES DE ZEOLITA

El uso de adsorbentes estructurados de materiales cerámicos, cubiertos con una capa de zeolita representa una alternativa para mejorar la capacidad de adsorción de estos materiales. El cubrimiento de monolitos cerámicos con cristales de zeolita puede realizarse a partir de la zeolita ya sintetizada, o por la síntesis directa de la zeolita en forma de una capa sobre la superficie del monolito. El primer método usualmente involucra el uso de un aglomerante a la mezcla de zeolita para mejorar la adherencia a la superficie, el aglomerante puede complicar la difusión de los gases en la capa depositada, bloquear la entrada de los microporos de la zeolita, o causar una capa no uniforme sobre la superficie. Por otra parte, la síntesis de zeolitas sobre superficies cerámicas se realiza prolongando el contacto del cuerpo cerámico con una mezcla de síntesis de la zeolita bajo condiciones hidrotérmicas determinadas que dependen del tipo de zeolita a obtener. Generalmente, este último método produce capas densas de grandes cristales con inter-crecimiento, que pueden ocasionar problemas de difusión en el proceso de adsorción. Sin embargo, ambos métodos han sido usados modificando las condiciones de preparación, a fin de solventar las posibles desventajas de cada uno.

La utilización de las zeolitas dentro del proceso de adsorción presenta algunas desventajas debido a que estas poseen formas de gránulos o perlas que son muy pequeñas y generan problemas dentro del proceso en cuanto a la transferencia de masa y caída de presión del sistema, además de las limitaciones difusionales (velocidad de fluido y tamaño de partícula del adsorbente). En busca de algunas soluciones se plantea el diseño de los soportes rígidos

II.3 CONCEPTOS RELACIONADOS CON EL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN.

La **calcinación** es el proceso de calentar una sustancia a temperatura elevada, lo que provoca la descomposición térmica o un cambio de estado físico o química. Algunos de los objetivos de la calcinación es eliminar la humedad adsorbida, la eliminación de algunos compuestos volátiles que estén presente en la muestra y la oxidación completa o parcial de la sustancia; este procedimiento se lleva a cabo en hornos de mufla o reverberos. En el caso de estudio se va a trabajar la calcinación en una atmosfera sin presencia de aire a la temperatura de 1100 °C debido a las limitaciones que se presentaron con el equipo

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas en la superficie de un materia La magnitud que se acumula depende de la cantidad de material que se adsorbe en la superficie y la que se evapora, factor que depende de manera muy importante de la temperatura, llevado a cabo en este caso a condiciones ambientales ; es importante la utilización de materiales con una gran superficie interna (polvo o granular). La adsorción es un proceso exotérmico y se produce por tanto de manera espontánea si el adsorbente no se encuentra saturado.

La aplicación más importante de la termodinámica de la adsorción es la de calcular los equilibrios de fase entre un sólido adsorbente y una mezcla gaseosa, basando los cálculo en las isotermas de adsorción, debido a que proporcionan la cantidad de gas adsorbido como una función de la presión externa (del gas). Para el caso de estudio se llevó a cabo el proceso de adsorción a la temperatura ambiente de aproximadamente 27°C.

La sinterización consiste en el tratamiento térmico de una estructura cerámica o metálica, a temperatura inferior a la de fusión, para lograr incrementar la fuerza y la resistencia de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas. La sinterización se utiliza de modo generalizado para producir formas cerámicas de alúmina, berilia, ferrita y titanatos. Las ventajas de la sinterización es que se obtienen piezas a temperaturas relativamente bajas, en forma definitiva y se usa totalmente el material, sin generar residuos. Este método se utiliza en la fabricación de objetos con materiales refractarios de mucha pureza, composición de alta precisión, difíciles de enmoldar, entre otros.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se expone la metodología utilizada para el alcance de los objetivos propuestos..

III.1.- MATERIALES EMPLEADOS PARA LLEVAR A CABO EL PROYECTO

Para la preparación se usaron los siguientes componentes:

Caolín y Zeolita: Materiales suministrados por el Laboratorio de Tamices Moleculares, de la Facultad de Ciencias, UCV. Estos materiales se caracterizaron para determinar sus principales propiedades.

Sílice en polvo: 99% en peso de SiO₂. Material suministrado por el Laboratorio de Tamices Moleculares, de la Facultad de Ciencias, UCV.

Alcohol Polivinílico: 99,9 % en peso de alcohol Polivinílico, de Laboratorio HiMedia.

Alcohol Isopropílico: 70% en volumen, de Laboratorio Farmaquímica C.A.

Silicato de sodio: que presentaba una composición de 8,43% p Na₂O, 27,18%p SiO₂ y 64,40%p H₂O, de Glassven C.A.

Solución de Aluminato de Sodio: preparación que se obtuvo al disolver Al(OH)₃x H₂O al 50-57% p Al₂O₃ de Aldrich en soda caústica al 50% p de NaOH de PEQUIVEN y suministrada por INDUCHEN C.A, obteniéndose una solución de composición 6,5 % p Al₂O₃, 18,5%p Na₂O y 75,0%p H₂O.

III.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- (i) . Preparación de las estructuras cerámicas usando esponjas de poliuretano como plantillas.

Las estructuras cerámicas se prepararon siguiendo los pasos indicados a continuación:

✓ Se partió de esponjas de poliuretano de diferente porosidad las cuales fueron utilizadas como plantillas en la preparación de las estructuras. En la Figura 2 se muestran las esponjas usadas, las mismas fueron cortadas con un exacto en cubos de 2 cm de lado, de aproximadamente 8cm³ de volumen.



Figura 2: Esponjas de poliuretano utilizadas como plantillas

✓ La preparación de la mezcla de cubrimiento se realizó de acuerdo a la metodología expuesta por Wen y colaboradores (2008), con algunas modificaciones. Se realizó una mezcla de sólidos constituida por 70% en peso de arcilla y 30% en peso de sílice, mezclados con alcohol isopropílico durante 24 horas hasta lograr obtener una masa totalmente homogénea, luego se añadió una solución acuosa al 15% en peso de Alcohol Polivinílico empleado como aglutinante y se continuo con la agitación para obtener una suspensión homogénea, denominada como “Slurry”.

✓ Se sumergieron en el Slurry las esponjas orgánicas comprimiéndolas mientras se encontraban sumergidas para llenar los poros más internos; luego se retiraron de la solución y se eliminó el exceso presionando las esponjas con un peso de aproximadamente 1 kg, este proceso se repitió tres veces para asegurar la impregnación completa de la suspensión en la estructura.

✓ Posteriormente las estructuras fueron secadas a temperatura ambiente por 12 horas, este procedimiento se llevó a cabo de dos formas:

* Se dejaron las muestras impregnadas apoyadas sobre un recipiente.

* Se colgaron las muestras impregnadas para evitar acumulación de la mezcla en la

base de la esponja.

✓ Luego se introdujeron en una estufa a 80°C durante 24 horas

En la Figura 3 se muestra el esquema de preparación de las esponjas

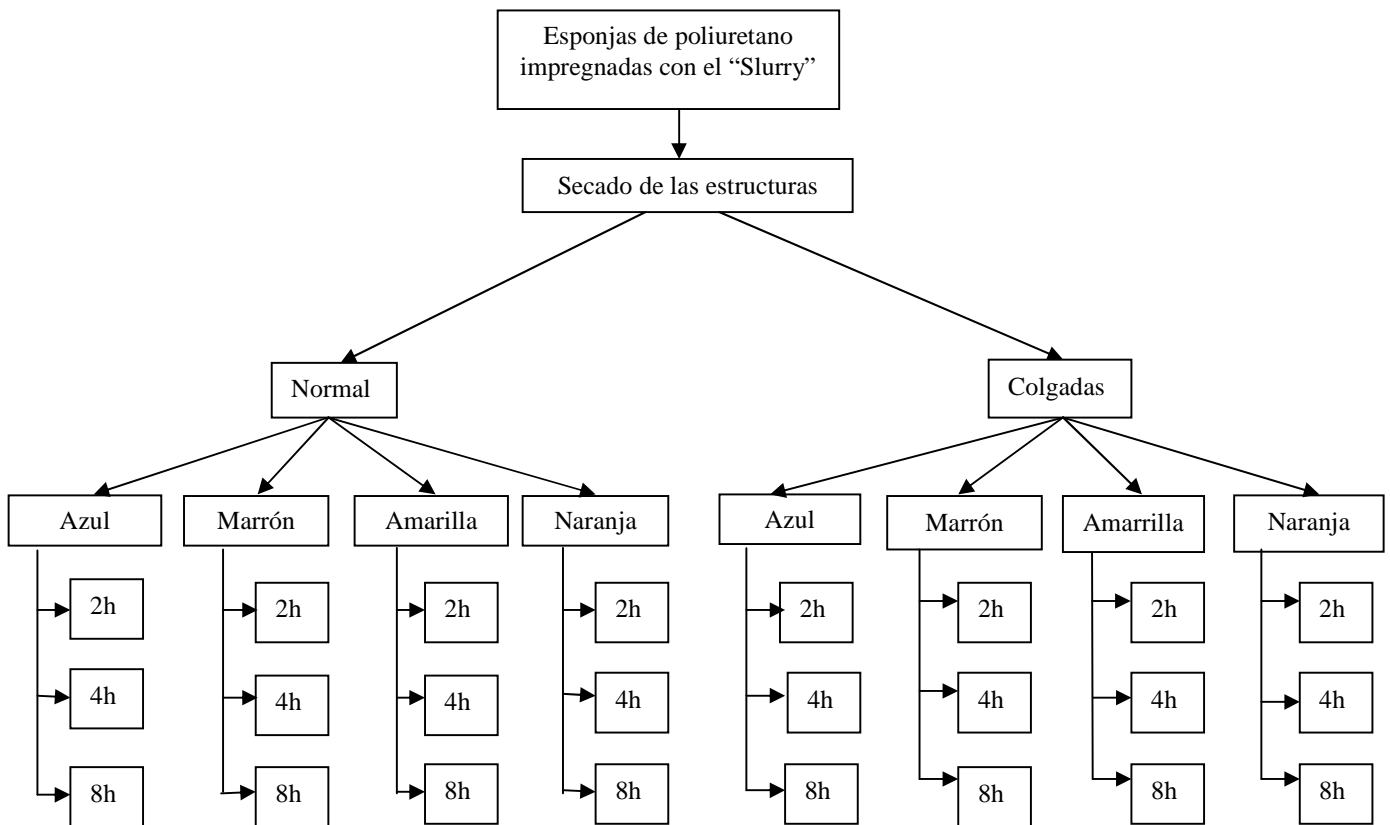


Figura 3: Esquema de secado de las estructuras impregnadas

(ii) Efecto del tiempo de calcinación a 1100°C sobre las propiedades de las esponjas cerámicas obtenidas

Las esponjas impregnadas usando los procedimientos descritos, fueron calcinadas a 1100°C por 2,4 y 8 horas, resultando un total de 24 sólidos. Las estructuras calcinadas fueron sometidas a pruebas de resistencia mecánica, con el objetivo de seleccionar la mayor resistencia para la incorporación de zeolita tipo A mediante los métodos propuestos.

(ii) Incorporación de zeolita sobre la estructura cerámica usando el método de “wash-coating”.

De las 24 estructuras preparadas se seleccionaron aquellas que presentaron la mejor resistencia mecánica, para realizar el recubrimiento con una capa uniforme de zeolita. Para esto se utilizó el método conocido como “wash coating”, el cual consiste en sumergir la estructura por un determinado tiempo en una dispersión del sólido a impregnar. Para la impregnación se utilizó una suspensión constituida por 7% en peso de zeolita en agua; luego se llevó a cabo la inmersión de los monolitos durante unos 30 minutos a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este tiempo los sólidos fueron retirados y se dejaron secando a 90°C durante 3 horas. Por último se sometieron a un proceso de calentamiento progresivo con una velocidad de 1°C/ min hasta alcanzar los 500 °C y manteniendo esta temperatura durante 2 horas, luego se retiraron de la mufla y se pesaron las estructuras resultantes. Estas esponjas cerámicas fueron sometidas a diferentes estudios para observar como la incorporación de la zeolita puede modificar las características de las estructuras (Buciumann y Kraushaar, 2001).

La zeolita A con la cual se realizó la impregnación fue sometida a un Intercambio Iónico, preparando una solución de 500 ml de Cloruro de calcio (CaCl_2), 0,25 M, utilizando 18,4 gr de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La zeolita fue tratada con esta solución usando 12 ml por cada gramo de zeolita, bajo agitación durante 5 horas a temperatura ambiente, transcurrido este tiempo se realizó un filtrado y se colocó la pasta resultante en la estufa a 90 °C durante 24 horas para luego utilizar la zeolita resultante en los diferentes procesos requeridos

iv. Preparación de las estructuras cerámicas con zeolita, usando esponjas de poliuretano como plantillas:

Las estructuras cerámicas se prepararon siguiendo los pasos indicados a continuación:

- ✓ Se partió de la esponja de poliuretano que presentó la mejor resistencia

mecánica. En la Figura 4, se muestra la esponja utilizada para el ensayo; manteniendo el mismo tamaño que en los demás casos.



Figura 4: Esponjas de poliuretano con mejor resistencia mecánica

✓ Se realizaron tres mezclas de cubrimiento en donde se variaron las proporciones de caolín y zeolita, indicadas en la Tabla 1. Una vez definidas estas cantidades se procedió a incorporarle alcohol comercial y se dejaron las mezclas en agitación durante 24 horas logrando así una masa totalmente homogénea, luego se les añadió una solución acuosa al 15% en peso de Alcohol Polivinilico empleado como aglutinante, se continuo con la agitación para obtener unas suspensiones homogéneas

Tabla 1: Cantidad de la mezcla caolín- zeolita

Proporción Caolín: Zeolita	Caolín (gr)	Zeolita (gr)
1:2	15,1797	7,5280
1:1	10,3196	10,1235
2:1	7,5762	15,1473

✓ Se sumergieron en el Slurry las esponjas orgánicas comprimiéndolas mientras se encontraban sumergidas para llenar los poros más internos; luego se retiraron de la solución y se eliminó el exceso presionando las esponjas con un peso de aproximadamente un kilogramo, este proceso se repitió tres veces para asegurar la

impregnación completa de la suspensión en la estructura.

✓ Seguidamente las estructuras fueron secadas colocándolas sobre un recipiente a temperatura ambiente por 12 horas y luego se introdujeron en una estufa a 80°C durante 24 horas.

✓ Por último las esponjas cerámicas obtenidas en cada mezcla de zeolita, se llevaron a una mufta donde fueron calentadas hasta 1100°C y dejadas en esta temperatura durante 4 horas.

✓ Culminado el tiempo se retiraron, se pesaron y se le realizaron pruebas de resistencia mecánica, adsorción de agua y caída de presión y se compararon estos resultados con los obtenidos para las esponjas de caolín - sílice.

v. Zeolitización de las esponjas cerámicas

En esta etapa se procedió a seleccionar las esponjas de arcilla “más duras” que presentaron resistencia mecánica favorable en las pruebas anteriores, para sumergirlas en una mezcla de síntesis para la obtención de la zeolita A, a fin de que la zeolita quedara en los espacios vacíos de la esponja.

Las condiciones de síntesis, corresponden a una mezcla con la siguiente composición: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2= 0,9$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}= 40$. Esta mezcla fue preparada a partir de 10 gr de silicato de sodio de Glassven, 30 ml de solución de aluminato de sodio y 100 ml de agua destilada. La mezcla de síntesis se preparó de la siguiente manera: se mezcló el silicato de sodio con 50 ml de agua, se inició la agitación con un agitador magnético, luego se agregó la solución de aluminato de Na con los otros 50 ml de agua manteniendo la agitando de la mezcla durante una hora para asegurar la homogeneidad del gel de síntesis. Transcurrido este tiempo se procedió a sumergir las esponjas cerámicas en esta mezcla, en un recipiente tapado para ser llevadas a la estufa durante dos horas, y permitir la cristalización de la zeolita sobre las estructuras cerámicas. Luego de este tiempo el sólido es separado por filtración y las estructuras son secadas en la estufa. Para fortalecer un poco más las estructuras estas fueron sometidas a un proceso de calentamiento progresivo con una velocidad de 1°C/min

hasta alcanzar los 500 °C, luego que se alcanzó la temperatura se mantiene durante 2 horas. Finalmente las estructuras fueron pesadas y sometidas a diferentes pruebas en donde se compararon los resultados con los obtenidos en las estructuras sin la incorporación de la mezcla de zeolita.

III.4.- Caracterización de los materiales de partida y de las estructuras cerámicas.

i. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Con esta técnica se llevó a cabo un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada, lo que produjo diferentes tipos de señales permitiendo así conocer la morfología que posee la estructura en estudio.

Como se puede observar en la Figura 5 se utilizó el Microscopio de Barrido Hitachi S-2400, que se encuentra ubicado en la Escuela de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela, en donde se estudió tanto la muestra de partida como las estructuras cerámicas resultantes, utilizándose una aceleración de voltaje de 20,0 Kv y un rango de magnitud de 100- 4000, también se realizó un análisis químico con el detector EDX que se acopla al Microscopio.



Figura 5: Microscopia de Barrido Hitachi S-2400

ii. Área específica

Para conocer el área específica de las estructuras cerámicas generadas se trabajó con un equipo de adsorción y desorción de nitrógeno el Micromeritics Tristar 3000, el

cual se ubica en el Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Facultad de Ciencias de la UCV. Para llevar a cabo la medición se trabajó a temperatura criogénica usando nitrógeno líquido a su punto de ebullición (-195,8°C y a 1 atm de presión). El área específica de las estructuras generadas del material adsorbente se obtiene en unidades de m²/gr.

iii. Difracción de rayos X (DRX).

Con la difracción de rayos X se busca un medio práctico para identificar los compuestos cristalinos; el método de la difracción de rayos X de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cuantitativa y cualitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida, este se basa en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra fiable, se puede dar por sentada su identidad química. En general, para realizar la técnica de DRX a una muestra se emplea un difractómetro que cuenta con una lámpara, y un rango de barrido. El equipo utilizado fue el difractómetro de rayos X marca Bruker AXS modelo D-8 ubicado en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la UCV.

iv. Porosidad y densidad

Para conocer la porosidad de la estructura se trabajó con la siguiente ecuación (Wen 2007):

$$Por = \frac{\rho_r - \rho_b}{\rho_r} \quad (ec.1)$$

Dónde:

Por: porosidad (adtm)

ρ_r : densidad real (gr/m³)

ρ_b : densidad del bloque (gr/m³)

Para conocer la densidad del bloque se partió del principio de que se conocía la forma

geométrica de la estructura de partida, por lo que se pudo establecer el volumen de la misma, luego se pesó para conocer su masa y así poder definir ese valor de la densidad. Por otro lado para el cálculo de la densidad real se partió de la misma masa, pero la estructura se pulverizó y ese polvo se introdujo en un cilindro graduado para ver cuánto volumen ocupaba y así lograr definir el dato que faltaba para el cálculo de la porosidad.

v. Resistencia mecánica

Se tomó la estructura cerámica y se le fue colocando diferentes pesos, como se ven en la Figura 6, sobre ella de manera progresiva hasta el momento justo antes de que se fracture (m_c) y se empleó la siguiente ecuación (Guedez 2011):



Figura 6: Diferentes pesos para las pruebas de resistencia mecánica

$$R_m = \frac{m_c * g}{A * 10^3} \quad (ec.II)$$

R_m : resistencia mecánica del monolito cerámico (MPa)

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

A : área de contacto entre la pesa y la estructura (m^2)

vi. Caída de presión

En la evaluación de esta condición de las estructuras, se desarrolló un sistema como se puede observar en la Figura 7, el cual está constituido por un manómetro con agua

como fluido manométrico, un tubo con dos orificios para conectar el sistema y el aire como fluido del proceso. En el interior del tubo se colocó el material desecante y se le hizo pasar aire, lo que permitió observar la variación de este parámetro para el sistema; la medición se realizó en cm de H₂O desplazados.



Figura 7: Sistema utilizado para la medición de caída de presión

vi. Capacidad de adsorción de agua

En la determinación de este parámetro fue necesario llevar a cabo la deshidratación de la muestra en una estufa a 90°C durante 2 horas, para poder determinar la masa de la estructura totalmente seca; Como se ve en la Figura 8 , se dispuso de un recipiente de vidrio tapado con una cantidad de agua en el fondo a temperatura ambiente y una rejilla cerámica donde se colocaron las estructuras, luego se colocó la tapa y por último las muestras fueron pesadas diariamente en una balanza hasta que la variación de la masa fue despreciable o se mantenía constante. En estas condiciones la presión parcial de vapor de H₂O asumiendo saturación total de 23,756 mmHg,



Figura 8: Recipiente utilizado en el proceso de adsorción

Para llevar a cabo el cálculo se utilizó la siguiente ecuación (Guedez 2011):

$$C_A = \frac{m_{\text{agua}} * 1000}{m_d} \text{ (ec. III)}$$

C_A: capacidad de adsorción

m_{agua}: masa de agua adsorbida por el material desecante (mg)

m_d: masa del adsorbente (g)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados que se obtuvieron de la investigación y sus respectivos análisis.

IV.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS EN LA PREPARACIÓN

Caolín

Se utilizó un Caolín disponible en el laboratorio de tamices moleculares. A este material se le realizó un análisis por DRX y MEB, con análisis químico por EDX. El patrón de DRX del sólido se muestra en la Figura 9. En este patrón se observaron líneas de difracción características de caolinita en $12,4$ y $20,1^\circ 2\theta$, cuarzo en $20,9$ y $26,7^\circ 2\theta$, illita en $8,8- 26,7$ y $29,9^\circ 2\theta$ y anatasa en $25^\circ 2\theta$.

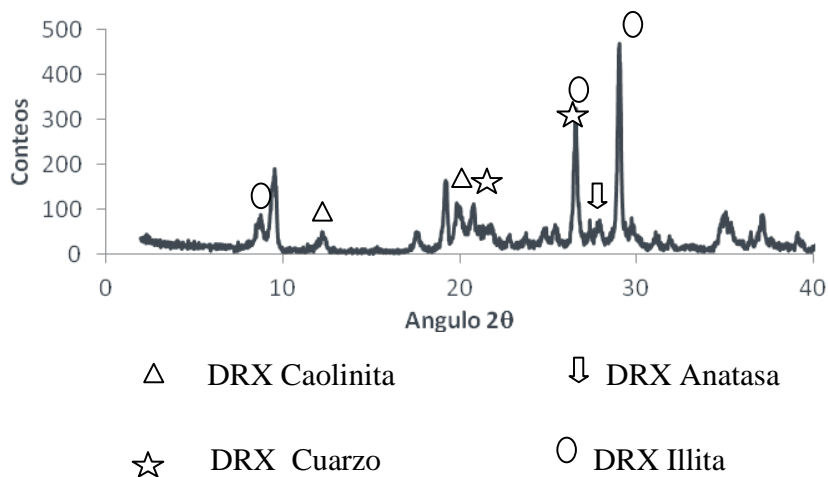


Figura 9: Difracción de Rayos X de la muestra de Caolín de partida

En la Figura 10, se presenta una imagen obtenida por MEB. No se observaron formaciones cristalinas definidas. El análisis químico realizado con un detector EDX,

acoplado al microscopio, indicó composiciones diferentes para varios puntos de la muestra, lo que indica que el caolín con que se trabajó presenta una composición heterogénea, la cual se muestra en la Tabla 2.

Muestra de caolin(2)

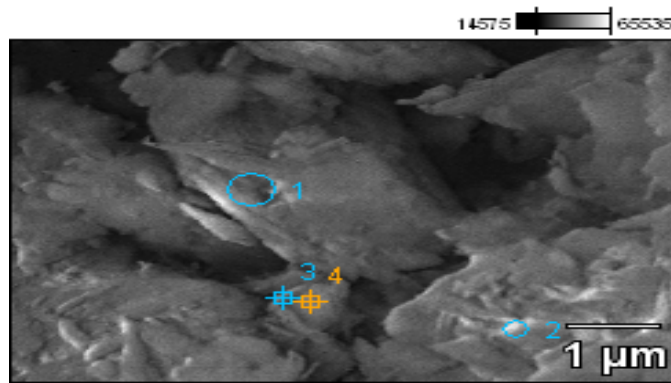


Figura 10: Imagen obtenida por MEB del caolín

Tabla 2: Composición de la muestra de caolín

Puntos en la muestra	%p AL-K	%p Si_k	%p Ti-K	%p Fe-K
1	46,51	12,20	1,15	0,32
2	18,28	46,85	1,28	0,28
3	20,24	22,94	14,42	7,46
4	13,41	35,39	0,56	9,36

Zeolita

La zeolita incorporada en las estructuras, fue sintetizada en el laboratorio de Tamices Moleculares. En la Figura 11 se muestra el patrón de DRX de la zeolita usada, este patrón es típico de la zeolita A sin contaminación con otra fase cristalina.

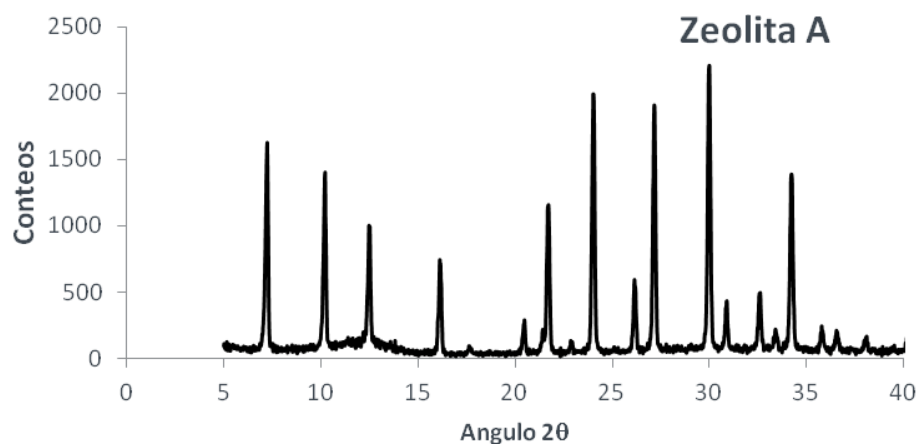


Figura 11: Patrón de difracción de la zeolita A utilizada

El área específica determinada por adsorción de N_2 , empleando el método BET de $412 \text{ m}^2/\text{g}$, de la zeolita A cálcica, valor similar de la zeolita cálcica reportada por (Corona 2009).

IV.2. Características de las estructuras preparadas.

Para la elaboración de las estructuras cerámicas se partió de esponjas de poliuretano con diferentes características, como se puede observar en la Figura 12. Las esponjas usadas fueron (i) esponja de poros bien cerrados llamada esponja azul, (ii) esponja de poros más abiertos llamada marrón, (iii) esponja suave de poros amplios llamada amarilla y por último (iv) esponja más dura de poros grandes llamada naranja.

Se utilizaron diferentes esponjas en dureza y porosidad con la finalidad de seleccionar aquella que se mojan mejor con el Slurry y que garantiza una adecuada formación de la estructura adsorbente.

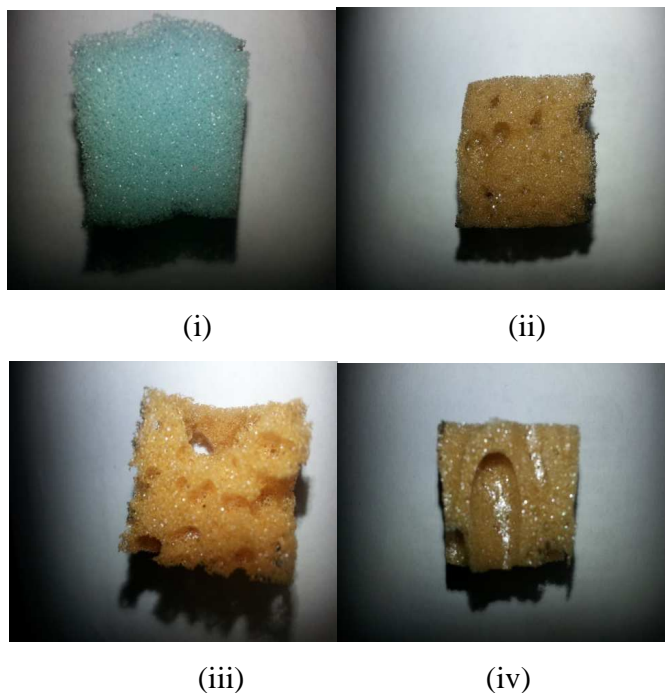


Figura 12: (i) esponja azul, (ii) esponja marrón, (iii) amarilla, (iv) naranja

IV. 3. Efecto del tiempo de calcinación sobre las estructuras cerámicas

Se tomaron las estructuras cerámicas y se sometieron a calcinación de 2, 4 y 8 horas, luego se le realizaron pruebas de resistencia mecánica a las muestras; la cual es un factor de peso al seleccionar algún material adsorbente, puesto que es necesario que este sea capaz de soportar la manipulación, la operación y el peso dentro de la columna en la cual será dispuesto.

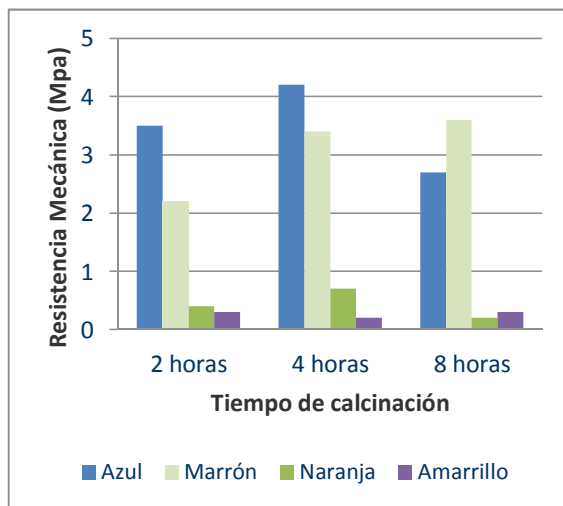
Como se puede observar en la Figura 13 la resistencia mecánica es mayor para las estructuras que permanecen 4 horas calcinándose que para las de 2 horas, esto puede deberse a que la calcinación se ve favorecida a mayor temperatura, debido a que se logra la descomposición química de todos los elementos que se encuentran dentro de la misma, al permanecer más tiempo dentro de la mulfa, logra una mejor calcinación. Las estructuras calcinadas a 4 horas presentaron una resistencia mayor a las calcinadas a 8 horas. Esto se debe a que el tiempo de calcinación de la estructura dentro del equipo es muy amplio, y pasa de una descomposición química a un

deterioro de las paredes de la estructura, lo que hace que la misma se debilite y se obtengan resultados desfavorables.

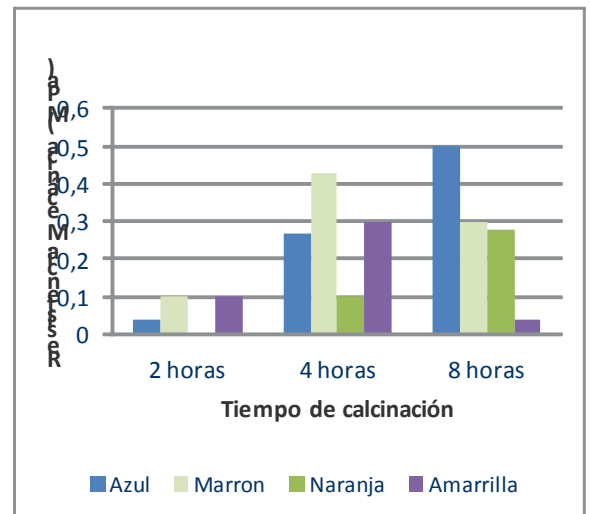
Analizando ambos métodos de secado, se observó que se obtienen resultados más favorables de resistencia mecánica, cuando se colocan las estructuras sobre un recipiente, que en el caso donde las mismas son colgadas para llevar a cabo el proceso de secado, esto pudo deberse a que en este método se pierde mayor cantidad de suspensión que al colocar las muestras sobre el recipiente.

Debido a todos esos análisis planteados se puede llegar a establecer que la esponja más adecuada para llevar a cabo la impregnación es la azul, el tiempo óptimo de la calcinación es de 4 horas, realizando el proceso de secado sobre un recipiente, ya que de esta manera se obtiene la mejor resistencia mecánica, por lo que se descartó los otros dos tiempos y el otro método de secado.

A la estructura resultante se le realizaron diferentes tratamientos como lo son, wash-coating y zeolitización, para así determinar la variación de la resistencia mecánica con la aplicación de los mismos.



(i)



(ii)

Figura 13: (i) resistencia mecánica de muestras secadas apoyadas en el recipiente, (ii) resistencia mecánica de muestras secadas colgadas

IV.4. Evaluación del efecto de la impregnación de zeolita sobre las esponjas cerámicas

Una estructura cerámica preparada a partir de la esponja azul calcinada por cuatro horas, fue impregnada por el método de “wash-coating” con una suspensión de zeolita 7%p. A fin de comparación se impregnó una pieza de una estructura de alúmina con la misma suspensión.

Las muestras cubiertas con zeolita fueron analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido. Las imágenes obtenidas son presentadas en la Figura 14. Al comparar ambas imágenes, se puede observar que la estructura de alúmina presenta gran cantidad de cristales de zeolita adheridos a la superficie de la misma, pero en el caso del caolín no se visualizaron los cristales. Este comportamiento se puede atribuir a las características de las paredes de la estructura elaborada con caolín, las cuales no son adecuadas para que la zeolita pueda adherirse con facilidad. Por lo tanto la utilización de este método para llevar a cabo la impregnación con la zeolita de las cerámicas de caolín, no es el más adecuado ya que no se logró la incorporación de la misma.

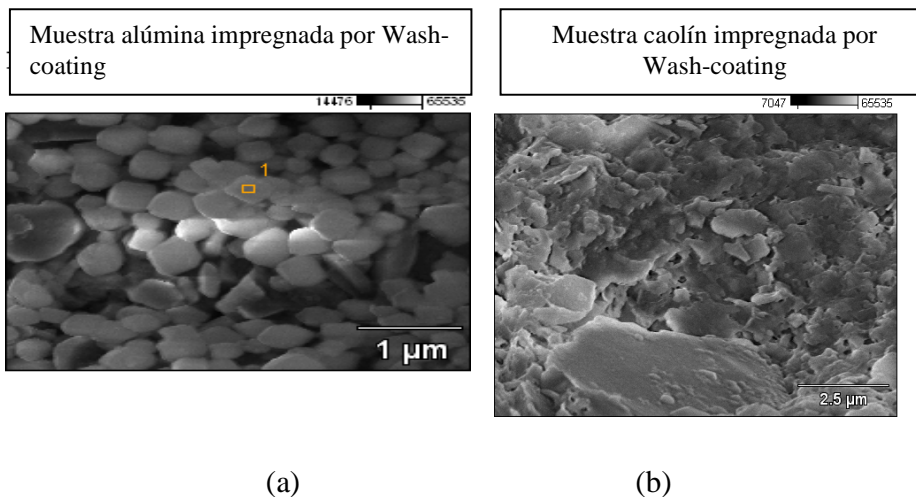


Figura 14: (a) MEB estructura de alúmina impregnada por wash-coating, (b) MEB estructura de caolín impregnada por wash-coating

Se llevó a cabo un análisis comparativo de la resistencia mecánica de la estructura antes y después de la impregnación por el método wash-coating, obteniendo los valores indicados en la Figura 15. La muestra que fue impregnada con zeolita utilizando el método del wash-coating, presentó menor resistencia mecánica comparado con la estructura original. Este comportamiento puede deberse a dos factores, en primer lugar la estructura no se le adhieren cristales de zeolita, por lo cual no se esperaría modificaciones de la resistencia mecánica. Sin embargo como la estructura fue sumergida en una solución, existió la posibilidad de que la misma se debilitara, lo que hizo que presentara menor valor de resistencia mecánica.

Se puede observar que existen dos valores diferentes de resistencia mecánica para la estructura original, esto se debe que al trabajar con el alcohol Polivinilico en la mezcla de impregnación es muy difícil que se logre la disolución total del mismo y la viscosidad de la suspensión no sea la misma para todos los casos. Para mejorar la reproducibilidad del método, se hace necesario entonces un mejor control de la viscosidad de la mezcla, por ejemplo realizando medidas de este parámetro.

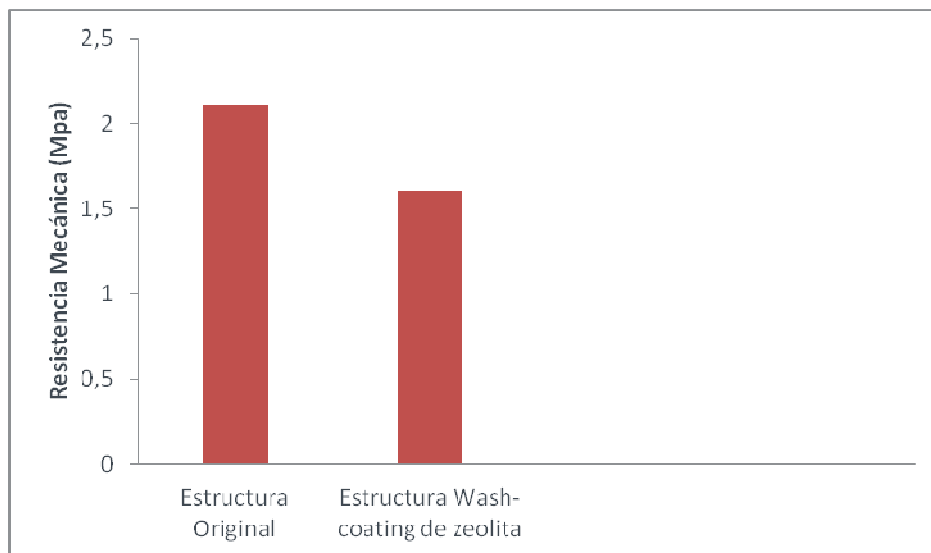


Figura 15: Comparación de resistencia mecánica

IV.5. Evaluación de la incorporación de zeolita A, en la mezcla de impregnación de las esponjas orgánicas

Se llevó a cabo la elaboración de tres mezclas con las relaciones de composición caolín zeolita 1:1, 2:1 y 1:2; luego se realizó la impregnación de las esponjas de poliuretano y posteriormente fueron calcinadas a 1100°C por 4 horas para obtener las estructuras cerámicas.

Las imágenes obtenidas por MEB de las esponjas con diferentes proporciones caolín- zeolita, se presentan en las Figuras 16 a 18. En las tres muestras, se pueden observar los cristales presentes. La proporción de cristales, cualitativamente estuvo de acuerdo con la cantidad de zeolita empleada en cada mezcla. En las imágenes mostradas se señalan los cristales de zeolita

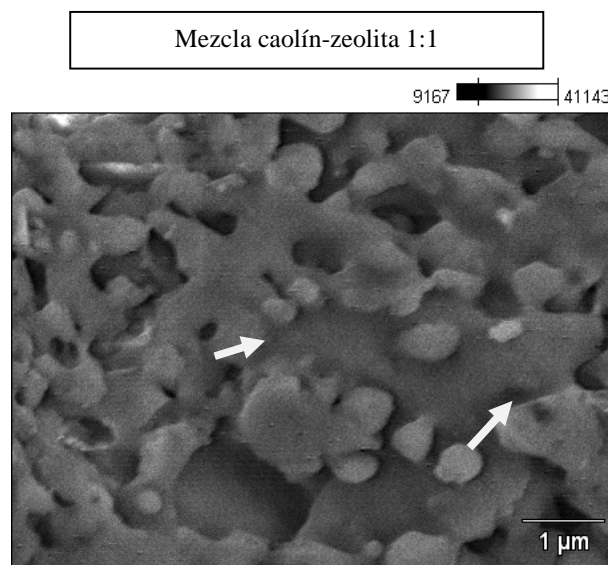


Figura16: Muestra impregnada con mezcla caolín- zeolita 1:1

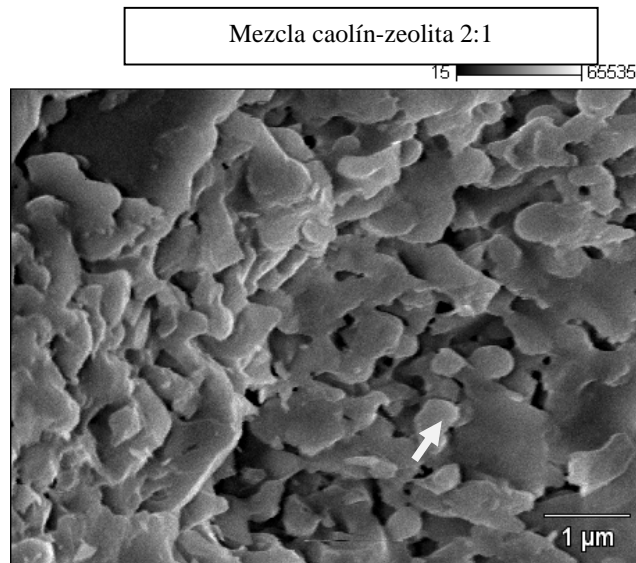


Figura 17: Muestra impregnada con mezcla caolín-zeolita 2:1

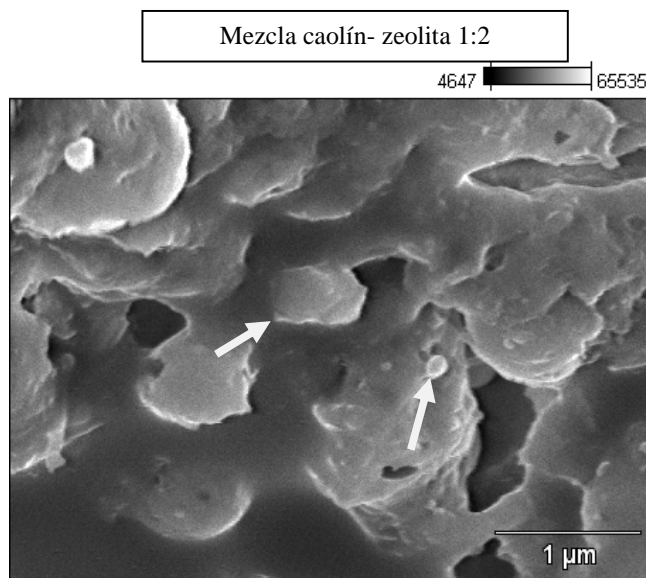


Figura 18: Muestra impregnada con mezcla caolín-zeolita 1:2

Se llevó a cabo un análisis comparativo de resistencia mecánica entre las tres estructuras con zeolita y la estructura cerámica original, el cual puede ser evidenciado en la Figura 19. En esta Figura se puede observar que la estructura que

se elaboró a partir de una mezcla caolín- sílice, presentó un mayor valor de resistencia mecánica, en comparación con las estructuras elaboradas a partir de una mezcla de caolín-zeolita. Este comportamiento puede deberse a que la mezcla de impregnación de estas últimas, resultó menos densa y en el momento de llevar a cabo el proceso de impregnación resultó difícil que la suspensión permaneciera dentro de la estructura. Ahora bien al analizar la resistencia mecánica de las tres esponjas cerámicas elaboradas a partir de las diferentes mezclas caolín-zeolita, se puede establecer que la estructura con mayor valor de resistencia mecánica de la mezcla caolín- zeolita de proporción 1:2, debido probablemente a la mayor cantidad de zeolita dentro de la mezcla de impregnación.

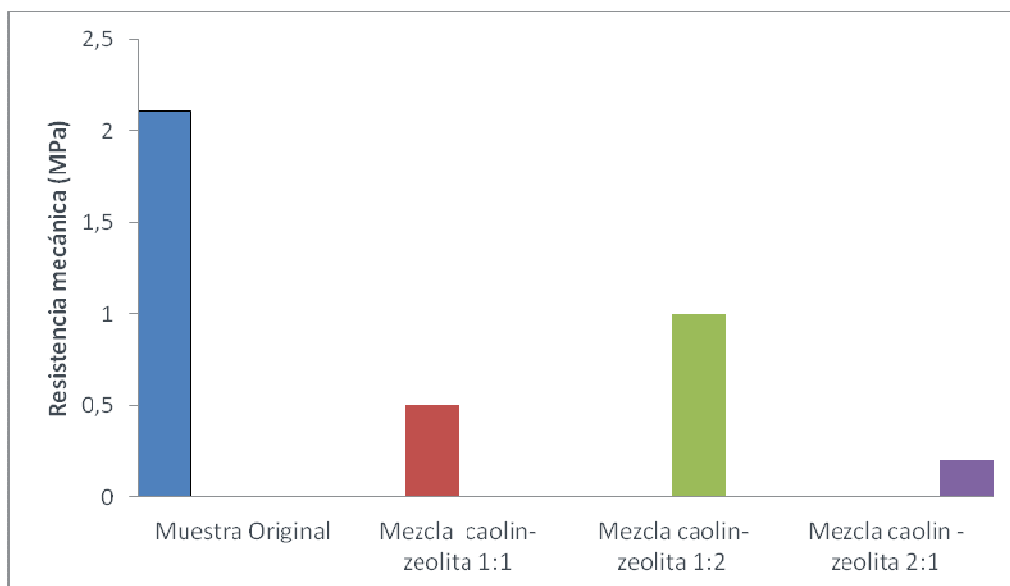


Figura 19: Análisis comparativo de resistencia mecánica

IV.6. Zeolitización de las esponjas cerámicas

Se llevó a cabo el análisis por MEB a la muestra de caolín que se sometió a un proceso de zeolitización. En la Figura 20, se presenta una imagen de la muestra donde se observa la existencia de gran cantidad de cristales de zeolita dentro de la

estructura cerámica que fue sometida a un proceso de zeolitización, el cual consistió en sumergir la estructura en un gel de síntesis. De esta manera se puede establecer que al trabajar con este método se obtienen la mayor cantidad de cristales de zeolita adherido a la cerámica resultante, por lo tanto se considera la mejor técnica para la incorporación de zeolita dentro de las estructuras.



Figura 20: Muestra del proceso de zeolitización

Se realizó un estudio de resistencia mecánica de la estructura cerámica luego que fue sometida a un proceso de zeolitización, como se puede observar en la Figura 21, la resistencia mecánica es mejor para la estructura de partida que para aquella que donde se realizó el proceso de zeolitización, dicho resultado no es el esperado ya que al incorporarse cristales de zeolita a la estructura se esperaba mejores condiciones de resistencia mecánica. La menor resistencia de la estructura de zeolita, se puede atribuir a una posible disolución de las paredes de la estructura en la mezcla alcalina de síntesis.

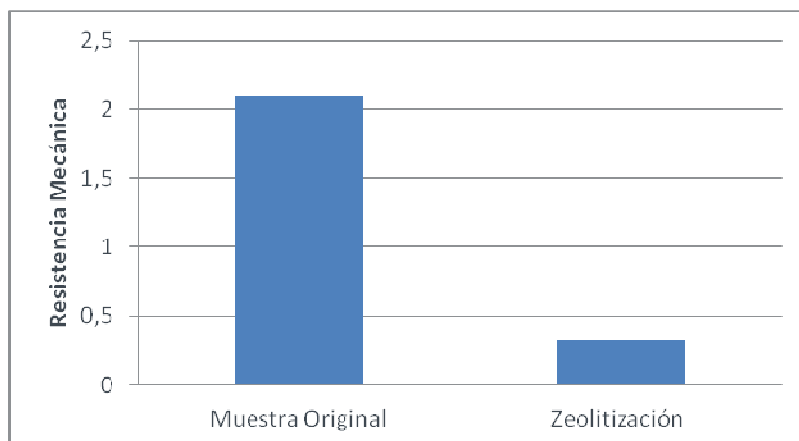


Figura 21: Resultado de resistencia mecánica de la zeolitización

IV.7. Análisis de área específica

En la Tabla 3, se presentan los valores de área específica de algunas de las estructuras preparadas. A efecto de comparación, se incluyó la estructura de alúmina impregnada con zeolita.

Tabla 3: Área Específica de algunas de las estructuras elaboradas

Muestra	Área Específica (m ² /g)
Estructura original	6,6
Estructura caolín con wash-coating	4,6
Mezcla caolín-zeolita 1:2	1,5
Zeolitización	0,8

Los valores de área específica reportados, corresponden al área total determinada por el método BET. Estos valores resultaron prácticamente iguales a los valores de área externa, determinados por el método t-plot. Para la estructura de caolín original se

obtuvo el mayor valor de área específica externa, sugiriendo que esta muestra posee el menor diámetro de partícula. La estructura de caolín con “wash-coating” de zeolita, presentó una ligera variación en el valor de área. En esta muestra, la cantidad de zeolita incorporada, de acuerdo al análisis por MEB, fue casi nula, sin embargo, es posible que al humedecer la muestra en la dispersión de zeolita y con la posterior calcinación, se haya producido un ligero aumento de tamaño de partícula causando 30% de reducción de área.

La estructura de caolín con zeolitación, fue sumergida en la mezcla alcalina de síntesis por 2 horas a 100°C, secada y finalmente calcinada. Estas condiciones pueden haber aumentado el tamaño de partícula, por aglomeración de las partículas pequeñas, produciendo una mayor reducción del área externa, ocasionando casi un 90% de reducción. La estructura preparada con la mezcla caolín-zeolita 1:2, presentó una reducción alrededor de 80% en el área externa, comparada con la estructura original; en este caso la estructura conteniendo zeolita es calcinada a 1100°C por 4 horas, donde puede ocurrir sinterización de las partículas de caolín con la zeolita, produciendo un mayor tamaño de partícula.

IV.8. Capacidad de adsorción de las estructuras cerámicas resultantes

Los valores de capacidad de adsorción de agua, expresados como mg de agua por cada grado de adsorbente seco, para algunas de las estructuras preparadas se muestran en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4: Capacidad de adsorción de las estructuras cerámicas

	Muestra	Muestra deshidratada (g)	Muestra hidratada (g)	Capacidad de adsorción (mgH ₂ O/ g adsorbente)
1	Estructura cerámica original	1,5546	1,6373	53,2
2	Impregnación wash-coating	1,7518	1,8609	62,2
3	Mezcla caolín-zeolita 2:1	1,1378	1,1433	4,8
4	Mezcla caolín-zeolita 1:1	1,4039	1,4120	5,8
5	Mezcla caolín-zeolita 1:2	1,0033	1,0122	8,9

Como se puede ver en la Tabla 4, la capacidad de adsorción de H₂O de la estructura cubierta con zeolita por wash-coating, es algo mayor comparada con la estructura original, este ligero aumento podría deberse a la baja proporción de zeolita presente, no detectada por MEB. Las estructuras formadas a partir de la mezcla caolín- zeolita, tienen una baja capacidad de adsorción de agua comparada a la estructura original. Es posible que a 1100°C la estructura cristalina de la zeolita colapse, perdiendo sus propiedades de adsorción; también el caolín puede combinarse de alguna forma con la zeolita a esta temperatura, para dar un sólido con menor capacidad de adsorción de agua

IV.9. Porosidad de las estructuras cerámicas resultantes

Se llevó a cabo el cálculo de la porosidad de las estructuras cerámicas resultantes, como fue establecido en la metodología de este trabajo y se realizó un análisis entre estos resultados y la resistencia mecánica de las estructuras resultantes como se puede observar a continuación

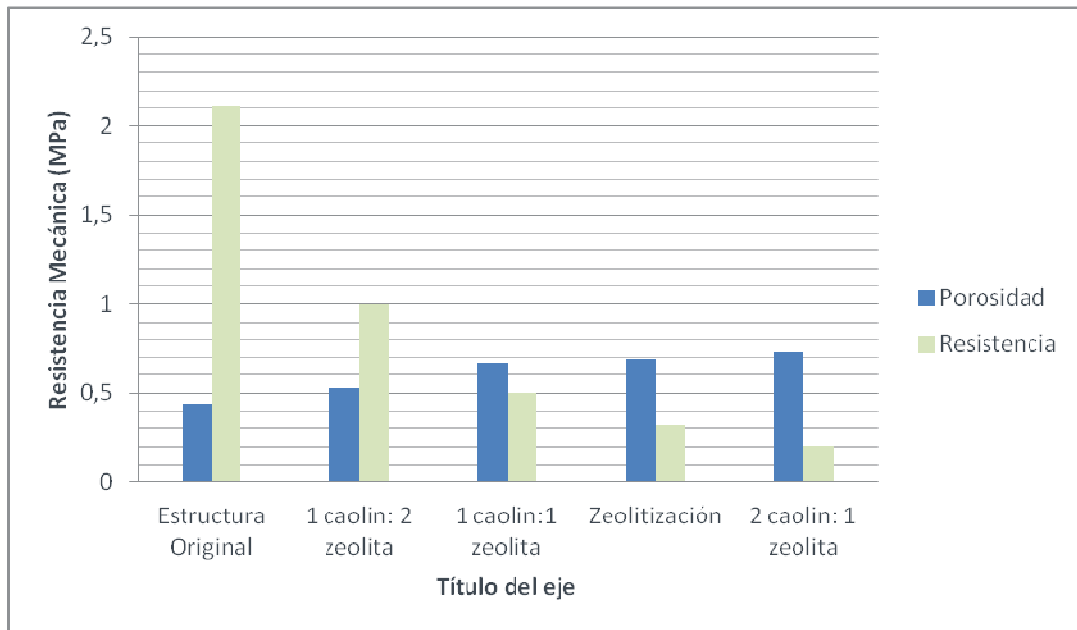


Figura 22: Comparación de Porosidad y Resistencia mecánica

En la Figura 22 se presentan los valores de porosidad y resistencia mecánica para algunas de las estructuras preparadas. Cabe notar que las estructuras fueron elaboradas a partir de una misma esponja, sin embargo, se encontraron diferencias en la porosidad, como se puede ver en la Figura 22. Las estructuras preparadas usando la mezcla caolín- zeolita, presentaron una mayor porosidad comparadas con la estructura original, esto debido a la mayor fragilidad de estas muestras, por lo que se conserva menos la estructura de la esponja original.

Por otro lado en la Figura 22 se puede observar que existe una relación inversa entre la porosidad y la resistencia mecánica, de acuerdo a lo reportado por Wen y col (2008). Las estructuras preparadas con la mezcla caolín- zeolita, presentaron la mayor

porosidad y menor resistencia mecánica, indicando que no es favorable la sustitución de sílice por zeolita para la elaboración de las estructuras.

IV.10. Determinación de la caída de presión en las estructuras

En la Tabla 5 se reportan los valores de caída de presión para varias de las estructuras. Se puede observar que son prácticamente iguales los valores de caída de presión para las estructuras cerámicas, por lo que la diferencia de porosidad no modifica este parámetro. Por otro lado al analizar la caída de presión de la cerámica original pulverizada, se logra observar que esta condición si genera una diferencia notoria en este valor, ya que el mismo se ve incrementado debido que al trabajar con partículas pequeñas, el área de contacto es mayor y esto genera una caída de presión mayor en el sistema. Lo anterior ilustra una de las principales ventajas de estructuras sobre los sólidos particulados, que consiste en generar menor caída de presión. Los resultados obtenidos presentan una semejanza con los presentados en el trabajo de (Guédez 2011).

Tabla 5: Caída de presión en las estructuras cerámicas

	Muestra	Diferencia de presión (cmH ₂ O/g adsorbente)	Diferencia de presión (psig/g adsorbente)
1	Impregnación wash-coating	2	0,03
2	Mezcla caolín-zeolita 2:1	1,7	0,02
3	Mezcla caolín-zeolita 1:1	1,5	0,02
4	Mezcla caolín-zeolita 1:2	1,7	0,02
5	Estructura cerámica original	1,7	0,02
6	Cerámica original pulverizada	4,9	0,06

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En esta sección se dan a conocer las conclusiones a las que se llegaron con este trabajo de investigación y algunas recomendaciones para una posible continuación del tema fundamentado en este Trabajo Especial de Grado

CONCLUSIONES

- Se prepararon esponjas cerámicas a partir de esponjas de poliuretano de diferente porosidad, usadas como plantillas, las cuales retienen satisfactoriamente la forma de la esponja de partida. El método de secado o temperatura ambiente, influye apreciablemente en la resistencia mecánica de la estructura.
- El tiempo óptimo de calcinación a 1100°C es de cuatro horas, debido a que se obtiene la mayor resistencia mecánica de la estructura cerámica resultante. Un mayor tiempo ocasiona un posible deterioro en la estructura originando menor resistencia.
- La impregnación con zeolita utilizando el método wash-coating indica poca afinidad de la superficie de la zeolita y disminuye la resistencia mecánica, sin embargo proporciona mejoras en cuanto a su capacidad de adsorción de agua.
- El uso de mezclas caolín- zeolita con mayor proporción de zeolita que de caolín, mejora las condiciones de la estructura resultante en cuanto a su resistencia mecánica y adsorción, resultando menores comparadas con las estructuras de caolín-sílice.
- La incorporación de la zeolita por el método de zeolitización no proporciona beneficios sobre la resistencia mecánica de la estructura cerámica resultante.
- Las estructuras elaboradas no poseen micro ni mesoporosidad. El área específica reportada corresponde al área externa de las partículas. Los tratamientos

realizados a la estructura caolín- sílice reducen el área específica, indicando un posible aumento del tamaño de la partícula.

- La caída de presión ocasionada por las estructuras, no se ve modificada por las diferencias de porosidad de las mismas y resulta menor que la caída de presión del sólido particulado.

RECOMENDACIONES

- Controlar la disolución del Alcohol Polivinilico para evitar que este se solidifique ya que esto dificulta la homogeneidad de la mezcla de impregnación.

- Determinar la viscosidad de la mezcla de impregnación con zeolita, para asegurar que se pueda llevar a cabo la impregnación correctamente.

- Realizar la medición de la resistencia mecánica con un dispositivo más preciso que arroje resultados de compresión de las muestras

- Ensayar con mezclas de caolín- sílice- zeolita, con el objetivo de alcanzar una mejor resistencia mecánica

- Ensayar mayor temperatura de calcinación por ejemplo 1300° C, recomendada en la bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

Buciuman, F y Kraushaar-czarnetzki, B (2001). Preparation and characterization of ceramic foam supported nanocrystalline zeolite catalysts. *Catalysis Today* ,69, 337-342.

Corona,O M y col. (2009). Propiedades de adsorción en zeolitas con anillos de 8 miembros I. Microporosidad y superficie externa. *Revista Materia*, Vol 14 p. 918-931.

Dietrich, B (2012). Pressure drop correlation for ceramic and metal sponges. *Chemical Engineering Science* ,74, 192-199.

Dressler, M (2009). Burnout behavior of ceramic coated open cell polyurethane (PU) sponges. *Jornal of European Ceramic Society* ,29, 3333-3339.

Estadística de la industria petrolera (2003) Consultada 12 de enero de 2013: <http://www.ecopetrol.com.co/especiales/estadisticas2003/01internacionales/Reservas-Gas-Natural-America-1995-2003.htm>.

Gallardo, F y Mendoza A (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.

Garrido, G y col , (2008) Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: A description for different pore sizes and porosities. *Chemical Engineering Science* 63, 5202-5217.

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

Guédez, O (2011). Diseño de adsorbentes estructurados para la deshidratación de gas. Tesis especial de grado, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

Inayat, A y col, (2011). Periodic open-cell foams: Pressure drop measurements and modeling of an ideal tetrakaidecahedra packing. *Chemical Engineering Science*, 66, 2758-2763

Deshidratación de Gas (2012). Consultado el 27 de septiembre de 2012: <http://kockenenergy.com/es/products dehydration/index.html>.

Mosca, A y col, (2009). Structured zeolite NaX coatings on ceramic cordierite monolith supports for PSA applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 130, 38–48.

Nor, N y col, (2008). Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method. *Journal of materials processing technology*, 207, 235–239.

Rezaei, F y Webley, P (2009). Structured adsorbents in gas separation processes. *Separation and Purification Technology*, 70, 243-256.

Schwartzwalder, K (1963). *Method of making porous ceramic articles* N° 3,090,094. United State Patente Office.

Silva, S y col, (2008). Preparation of a reticulated ceramic using vegetal sponge as templating. *Ceramics International*, 35, 1575-1579.

Water Treatment Solutions (2013). Consultado el 26 de abril de 2013:
<http://www.lenntech.com/chemistry/calcination.htm>.

WEN, Z y col, (2007). Preparation of porous ceramics with controllable pore sizes in an easy and low-cost way. *Materials Characterization*, 59, 1335-1338

