

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PUESTA A PUNTO DE UNA MICROBALANZA CAHN 1000 IMPLEMENTANDO UN SISTEMA DE DIGITALIZACIÓN Y AUTOMATIZACIÓN PARA LA ADQUISICIÓN Y PROCESAMIENTO DE LOS DATOS PROVENIENTES DEL SISTEMA ANALÓGICO DE LA MICROBALANZA

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Alvarez G. Ybeth D.
Para optar al Título
de Ingeniera Química

Caracas, 2012

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PUESTA A PUNTO DE UNA MICROBALANZA CAHN 1000 IMPLEMENTANDO UN SISTEMA DE DIGITALIZACIÓN Y AUTOMATIZACIÓN PARA LA ADQUISICIÓN Y PROCESAMIENTO DE LOS DATOS PROVENIENTES DEL SISTEMA ANALÓGICO DE LA MICROBALANZA

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Luis García
TUTORA: Profa. Omaira Camacaro

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Alvarez G. Ybeth D.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2012

AGRADECIMIENTOS

Ante todo a ti Dios... Gracias mi Dios!

Con el mayor sentimiento de agradecimiento que he sentido en mi vida, A mis padres, por ser los padres que son!, por levantarnos a todos y cada uno de nosotros, sus hijos, por dame la oportunidad y el apoyo para que lográramos juntos esta meta. Sin ustedes no sería la misma historia, sin el pa'lante mi amor! Que mas, pa'lante! cada vez que se me alargaba la meta... Simplemente no sería la misma historia!. Gracias a ustedes y a la hermosa familia que tengo, a mis hermanos que como ellos no hay algún otro. Gracias mi flacuchi, gracias hermani. Este es un logro familiar! jaja Los amo!

Al Profesor Luis García, le doy las gracias con el mayor sentimiento de honor y gratitud. Gracias Jefe!. Como se lo dije un día en el laboratorio. Por ser el profesor que es, por estar siempre detrás de nosotros intentando que adquirieramos su cien por ciento y aprendamos de todo lo que sabe. Por tener esa entereza de hacer cosas y de brindar conocimientos y por la persona que es. Lo admiro mucho, y le pido a dios que le de mucha salud, bendiciones y que logre dejar su legado a la sociedad por medio de los conocimientos que nos puede brindar así o más de cómo lo ha dejado en mí. Nuevamente gracias

A la profesora Omaira Camacaro profesora y amiga.. Mamilita! realmente no tengo palabras para expresarte lo agradecida que estoy contigo por todo el apoyo, la orientación y la entereza que siempre has tenido y que nos brindas todos tus estudiantes y amigos. Lo hicimos! Gracias, sin ti este no sería el mismo logro porque no solo me orientaste como cotutora si no por haber sido mi ojos, manos, pies, mi voz en lo momento que no estaba en la universidad para todo los papeleos. Gracias mamila! dios y la virgen te bendigan hoy y siempre!

Al profesor Domingo, indudablemente docente de corazón, gracias profesor!. Realmente estoy agradecida por todo el conocimiento que me brindó desde temas asociados a la electrónica, donde no tenía más que conocimientos muy escasos, hasta apoyarme e introducirme en el mundo de la automatización. Haciendo así de esta tesis un hecho. Como siempre lo dijimos, lamento no haber sido alumna suya pero hoy le reitero lo afortunada

que me siento por haber vivido esta experiencia valiosa en la construcción de este TEG. Gracias!

Señoraa! a ti Gabriela Galvan por brindarme la dicha de ser tu amiga señora, por haber vivido todos estos años a mi lado a pesar de no vernos y cuando hasta necesitábamos tiempo jaja. Por eso y por ser la señora! tienes un lugar especial en este agradecimiento. Lo logramos, señora!

Continuando con los Galvan, a ti mi madre Zaida Galvan por brindarme apoyo, por abrirme las puertas de su casa y de tu corazón. Por brindarle la dicha de que me consideres otra de tus hijas, por brindarme siempre tu bendición! Gracias madre y como siempre me dijiste pa'lante!

A las ÑIÑAS de la casa, A ustedes Adriana, Carmen, Clelia y Pilar, por ser simplemente las niñas, porque somos una familia, porque vivimos toda la carrera y estuvieron siempre apoyándome y ayudándome a continuar con esta meta. Gracias niñas!

Ricardo Sandoval, papis! por apoyarme y por siempre interceder por mí en el trabajo jeje.

A ti ami, Eglenis Romero, por brindarme toda tu amistad sincera y apoyo incondicional, por todas esas noches de estudio en las que estudiábamos y nos visualizábamos con ingenieras llevando a cabo nuestros proyectos de vida y a mi amigo Bladimir por formar parte de esta historia al abrirme las puertas de su casa y brindarme su sincera amistad y apoyo.

A las mamilas, Pati y Pris por lo grandiosas que son como amigas y mujeres Ingenieras jaja, las quiero mucho. Este logro también es gracias a todas las noches de estudio y aso... que tuvimos en estos últimos años de nuestra carrera.

Rafita, a ti Rafael Ruiz, por siempre impulsarme y motivarme a continuar con la tesis para realizarla en el tiempo que estime hacerla. Porque quieres verme crecer y porque como me lo escribiste un día: te hace feliz verme crecer!. Gracias Rafita.

Y por ultimo y no por eso la menos importante, a la Universidad Central de Venezuela por haberme cobijado estos años y darme la oportunidad de obtener el título de Ingeniera Química de esta ilustre casa que vence la sombra.

A todos los antes mencionados y a los faltantes... Simplemente gracias!

DEDICATORIA

A Dios!

Y a mis padres, mi Papuchi y mi Mamuchi, por hacerme la mujer que soy hoy...

Los amo!

Ybeth D. Alvarez G.

**PUESTA A PUNTO DE UNA MICROBALANZA CAHN 1000 IMPLEMENTANDO
UN SISTEMA DE DIGITALIZACIÓN Y AUTOMATIZACIÓN PARA LA
ADQUISICIÓN Y PROCESAMIENTO DE LOS DATOS PROVENIENTES DEL
SISTEMA ANALÓGICO DE LA MICROBALANZA**

**Tutores Académicos: Prof. Luis García. Profa. Omaira Camacaro. Tesis. Caracas,
U.C.V. Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química. Año 2012, 68 p.**

Palabras Claves: Sólidos microporosos, Superficie específica, Microbalanza, Labview,
visión artificial.

En el presente trabajo se realizó la puesta a punto de una Microbalanza Cahn 1000 acoplada a un sistema de alto vacío; la cual, es empleada para la caracterización de sólidos microporosos. El trabajo consistió en la instalación de una tarjeta electrónica de adquisición de los datos provenientes de la salida analógica de la microbalanza y el diseño de dos programas en el lenguaje de desarrollo Labview, el primer programa fue empleado para la digitalización y automatización de la adquisición de datos provenientes de dicha tarjeta para el registro digital y construcción de la isoterma de adsorción de Nitrógeno y el segundo programa para la lectura por visión artificial del manómetro analógico acoplado al sistema compaginando con la automatización y digitalización del sistema de la microbalanza.

Una vez creados e instalados los programas se procedió a calibrar la microbalanza Cahn 1000; para lo cual, se ajustó el cero de la misma colocando pesas en la canasta de tara para equilibrar la masa de la canasta de tara y de muestra. Posteriormente, se colocaron pesas de diferentes masas y se registró la salida en milivoltios correspondiente a cada pesa para la construcción de la curva de calibración de la microbalanza. Para la puesta a punto del sistema se determinaron las distintas isotermas de adsorción de Nitrógeno a la temperatura de Nitrógeno líquido (-196°C) de un material referencial de Silica-Alumina utilizada como patrón y una muestra de Zeolita HY, considerando la reproducibilidad de la misma para el caso de la Zeolita HY. Los resultados indicaron la generación eficiente de la curva de adsorción para sólidos microporosos y mesoporosos lo que permite concluir que la puesta a punto e implementación de un sistema de digitalización y automatización de la microbalanza Cahn 1000 fue exitoso.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	3
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
2. ANTECEDENTES	4
3. OBJETIVOS	5
CAPÍTULO II	7
MARCO TEÓRICO	7
1. GAS NATURAL	7
2. DESHIDRATACIÓN DE GAS NATURAL	14
3. ADSORCIÓN	15
4. SÓLIDOS POROSOS	28
5. MICROBALANZA CAHN 1000	31
6. DIGITALIZACIÓN O CONVERSIÓN ANALÓGICA – DIGITAL	34
CAPÍTULO III	37
MARCO METODOLÓGICO	37
1. EVALUACIÓN DE LA MICROBALANZA CAHN 1000	37
2. IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA DE DIGITALIZACIÓN Y AUTOMATIZACIÓN PARA LA ADQUISICIÓN Y PROCESAMIENTO DE DATOS DEL SISTEMA ANALÓGICO DE LA MICROBALANZA CAHN 1000 ..	37
3. IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE CONTROL DE TEMPERATURA PARA EL HORNO Y EL SISTEMA DE VISIÓN ARTIFICIAL PARA LA LECTURA DEL MANOMETRO ANALÓGICO DE LA MICROBALANZA	40
4. PUESTA A PUNTO DE LA MICROBALANZA CAHN 1000	41
5. GENERACIÓN DE MANUALES DE USUARIO	47

<i>CAPÍTULO IV</i>	49
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
<i>CAPITULO V</i>	63
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	63
CONCLUSIONES.....	63
<i>RECOMENDACIONES</i>	64
<i>BIBLIOGRAFIA</i>	65
<i>APÉNDICE</i>	67
APÉNDICE A	67
APÉNDICE B.....	69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1: Composición del Gas Natural	7
Tabla N° 2: Análisis químico de adsorbente basado en silicio comercial (W.R Grace & Co, 1992).....	17
Tabla N° 3 : Análisis físico químico de la Alúmina esférica A-201 fabricada por La Roche Chemicals (1988).....	18
Tabla N° 4: Las propiedades de los cuatro tamices moleculares más empeladas. UOP (1990)	19
Tabla N° 5: Clasificación del tamaño de poros (IUPAC, 1994).	31
Tabla N° 6: Ventajas y desventajas de la lectura por visión artificial.....	58
Tabla N° 7: Construcción de la curva de calibración	59
Tabla N° 8: Lecturas reportadas por los programas de visión y adquisición de datos al realizar la adsorción de Nitrógeno sobre Zeolita HY. Primera Experiencia.	67
Tabla N° 9: Peso de la muestra para cada presión de admisión de Nitrógeno. Primera experiencia.....	67
Tabla N° 10: Lecturas reportadas por los programas de visión y adquisición de datos al realizar la adsorción de Nitrógeno sobre Zeolita HY. Segunda Experiencia	67
Tabla N° 11: Peso de la muestra para cada presión de admisión de Nitrógeno. Segunda experiencia.....	68
Tabla N° 12: Lecturas reportadas por los programas de visión y adquisición de datos al realizar la adsorción de Nitrógeno sobre la muestra de Sílica-Alúmina. Unica Experiencia	68
Tabla N° 13: Peso de la muestra de Sílica-Alúmina para cada presión de admisión de Nitrógeno. Única experiencia.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1: Cadena de valor del gas natural.....	9
Figura N° 2: Ejemplo de un sistema de deshidratación con desecantes sólidos	12
Figura N° 3: Diagrama de Fases para el Gas Natural.....	14
Figura N° 4: Isoterma de Adsorción (Suzuki, 1990).....	21
Figura N° 5: Isteresis de adsorción (Suzuki 1990).....	21
Figura N° 6: Los seis tipos de Isotermas de adsorción según clasificación del IUPAC	23
Figura N° 7: Isoterma de adsorción de un sólido microporoso. Método del Punto A (Mesones,1998)	28
Figura N° 8: Esquema de la unidad de pesado de la microbalanza (Mesones, 1998).....	33
Figura N° 10: Diagrama del sistema de la microbalanza Cahn 1000.....	48
Figura N° 11: Implementación del programa.....	50
Figura N° 12: Estructuras del tipo stacked sequence	52
Figura N° 13: Estructuras del tipo stacked sequence y estructura lógica para el grabado de datos cada minuto	52
Figura N° 14: Estructuras del tipo stacked sequence y estructuras del tipo operaciones matemáticas	53
Figura N° 15: Estructuras del tipo stacked sequence y bloques de cálculo.....	53
Figura N° 16: Criterio de estabilización.....	54
Figura N° 17: Estructuras del tipo stacked sequence y asistente para adquisición de datos	55
Figura N° 18: Perfil de temperatura programado el controlador Watlow	56
Figura N° 19: Cilindro para el control de la luz en el sistema de visión artificial del manómetro analógico	57
Figura N° 20: Panel frontal del sistema de lectura por visión artificial del manómetro	57
Figura N° 21: Interpretación de imagen	58
Figura N° 22: Curva de calibración para un rango de operación de (0-100) mg	59
Figura N° 23: Isoterma de adsorción experimental de la Zeolita HY. Primera experiencia	61
Figura N° 24: Isoterma de adsorción experimental de la Zeolita HY. Segunda experiencia	61
Figura N° 25: Isoterma de adsorción experimental de la muestra de Sílica-Alúmina. Única experiencia.....	61

SÍMBOLOS

a, a _p , s: área superficial específica	(L ² /M)
A _M : área de la molécula de nitrógeno	(L ²)
D: coeficiente de difusión	(L ² /t)
d: densidad del adsorbato	(M/L ³)
D _i /r _{o2} : razón entre el coeficiente de difusión y el radio de los cristales	(t ⁻¹)
E: potencial de adsorción	(FL/mol)
J: densidad de corriente de partículas	(mol/L ² t ²)
K: coeficiente de adsorción	(-)
m: masa del adsorbato	(M)
M _∞ : masa adsorbida cuando se alcanza el equilibrio	(M)
M _t : masa adsorbida para un tiempo t	(M)
N _A : número de avogadro (moléculas, átomos, iones/mol)	
P: presión	(F/L ²)
P _o : presión de saturación del adsorbato	(F/L ²)
PM: peso molecular	(M/mol)
q: masa adsorbida por unidad de masa de zeolita activada	(M)
q _m : cantidad de masa máxima adsorbida	(M)
R: constante universal de los gases	(FL/Tmol)
r _o : radio del cristal de zeolita	(L)
T: temperatura	(T)
t: tiempo	(t)
T _c : temperatura crítica	(T)
V: Volumen	(L ³)
V _a : Volumen de gas adsorbido por gramo de sólido en el punto A	(L ³)

INTRODUCCIÓN

En la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela se está desarrollando un proyecto de investigación, en el cual se estudia la síntesis y caracterización textural de tamices moleculares para la deshidratación de gas natural. Entre los equipos a ser utilizados en el mencionado proyecto, se encuentra una microbalanza Cahn 1000 de salida analógica, la cual actualmente está en desuso en las instalaciones del Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV. Este es un equipo eficiente para la determinación de isoterms de adsorción de diferentes adsorbatos en sólidos porosos. Mediante el procesamiento de estos datos se pueden determinar las propiedades texturales como la superficie específica y volumen de poro de sólidos porosos.

Lo que motivó a plantear el presente Trabajo Especial de Grado para la puesta a punto de la microbalanza Cahn 1000 y la implementación de un sistema de digitalización y automatización para la adquisición y procesamiento de los datos provenientes del sistema analógico de la microbalanza y así realizar la actualización tecnológica del equipo para una mayor reproducibilidad y confiabilidad de los datos medidos.

En tal sentido se plantean los siguientes objetivos específicos: (a) Implementar un sistema de digitalización y automatización para la adquisición y procesamiento de los datos provenientes del sistema analógico de una microbalanza Cahn 1000, (b) Generar un instructivo del código fuente del programa para adquisición y procesamiento de datos diseñado en el lenguaje de programación Labview, (c) Implementar un sistema de control de temperatura para el horno.(d) Implementar un sistema de lectura por visión artificial para el manómetro analógico del sistema de la microbalanza, (e) Poner a punto la microbalanza Cahn 1000 mediante la medición en régimen estático del área superficial específica de tamices moleculares de área conocida, (f) Generar un manual de usuarios para la microbalanza Cahn 1000 y un manual de configuración y ensamblaje del programa de adquisición de datos.

El Trabajo Especial de Grado está distribuido en cinco capítulos. En el capítulo I, se realiza una breve descripción de los antecedentes vinculados al presente Trabajo Especial de Grado, el planteamiento del problema y los objetivos, en el capítulo II se encuentra el

marco teórico relacionado a los temas involucrados, para el caso del capítulo III de desarrolla la metodóloga a ejecutar para cumplir con los objetivos planteados , en el capítulo IV se presentan los resultados obtenido tras la ejecución de la metodología antes descrita y en el capítulo V las conclusiones y recomendaciones.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se exponen las bases que constituyen la presente investigación de Trabajo Especial de Grado, por medio del planteamiento del problema y los objetivos del mismo.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En las instalaciones del Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV, se encuentra una Microbalanza Cahn 1000 de salida analógica, adquirida por la Escuela en el año 1984, que había sido utilizada para la determinación de las propiedades texturales de sólidos microporosos. Sin embargo, el mencionado equipo quedó inoperante porque el sistema que registraba la señal de salida en papel se deterioró y cayó en obsolescencia. En un esfuerzo por recuperar la Microbalanza Cahn 1000, Pamelá y Grimán en su Trabajo Especial de Grado (2009), utilizaron un milímetro digital, con interface serial RS232, para adquirir la señal de la salida analógica de la microbalanza y enviarla a una computadora Pentium IV, donde se procesaba manualmente la información para la construcción de la isoterma de adsorción. Tanto la adquisición de la señal analógica, como el procesamiento de la información eran procesos sumamente tediosos y con una precisión limitada. Por esta razón, el presente Trabajo Especial de Grado tiene como objetivo automatizar la captura de datos y su posterior procesamiento. En ese mismo orden de ideas se utilizó una cámara digital estándar para realizar la captura y procesamiento de imágenes del manómetro analógico que mide la presión de admisión de adsorbato. Así, cada vez que se incrementa la presión del nitrógeno admitido y mediante el desarrollo de un programa de procesamiento digital de imágenes, se registra la presión de nitrógeno que entra al sistema, parámetro que se emplea en la construcción de la isoterma de adsorción.

Es de gran importancia destacar que la operatividad de la microbalanza conlleva no solo al estudio de tamices moleculares que se emplean en la deshidratación del gas

natural, sino también al análisis de adsorbentes estructurados y no estructurados, dando paso a los estudios de una amplia gama de materiales microporosos de forma digitalizada y automatizada, evitando las imprecisiones que se pueden causar con el manejo humano de los datos.

La puesta a punto de la microbalanza podría incluso convertirse en un servicio que la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela pueda ofrecer a la industria y que esto traiga consigo la oportunidad de futuras investigaciones y el desarrollo sustentable de la actividad académica.

2. ANTECEDENTES

El estudio de sólidos porosos empleando microbalanzas, se inició con Barrett, Birnie y Cohen, los cuales midieron la adsorción de vapor de agua sobre superficies de sílica, teniendo que enfrentar errores debido a efectos electrostáticos, vibraciones del suelo, cambios en el punto de equilibrio y adsorción sobre la misma balanza (Gregg et al, 1982 y Barrett et al, 1940).

Lo que dio paso a Gulbrans en a describir la balanza como una simple y robusta construcción diseñada originalmente para estudiar la masa ganada por los metales durante su oxidación y que posteriormente fue adaptada para mediciones de adsorción (Gregg et al, 1982).

Bering y Serpinski, así como Kiselev, han descrito también microbalanzas desarrolladas para estudio de adsorción. La *Sartorius Electronic Microbalance*, basada en un diseño propuesto por Gast, se destaca como una microbalanza comercial empleada en mediciones de adsorción de nitrógeno y kriptón sobre sólidos de área tan bajas como 200cm^2 .

McBain y Bakr en 1926 introdujeron una balanza que resalta como una de las más ampliamente utilizadas en mediciones de adsorción (Gregg et al, 1982).

Seguidamente Garcia en el año 1989, en su trabajo de ascenso en la categoría de Profesor Asistente, empleó la microbalanza Cahn 1000 para la caracterización textural de diferentes tamices moleculares y adicionalmente determinó los

coeficientes de difusión mediante la adsorción de moléculas de diferentes diámetros cinéticos.

Años más tarde Llerena y Perera en 1991, caracterizaron diversas zeolitas mediante la adsorción física de moléculas de diferente diámetro cinético, empleando para ello una microbalanza Cahn 1000 como balanza comercial manejada en estudios gravimétricos.

Grimán y Pamelá en 2009, realizaron el montaje y puesta a punto de la microbalanza Cahn 1000 acoplada a un sistema de alto vacío, permitiéndole llevar a cabo la determinación de la superficie específica de sólidos microporosos. Eliminando en su totalidad, cualquier partícula de agua existente en el interior de la muestra mediante tratamiento térmico, obteniendo isothermas de adsorción de tipo I las cuales son características de los sólidos microporosos, concluyendo con resultados con una diferencia de 2% entre la superficie específica medida y la reportada confiables y reproducibles tanto para la Zeolita HY como para la HZSM-5 por medio del sistema termogravimétrico Microbalanza Cahn 1000.

En los resultados de dichos trabajos se establecen las bases del presente Trabajo Especial de Grado usando la metodología planteada por Grimán y Pamelá para el montaje y puesta a punto de la Microbalanza Cahn 1000 así como en el procedimiento planteado para la determinación de la isoterma de adsorción del mismo trabajo y de la metodología desarrollada por García en su trabajo de ascenso en el año 1989.

3. OBJETIVOS

(a) *Objetivo general*

Realizar la puesta a punto de una microbalanza Cahn 1000 implementando un sistema de digitalización y automatización para la adquisición y procesamiento de los datos provenientes del sistema analógico de la microbalanza.

(b) *Objetivos específicos*

- Implementar un sistema de digitalización y automatización para la adquisición y procesamiento de los datos provenientes del sistema analógico de una microbalanza Cahn 1000.
- Implementar un sistema de control de temperatura para el horno.
- Implementar un sistema de lectura por visión artificial para el manómetro analógico del sistema de la microbalanza.
- Poner a punto una microbalanza Cahn 1000 mediante la determinación de la isoterma de adsorción de Nitrógeno a la temperatura de Nitrógeno líquido (-196°C) de sólidos porosos de isothermas conocidas.
- Generar un manual de operación de la microbalanza Cahn 1000, un instructivo del código fuente del programa de adquisición de datos y un instructivo para la programación del controlador de temperatura.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

1. GAS NATURAL

1.1. CONCEPTO

Es un energético natural de origen fósil, que se encuentra normalmente en el subsuelo continental o marino. Se formó hace millones de años cuando una serie de organismos descompuestos como animales y plantas quedaron sepultados bajo lodo y arena, en lo más profundo de antiguos lagos y océanos. En la medida que se acumulaba lodo, arena y sedimento, se fueron formando capas de roca a gran profundidad, la presión causada por el peso sobre estas capas más el calor de la tierra, transformaron lentamente el material orgánico en petróleo crudo y en gas natural. El gas natural 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 el gas fluya, formándose lo que se conoce como un yacimiento. El gas natural se puede encontrar como "asociado", cuando en el yacimiento acompaña al petróleo, o gas natural "no asociado" cuando está acompañado únicamente por pequeñas cantidades de otros hidrocarburos o gases (Perez y Martinez 2009)

1.2. COMPOSICIÓN DEL GAS NATURAL

La composición del gas natural incluye diversos hidrocarburos gaseosos, con predominio del metano, por sobre el 90%, y en proporciones menores etano, propano, butano, pentano y pequeñas proporciones de gases inertes como dióxido de carbono y nitrógeno. En la tabla N°. 1 se muestra la composición típica del Gas Natural.

Tabla N° 1: Composición del Gas Natural

<i>Componentes</i>	<i>Composición Química</i>	<i>Rango (%)</i>
Metano	CH ₄	91-95
Etano	C ₂ H ₆	02-Jun
Dióxido de Carbono	CO ₂	0-2

Continuación de la tabla N°1

<i>Componentes</i>	<i>Composición Química</i>	<i>Rango (%)</i>
Propano	C ₃ H ₈	0-2
Nitrógeno	N ₂	0-1

Sin embargo, las proporciones de estos compuestos varían dependiendo del tipo de condiciones del yacimiento de donde proceden y de las condiciones de separación en estaciones de producción de crudo y gas. Un gas natural con alto contenido de hidrocarburos pesados se encuentra normalmente en yacimientos de condensados y/o yacimiento de gas asociado con crudo liviano (Cannon 1993)

1.3. CLASIFICACIÓN DEL GAS NATURAL

En general, el gas natural puede clasificarse como gas ácido, gas agrio, gas seco o pobre, gas dulce y gas rico o húmedo (Cannon 1993)

- (a) **Gas Ácido:** Son aquellas impurezas en una corriente de gas con impurezas tales como CO₂, H₂S, COS, SO₂ que adquieren propiedades de ácidos en presencia del agua. Los más comunes en el gas natural son CO₂, H₂S y COS.
- (b) **Gas Agrio:** Es aquel que contiene cantidades apreciables de sulfuro de hidrógeno (H₂S) y mercaptanos, además puede contener dióxido de carbono (CO₂) 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.

1.4. CADENA DE VALOR DEL GAS NATURAL

La cadena de valor del gas natural abarca todas aquellas etapas de la producción, desde el proceso de extracción hasta la comercialización, como se puede apreciar en la Figura No. 1. (Devold, 2006; Lyons y Plisga, 2005; Gerencia Técnica de manejo de gas, EPMG, PDVSA GAS, 2008)

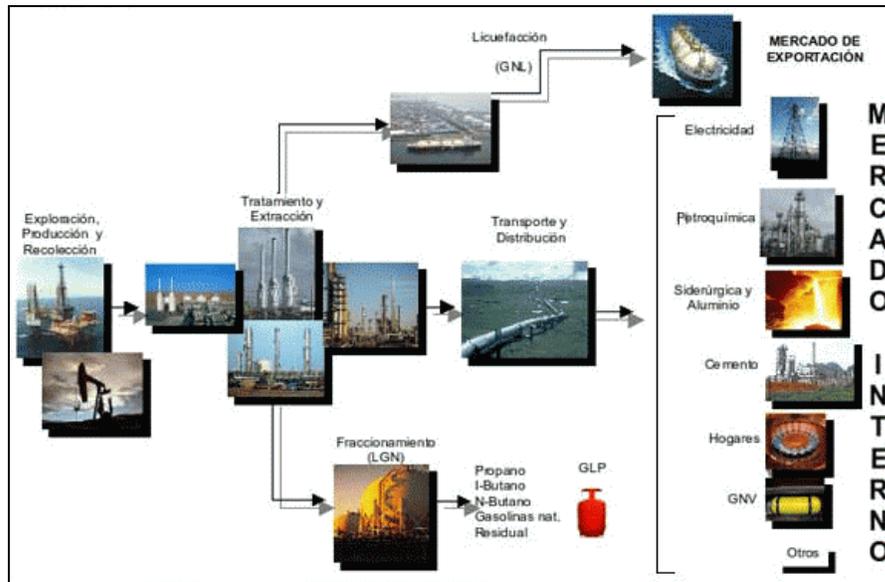


Figura N° 1 Cadena de valor del gas natural.
(Devold, 2006; Lyons y Plisga, 2005; Gerencia Técnica de manejo de gas, EPMG, PDVSA GAS, 2008)

1.5. PROBLEMAS QUE OCASIONA EL AGUA A LOS SISTEMAS DE GAS NATURAL

El vapor de agua que contenido el gas se condensa parcialmente, por efecto de variaciones en la presión y la temperatura del gas podrían producirse diversos problemas en tuberías y plantas de procesamiento, tales como:

- (a) **Corrosión en tuberías:** Causada por la presencia del H_2S y/o CO_2 los cuales se disuelven en el agua formando ácidos que son altamente corrosivos. Los gases naturales con concentración de H_2S mayores o iguales a 0,08% molar, presiones superiores a 65 lpca producen corrosión por esfuerzo en los aceros al carbono; sin embargo, aún cuando el contenido de H_2S sea menor, se puede producir corrosión localizada donde la presión parcial del H_2S (presión total

del gas multiplicada por la fracción molar del H₂S en el gas) exceda 0,05 lpca. Una alternativa para evitar la corrosión por la presencia de H₂S o CO₂ es utilizar tuberías de acero inoxidable, no obstante es más económico emplear tuberías de acero al carbono y deshidratar el gas natural (Cannon 1993).

(a) **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 las plantas de extracción de líquidos del gas natural y en equipos secundarios tales como: intercambiadores de calor, compresores, instrumentos de medición, entre otros. Evitar el congelamiento de agua en plantas de recuperación de líquidos del gas que operan a temperaturas comprendidas entre -30 y -200°F evita los problemas causados por la presencia de agua en el gas

(b) **Formación de Hidratos:** Bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, el agua líquida y algunos componentes del gas natural se asocian para formar unos compuestos sólidos denominados Hidratos, los cuales tienen una densidad aproximada de 56,11 lb/pie³. La formación de hidratos está fuertemente influenciada por la composición de la mezcla de gas. Los compuestos que forman hidratos en los gases naturales son: nitrógeno, CO₂, H₂S y los componentes hidrocarburos: metano, etano, propano e isobutano.

Las condiciones que promueven la formación de hidratos en corrientes de gas natural son las siguientes:

- Presencia de agua líquida.
- Baja temperatura.
- Alta presión.

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 de una tubería, placas de orificio (PDVSA GAS, 2008). Es por ello que la remoción de agua del gas se justifica

para evitar la formación de hidratos que pudiesen interrumpir el flujo de gas en tuberías.

- (c) **Corrosión:** La corrosión es un proceso de degradación del material debido a la acción química o electroquímica del medio, también puede definirse como el mecanismo en que los metales extraídos de los minerales por procesos metalúrgicos vuelven a sus especie oxidadas. Por su parte la erosión se conoce como un proceso de remoción mecánica acelerada del material como resultado del impacto de sólidos, líquidos, vapores o cualquier combinación de éstos sobre la superficie del material.

La característica fundamental del fenómeno de corrosión, es que sólo ocurre en presencia de un electrólito, ocasionando regiones plenamente identificadas, llamadas anódicas y catódicas: una reacción de oxidación es una reacción anódica, en la cual los electrones son liberados dirigiéndose a otras regiones catódicas. En la región anódica se producirá la disolución del metal (corrosión) y consecuentemente en la región catódica la inmunidad del metal. (REF)

Las pérdidas económicas derivadas de la corrosión pueden clasificarse en directas e indirectas. Las pérdidas directas se relacionan con los costos necesarios para la reposición de estructuras, equipos, maquinaria o componentes que pueden quedar inservibles por efecto de la corrosión. Respecto a pérdidas indirectas, se pueden nombrar las siguientes: pérdidas por interrupciones, pérdidas de productos, pérdidas por contaminación de productos, pérdidas de rendimiento, pérdidas por sobredimensionamiento, pérdidas por accidentes (Perez Martinez 2009).

En la producción de petróleo y gas el mantenimiento y la revisión continua de los ductos es importante, porque el paso del combustible y la presión con la que corre pueden provocar desgaste en el espesor de la tubería la cual debe poseer un mínimo requerido para cumplir con las normas internacionales.

La corrosión es controlada y tratada por medio de tratamientos químicos, remoción de los agentes corrosivos, revestimientos internos, revestimientos con polietileno o polipropileno, remoción con barrera epóxica, la remoción del agua por medio de la absorción con desecantes líquidos como glicol y Adsorción desecantes sólidos. A continuación se observa en la figura N°2 un ejemplo de un proceso de remoción de agua por adsorción con desecantes sólidos.

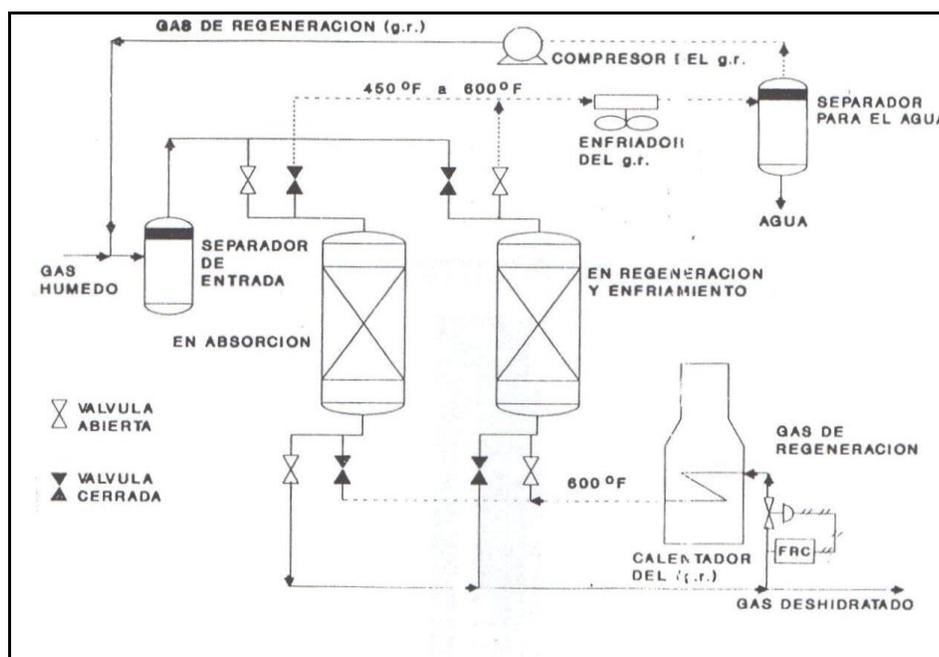


Figura N° 2: Ejemplo de un sistema de deshidratación con Desecantes Sólidos (Perez y Martinez 2009)

A fin de prevenir la ocurrencia de las situaciones planteadas anteriormente es necesario cumplir con ciertos niveles máximos de contenido de agua, los cuales estarán definidos por el destino final del gas. A continuación se muestran los niveles utilizados normalmente:

- (a) **Calidad del gas a clientes:** Los requerimientos de contenido máximo de agua en el gas destinado a uso industrial, comercial y doméstico se ubican en el rango comprendido entre 5 y 7 lbs. de agua/MMPCS.
- (b) **Planta de Extracción de líquidos del gas:** Como se indicó anteriormente, en las plantas de extracción de líquidos, se pudiese someter al gas a temperaturas

hasta -200°F , por lo cual es necesario reducir el contenido de agua del gas hasta niveles menores de 10 ppmv de agua, a fin de evitar el congelamiento y el consiguiente taponamiento de líneas, intercambiadores de calor, torres y otros equipos.

- (c) **Condensación en línea de transmisión:** Cuando se transmite gas natural y ocurre condensación parcial del agua, ésta con el CO_2 y/o H_2S pueden causar problemas serios de corrosión en las paredes de los tubos y también puede acumularse en las partes bajas de los gasoductos, ocasionando restricciones al flujo de gas. Normalmente el contenido de agua aceptado en Venezuela es de 7 lbs/MMPCS.

El contenido de agua en el gas natural está relacionado en forma indirecta con el punto de rocío, el cual se define como la temperatura a la que se satura el gas natural con el vapor de agua a una presión dada. En el punto de rocío, el gas natural se encuentra en equilibrio con agua líquida, cualquier disminución de la temperatura o aumento de la presión hace que el vapor de agua condense. La diferencia entre la temperatura del punto de rocío de una corriente de gas saturado de agua y la misma corriente después de haber sido deshidratados se llama depresión o caída del punto de rocío. En la figura No. 2 se representa el diagrama de fases y las diferentes zonas que se pueden obtener.

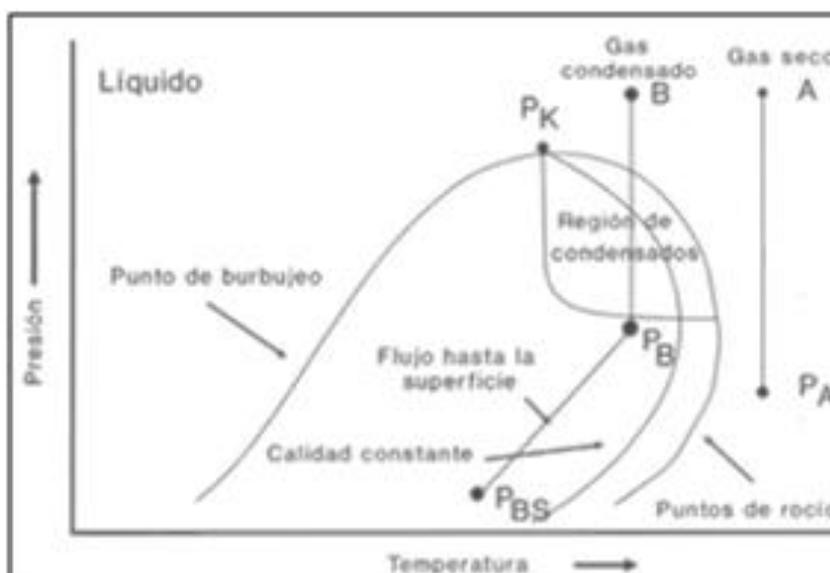


Figura N° 3: Diagrama de Fases para el Gas Natural

2. DESHIDRATACIÓN DE GAS NATURAL

Todo gas natural que se produce contiene agua. Parte de esta agua se encuentra en estado líquido y puede ser fácilmente removida con el uso de separadores, pero siempre permanecerá algo de agua mezclada con el gas en forma de vapor (Gregg 1982).

El vapor es probablemente la impureza indeseable más común en un flujo de gas. Para prevenir estas dificultades descritas anteriormente se debe remover parcialmente el vapor de agua contenida en el gas, antes de introducirlo a las líneas de transmisión o plantas de proceso.

El gas se considera saturado de vapor de agua, cuando sale de las estaciones de flujo. La cantidad de agua contenida en el gas a las diferentes presiones y temperaturas ha sido objeto de muchas investigaciones y ha sido cuidadosamente determinado (Cannon 1993)

3. ADSORCIÓN

3.1. CONCEPTO

La superficie virgen de un sólido poroso, se caracteriza por la particularidad de que los átomos que la componen no tienen saturadas sus vecindades, lo cual provoca la existencia de un campo de fuerzas originado por tal superficie, que concentra en sus alrededores a moléculas de la fase gas, que llenan el espacio circundante al sólido de referencia. Al fenómeno de aumento de la concentración en la superficie del sólido, se le conoce como adsorción y es una tendencia general de la interacción gas-sólido, ocasionando que en el transcurso de la misma disminuya la tensión superficial del sólido (Hernandez 1994),

Cuando las fuerzas que retienen al átomo o a la molécula en la vecindad de la superficie son de origen electrostático (fuerzas de van der Waals, fuerzas de polarización electrostática), la adsorción es conocida como adsorción física; en cuyo caso, el adsorbato y el adsorbente pueden describirse como dos sistemas diferentes que no reaccionan entre sí. Por otra parte, si las fuerzas que retienen a los átomos o a las moléculas en la superficie son originadas por ligaduras químicas, la adsorción es denominada adsorción química o quimisorción (Garcia 1989)

La adsorción física ocurre en todos los sistemas sólido-gas, al seleccionar apropiadamente la presión y la temperatura; siendo las energías involucradas del orden de grandes calores de licuefacción del adsorbato. Mientras que las energías de la quimisorción, son del orden de grandes energías de ligaduras adsorbato-adsorbente (Llerena et al, 1991).

Para entender más a fondo el fenómeno de adsorción se estudiaran algunos conceptos fundamentales:

- (a) Sustrato: es un término empleado frecuentemente para describir la superficie sobre la cual ocurrirá la adsorción, también llamado adsorbente.
- (b) Adsorbato: es el término general para la especie atómica o molecular que se fijan por adsorción(o son susceptibles de ser adsorbida) sobre el sustrato.

- (c) Cobertura: es una medida del grado de adsorción de una especie en una superficie. Por lo general se denota con la letra minúscula griega "theta", θ .
- (d) La exposición: es una medida de la cantidad de gas que ha sido testigo de una superficie, más específicamente, es el producto de la presión y el tiempo de exposición (unidad normal es la de Langmuir, en la que $1L=6,10sTorr$).

3.2. ADSORCIÓN FÍSICA

Un gran número de materiales sólidos para extraer agua de gas natural han sido diseñados, los desecantes que operan por adsorción son de gran importancia en la deshidratación del gas en operaciones comerciales

Para la adsorción física se requiere un material con las siguientes características (Griman y Pamela 2009)

- (a) Gran superficie para alta capacidad.
- (b) Poseer actividad frente al agua.
- (c) Alta transferencia de masa.
- (d) Fácil y económicamente regenerable.
- (e) Buen mantenimiento de la actividad con el tiempo.
- (f) Poca resistencia al flujo de gas.
- (g) Alta fuerza mecánica para resistir rajaduras y formación de polvo.
- (h) Poco costoso, no corrosivo, no tóxico, químicamente inerte y poseer alta densidad.
- (i) Ningún cambio apreciable en volumen durante la adsorción y regeneración.

Los tres tipos de adsorbentes físicos más comúnmente usados son:

- (a) **Adsorbentes basados en Silicio**, este grupo incluye Sílica pura, activada en gel, y formulaciones especiales que contienen pequeñas cantidades de otros componentes tales como la Alúmina. Las Sílica gel comercialmente disponibles son polvos, granulares y esféricos en varios rangos de tamaño. Cada partícula posee gran dureza y es cristalino su apariencia recuerda al cuarzo. La fórmula química empleada para representar el material es $SiO.nH_2O$. Puede ser sintetizada a partir de silicato de sodio y ácido sulfúrico,

obteniendo un hidrogel el cual es lavado para eliminar el sulfato de sodio y luego se seca para que se forme el adsorbente comercial, el cual posee alta porosidad con un promedio de poro de 4×10^{-7} cm de diámetro (Llorens 2009)

Las propiedades físico químicas de un desecante en esferas Silico gel de alta pureza se muestra en la tabla N° 2. La extremadamente baja concentración de Alúmina en estas esferas resulta en una baja actividad catalítica, esta propiedad es apreciada porque minimiza la formación de coque durante la regeneración que provendría del craqueo de los hidrocarburos adsorbidos.

Tabla N° 2: Análisis químico de adsorbente basado en silicio comercial (W.R Grace & Co, 1992)

<i>COMPUESTO</i>	<i>PORCENTAJE</i>
SILICA SiO ₂	99,71
HIERRO Fe ₂ O ₃	0,03
ALUMINIO Al ₂ O ₃	0,1
TITANIO TiO ₂	0,09
SODIO Na ₂ O	0,02
CALCIO CaO	0,01
ZIRCONIO ZrO ₂	0,01
ELEMENTOS TRAZAS	0,03

- (a) **Adsorbentes basados en Alúmina**, este grupo incluye materiales de origen natural como la bauxita y alúminas activadas de alta pureza derivadas de geles o de minerales cristalinos(Llorens 2009).

La primera alúmina activada comercialmente disponible fue un material granular llamado F-1 y fabricado por La compañía de Aluminio de América, ALCOA por sus siglas en inglés, este material fue un importante desecante por muchos años, le siguieron otras formas como la esférica y las esféricas mejorada ambas fabricadas por ALCOA (Roche Chemicals 1988).

Las propiedades físico químicas de la alúmina activada son mostradas en la tabla N° 3.

Tabla N° 3 : Análisis físico químico de la Alúmina esférica A-201 fabricada por La Roche Chemicals (1988)

PROPIEDADES QUÍMICAS	PORCENTAJE EN PESO
Silica SiO ₂	0,02
Hierro Fe ₂ O ₃	0,02
Titanio TiO ₂	0,002
Sodio Na ₂ O	0,35
Aluminio Al ₂ O ₃	93,6
PROPIEDADES FÍSICAS	PORCENTAJE EN PESO
Área Superficial (m ² /g)	325
Volumen de Poro (cm ³ /g)	0,5
Resistencia mecánica (lbf)	35

(b) **Tamices moleculares**, en esta categoría converge una gran familia de zeolitas sintéticas caracterizadas por dimensiones de poro extremadamente uniformes.

Los tamices moleculares se diferencian principalmente de los adsorbentes convencionales por su capacidad de adsorber pequeñas moléculas excluyendo aquellas de mayor tamaño, tienen además una alta capacidad adsortiva y una inusual afinidad por los compuestos polares y los hidrocarburos insaturados (García 1989)

Los tamices moleculares comerciales son generalmente zeolitas tales como los aluminosilicatos, los cuales son activados con calentamiento para retirar el agua de cristalización. La forma cristalina es una estructura cúbica que no colapsa cuando se somete a grandes temperaturas. Luego de la activación resulta una estructura conformada por redes de cavidades conectadas por poros. Los poros son de dimensiones moleculares y causan el efecto tamizador de estos materiales (Griman y Pamela 2009).

Cerca de 40 tipos de zeolitas han sido descubiertas cuyo origen es mineral. Sin embargo solo tres tipos de zeolitas sintéticas son frecuentemente usadas en la industria: Zeolita A, Faujasita y Pentasil.

Los poros de la zeolita A están determinados por 8 anillos de oxígeno. Los espacios libres para estas estructuras son de aproximadamente 3 Å. La Faujasita está representada por dos formas X e Y con poros determinados por 12 anillos de oxígeno. Los poros de éste material son relativamente grande con espacios libres de aproximadamente 8 Å. Las zeolitas tipo pentasil tiene poros determinados por las estructuras de 10 anillos de oxígeno (Loorens 2009). Las propiedades de los cuatro tamices moleculares más empelados se muestran en la tabla N° 4.

Todos los tamices moleculares son excelentes desecantes para deshidratación de gas, además de los que aparecen en la tabla N°4 pueden haber algunos más que han sido modificados para que posean determinadas características para aplicaciones específicas como por ejemplo resistencia a los ácidos que puedan estar presentes en el gas o para aplicaciones en las que la formación de COS puede ser catalizada por los componentes de un tamiz sin modificar (Uop 1990).

Los tamices moleculares están disponibles generalmente en pellets cilíndricos, esferas y polvo. Los pellets se forman por extrusión y usualmente tienen un diámetro que oscila entre 1/8 y 1/16 de pulgada y una longitud que varía entre 1 y 4 veces el diámetro del extruido.

Tabla N° 4: Las propiedades de los cuatro tamices moleculares más empelados. UOP (1990)

TIPO	Diámetro de poro (Å)	Capacidad adsortiva H₂O (% Peso)	Moléculas que adsorbe	Moléculas excluidas	Aplicaciones típicas
3 A	3	20	H ₂ O, NH ₃	Etano en adelante	Deshidratación
4 A	4	22	H ₂ S, CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆	Propano en adelante	Desecante en sistemas de refrigeración

Continuación Tabla
N° 4

5 A	5	21,5	nC ₄ H ₉ OH	Iso compuestos	Separación de n- parafinas
13 X	10	28,5	Di-nPropil- amina	Propano en adelante	Co-adsorción de H ₂ S, CO ₂ , H ₂ O

Con la posible excepción de los tamices moleculares, los cuales normalmente requieren algunas veces altas temperaturas de regeneración, los equipos y procesos para los adsorbentes son esencialmente idénticos, en algunos casos los adsorbentes son intercambiables entre si y los equipos diseñados para unos pueden ser operados efectivamente con algún otro.

Con respecto a los adsorbentes químicos, se producen por reacciones químicas en la superficie del sólido. El gas se mantiene unido a la misma a través de enlaces químicos relativamente fuertes (enlaces covalentes).

3.3. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

En la determinación de la capacidad de adsorción, existen dos métodos: i) el método volumétrico, donde la masa adsorbida es determinada manométricamente y ii) el método gravimétrico, que consiste en seguir la evolución de la masa de un sistema, como función de la temperatura o a temperatura constante, en función de la presión o de la naturaleza del adsorbato (Llerena et al, 1991).

3.4. RELACIONES DE EQUILIBRIO

Cuando un adsorbente entra en contacto con un fluido adyacente de cierta composición, ocurre el fenómeno de la adsorción y después de un tiempo suficientemente largo, el adsorbente y el fluido adyacente alcanzan el equilibrio (Suzuki, 1990). Este estado puede representarse por tres tipos de curvas: i) la isoterma, donde se obtiene la masa adsorbida en función de la concentración o de la presión; ii) la isóbara, en la cual se obtiene la masa adsorbida en función de la temperatura y iii) La isoterma, donde se obtiene concentración o presión de equilibrio, en función de la temperatura (Llerena et al, 1991 y Suzuki, 1990)

Isotermas que se pueden observar en las figuras N° 4 y 5

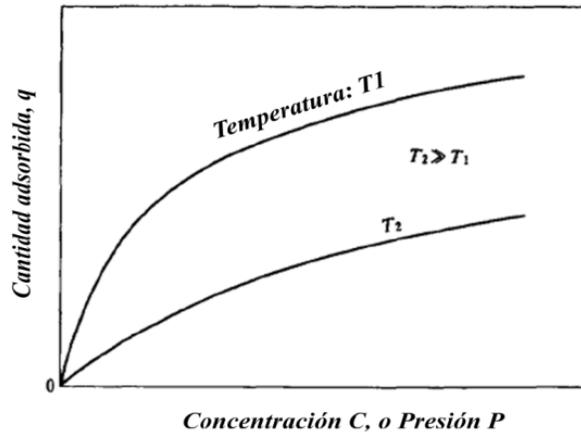


Figura N° 4: Isoterma de Adsorción (Suzuki, 1990)

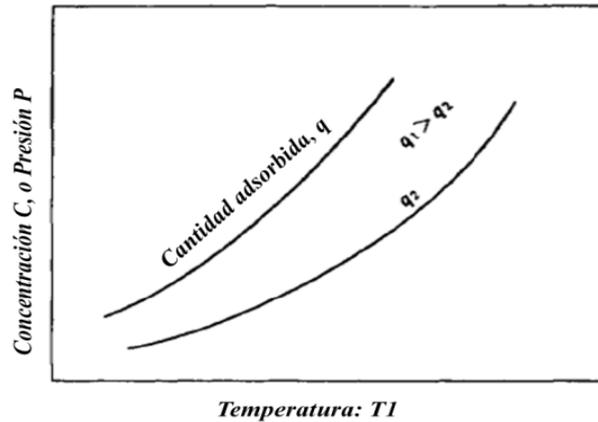


Figura N° 5: Histeresis de adsorción (Suzuki 1990).

A fin de alcanzar los objetivos trazados en este Trabajo Especial de Grado, se empleó el método gravimétrico a temperatura constante; de manera que serán estudiadas las isotermas de adsorción.

3.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción son descritas en varias formas matemáticas, algunas de las cuales se basan en una representación física simplificada de la adsorción y desorción, mientras que otras son puramente empíricas e intentan correlacionar la data experimental en ecuaciones simples con dos o hasta tres parámetros empíricos. Pero las ecuaciones empíricas por no estar relacionadas con factores físicos, no tienen significado práctico, debido a que por su naturaleza no

permiten la extrapolación más allá del rango de las variables para los cuales los parámetros han sido determinados (Suzuki, 1990).

3.6. CLASIFICACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La primera clasificación de las isotermas de adsorción física para fluidos puros fue presentada por Brunauer y sus colaboradores. Ellos propusieron cinco tipos de isoterma, basados en el conocimiento del comportamiento experimental. En 1985, la Comisión de Coloides y Superficies Químicas del IUPAC propuso una modificación a esta clasificación; en adición a los cinco tipos originales de Brunauer y sus colaboradores, añadieron un sexto tipo de isoterma. Éstos seis tipos de isotermas pueden observarse en la Figura N°6. La isoterma Tipo I (la isoterma de Langmuir) es típica de algunos adsorbentes microporosos (diámetro de poro menos que 2 nm); a presiones relativas cercanas a la unidad, la curva puede alcanzar un valor límite o crecer si están presentes poros grandes. Las isotermas Tipo II y III son típicas de materiales no porosos, con fuertes (Tipo II) o débiles (Tipo III) fuerzas atractivas fluido-pared. Las isotermas Tipo IV y V, ocurren cuando existen fuertes o débiles fuerzas fluido-pared, respectivamente; además cuando el material es mesoporoso (con diámetro de poros entre 2 y 50 nm) y ocurre condensación capilar, tales tipos de isotermas exhiben lazos de histéresis. Las isotermas Tipo VI se presentan para algunos materiales con fuerzas fluido-pared relativamente fuerte.

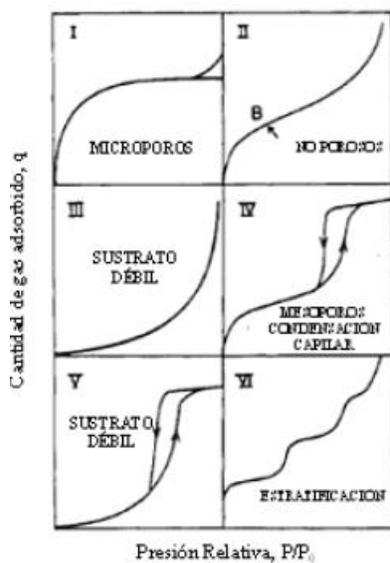


Figura N° 6: Los seis tipos de Isotermas de adsorción según clasificación del IUPAC

En la práctica, la interpretación de las isotermas de adsorción experimental es complicada, debido a incertidumbres relativas a la morfología del material adsorbido. Los materiales estudiados son frecuentemente heterogéneos, teniendo no sólo un rango de tamaño de poro desconocido, sino un rango de formas de poro, sitios activos de adsorción y poros bloqueados e interconectados. Para tales materiales, la isoterma de adsorción medida es un promedio ponderado sobre la adsorción (y cualquier fase de transición que ocurra), debido a los efectos antes mencionados (Gonzalez, 2005)

- (a) **Isoterma de Langmuir:** Cuando un gas está en contacto con un sólido habrá un equilibrio establecido entre las moléculas en fase gaseosa y de las especies correspondientes adsorbidas (moléculas o átomos) que están unidas a la superficie del sólido.

Al igual que con todos los equilibrios químicos, la posición de equilibrio dependerá de varios factores (Gonzalez, 2005)

- La estabilidad relativa de las especies de la fase adsorbida y gas involucrado.
- La temperatura del sistema (tanto el gas y la superficie, aunque estos suelen ser los mismos).
- La presión del gas sobre la superficie.

En general, la temperatura y la presión ejercen efectos opuestos en la concentración de especies adsorbidas - es decir, que la cobertura de la

superficie puede ser mayor al aumentar la presión del gas, pero se reducirá si la temperatura de la superficie se eleva

La isoterma de Langmuir fue desarrollada por Irving Langmuir en 1916 para describir la dependencia de la cobertura de la superficie de un gas adsorbido en la presión del gas sobre la superficie a una temperatura fija (Griman y Pamela, 2009)

Está basada en la suposición de que cada uno de los sitios de adsorción existentes en la superficie del adsorbente sólo adsorbe una molécula, formándose así una sola capa de moléculas adsorbidas sobre la superficie del adsorbente (mono-capa) (González, 2005). Más aún, se asume que todos los sitios de adsorción tienen la misma afinidad para las moléculas del adsorbato y que la presencia de las moléculas adsorbidas en un sitio determinado no afectará la adsorción de las moléculas en un sitio adyacente. La ecuación de Langmuir generalmente se escribe de la siguiente forma (González, 2005):

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{P}{q_m} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

P = Presión .

q = Masa adsorbida por unidad de masa de zeolita activada.

q_m = Cantidad de masa máxima adsorbida.

K = Coeficiente de adsorción.

Si se representa P/q en función de P , se obtiene una línea recta de

pendiente $1/Kq_m$, a través de la cual puede obtenerse el valor de q_m ; mientras

que el valor de la ordenada en el origen proporciona el valor de K . Puede igualmente determinarse el valor de K aplicando la Ley de Henry, pero esta ecuación es válida únicamente para las primeras moléculas adsorbidas (García, 1989).

Mientras que la isoterma de Langmuir es uno de los modelos más sencillos, todavía proporciona una información útil sobre la dependencia de la presión del grado de adsorción de la superficie (García, 1989).

La isoterma de Langmuir, puede sufrir alteraciones debido a cambios en la microprosidad del sólido. En el caso particular de zeolitas sometidas a procesos de desaluminción, la pérdida de cristalinidad está asociada a una destrucción de la microporosidad y a la formación de meso y macroporos, lo cual conduce a una fuerte disminución de la capacidad de adsorción para valores de P/P_0 cercanos a cero; hecho que valida la selección de valores bajos de presión relativa para realizar la determinación de la capacidad de adsorción de una zeolita (Giannetto et al, 2000).

- (b) **Isoterma de Dubinin:** En microporos de tamaño comparable al tamaño de la molécula de adsorbato, la adsorción ocurre como resultado de las fuerzas de atracción entre las paredes del microporo y sus alrededores; comenzando de esta manera, las moléculas de adsorbato a llenar volumétricamente los microporos. Este fenómeno es similar a la condensación capilar que ocurre en poros grandes a elevadas presiones parciales, aunque la fase adsorbida en los microporos es diferente, debido al efecto del campo de fuerza de la pared del poro (Suzuki, 1990).

En este tipo de adsorción, la relación de equilibrio de adsorción para una combinación adsorbato-adsorbente dada, puede ser expresada independientemente de la temperatura, utilizando el potencial de adsorción (Suzuki, 1990).

El potencial de adsorción, definido como el gradiente de la fuerza de atracción puede ser caracterizada por el trabajo efectuado por las fuerzas de adsorción para trasladar una molécula de la fase gaseosa a su posición dentro de la fase adsorbida; pudiendo asignarse a cada punto del espacio de adsorción, un valor de potencial de adsorción (E). Definiéndose de este modo las curvas equipotenciales. Entre una equipotencial E_1 y la superficie del adsorbente, existe un volumen V_1 , existiendo entonces una relación entre E_1 y V_1 ; pudiendo establecerse como antes se mencionó, una funcionalidad

$E=E^*(V)$ independiente de la temperatura, para un gas y un adsorbente dado (García, 1989).

$E(V)$ es la curva de adsorción característica, originalmente introducida por Polanyi (1914) y Berenyi (1920) (Suzuki, 1990).

Para $T < T_c$, el potencial de adsorción viene dado mediante la ecuación 2.

$$E = R * T * \ln P_0/P \quad \text{Ecuación 2}$$

Siendo P y T la presión y temperatura de equilibrio respectivamente y P_0 la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de equilibrio T . La temperatura crítica es T_c . Por otra parte, el volumen de la fase adsorbida V correspondiente a E se calcula por medio de la ecuación 3 (García, 1989 y Llerena et al, 1991).

$$V = m/\rho \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde m es la masa adsorbida por unidad de masa de zeolita activada y ρ es la densidad de la fase adsorbida.

Dubinin (1960) asumió una distribución de tipo Gaussiana para la curva característica y derivó la ecuación 4, conocida como la ecuación de Dubinin-Radushkevich: (Suzuki, 1990).

$$V = V_0 * e^{-K * E^2} \quad \text{Ecuación 4}$$

Con V_0 como el volumen máximo adsorbido

La validez de esta ecuación se verifica experimentalmente por medio de una transformación lineal, de modo de obtenerse la ecuación 5.

$$\ln V = \ln V_0 - K * R * T * \left(\ln P_0/p \right)^2 \quad \text{Ecuación 5}$$

A partir de la cual si se grafica V en función de $T * \left(\ln P^0/p \right)^2$, puede obtenerse una línea recta de pendiente K y ordenada en el origen $\ln V_0$.

Generalmente, se observa a condiciones experimentales de temperatura y presión, que la ecuación de Langmuir es satisfactoria a bajos porcentajes de llenado de poros; mientras que la de Dubinin lo es a elevadas tasas de llenado (García, 1989).

- (c) **Método del punto A:** En el punto A de la isoterma de adsorción (véase Figura N° 7), se admite que todos los poros de la zeolita son llenados por el adsorbato en forma líquida, dado que la presión de vapor del gas considerado es muy cercana a la presión de vapor de saturación del mismo a la temperatura a la cual se realiza la experiencia (García, 1989).

Para las moléculas de tamaño pequeño, se verifica que el volumen de gas adsorbido es independiente de la naturaleza del adsorbato. Por el contrario, para moléculas más voluminosas, ciertas partes de la estructura porosa pueden resultar inaccesibles debido a la dimensión de los canales y cavidades (García, 1989 y Llerena et al, 1991).

La isoterma de adsorción mostrada en la Figura N° 7, se construye a partir de la adsorción de nitrógeno a -196°C . Siendo P , la presión del nitrógeno admitido, P^0 la presión de saturación a -196°C ($P^0=760$ Torr), W el peso de la muestra para cada P y W_0 el peso inicial de la muestra.

Para valores de P/P^0 en el cambio de la pendiente de la curva, es decir, cuando ocurre la saturación, en algunas isotermas valores cercanos a $P/P^0=0,15$ se traza una tangente a la curva y en el punto de corte con el eje de las ordenadas se tiene el valor de la masa de nitrógeno adsorbida (W_a) por la muestra, para una monocapa (Mesones, 1998).

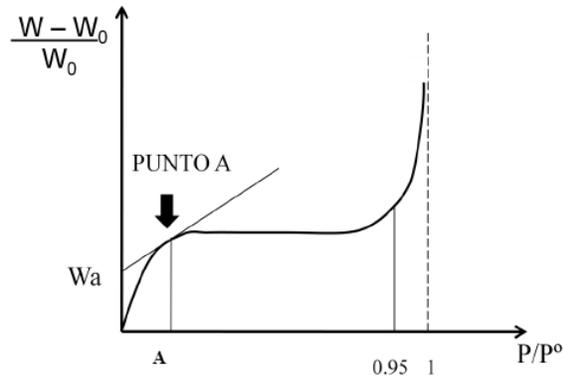


Figura N° 7: Isoterma de adsorción de un sólido microporoso. Método del Punto A (Mesones,1998)

Mediante el valor obtenido W_a es posible determinar el área de superficie específica () a través de la ecuación 6.

$$a = \frac{W_a * N_A * A_M}{PM} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

W_a = masa del nitrógeno adsorbida para un $P/P_0 = A$
 N_A = Número de Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ moléculas /mol
 A_M = Área de la molécula de nitrógeno $A_M = 0,162 \text{ nm}^2$
 PM = Peso molecular del nitrógeno $PM = 28,0134 \text{ g/mol}$

4. SÓLIDOS POROSOS

4.1. DESCRIPCIÓN CUALITATIVA

Cualquier material sólido que contiene cavidades, canales o intersticios puede ser considerado como poroso. Con ayuda de la Figura N° 9, pueden clasificarse los poros de acuerdo con su disponibilidad a un fluido externo. A partir de este punto de vista, una primera categoría de poros la conforman aquellos totalmente aislados de sus vecindades como la región (a), conocidos como poros cerrados. Esta clase de poros influyen las propiedades macroscópicas tales como densidad de volumen, fuerza mecánica y conductividad térmica, pero son inactivos en procesos de flujo de fluidos y adsorción de gases. Por otra parte, los poros que tienen canales de comunicación continuos con la superficie externa del cuerpo como (b), (c), (d) y (f)

se conocen como poros abiertos. Algunos pueden estar abiertos solamente por uno de los extremos como en el caso de (b) y (f) y se denominan como poros ocultos. Otros pueden tener dos aperturas, como en las vecindades de (e) y son llamados poros atravesados. Otra clasificación de los poros es de acuerdo a su forma, pudiendo ser cilíndricos como (c) y (f), en forma de botella de tinta (b), en forma de embudo (d). Cerca pero diferente de la porosidad, se encuentra la rugosidad de la superficie externa, representada por (g). Para distinguir entre porosidad y rugosidad, una simple y conveniente distinción indica que una superficie rugosa no es un poro, a menos que la profundidad de la misma sea mayor que su anchura (IUPAC, 1994).

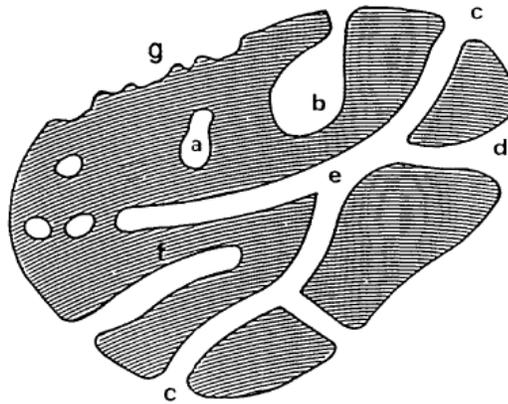


Figura N° 8: Corte transversal esquemático de un sólido poroso (IUPAC, 1994).

4.2. DESCRIPCIÓN CUANTITATIVA (IUPAC, 1994)

- (a) La *porosidad* puede ser definida como la fracción del volumen aparente de la muestra, la cual es atribuida a los poros detectados por la ecuación 7

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V} \quad \text{Ecuación 7}$$

El valor de esta fracción depende del método utilizado (determinación geométrica, desplazamiento de fluido) en la determinación del volumen aparente V el cual excluye los vacío interpartícula y del empleado en la estimación del volumen de poro V_p (adsorción, condensación capilar, desplazamiento de fluido, ultrasónicos).

- (b) El *área superficial específica* ($a, a_p, o s$) se define como el área accesible de la superficie del sólido por unidad de masa de material. La misma depende también del método y de las condiciones experimentales empleadas (tamaño molecular del adsorbato, longitud de onda de la radiación, etc.).
- (c) El *tamaño de poro* es la propiedad de mayor importancia en las aplicaciones prácticas de materiales porosos. Los problemas antes mencionados respecto al área superficial específica resultan complicados por el hecho de que la forma del poro suele ser altamente irregular y variable, conduciendo a una variedad de definiciones de tamaño. Más aún, los sistemas porosos consisten en redes interconectadas, de manera que los resultados encontrados dependerán de la secuencia en la cual los poros sean encontrados dentro del método puesto en práctica (por ejemplo intrusión de mercurio). Por tales razones, las descripciones cuantitativas de la estructura de poro son frecuentemente basados en sistemas modelo.

4.3. CLASIFICACIÓN DEL TAMAÑO DE POROS (Gregg et al, 1982)

Los sistemas de poros de los sólidos son varios tipos diferentes. Los poros individuales pueden variar significativamente tanto en tamaño como en forma para un sólido dado y entre un sólido y otro. Una característica de interés especial para varios propósitos es el ancho de los poros, el diámetro de un poro cilíndrico o la distancia entre los lados de un poro en forma de ranura. Una clasificación conveniente de los poros de acuerdo a su ancho promedio, fue propuesta originalmente por Dubinin y adoptado oficialmente por la IUPAC; tal clasificación es mostrada en la Tabla N°5.

La base de la clasificación radica en el hecho que cada rango de tamaño, corresponde a los efectos característicos de adsorción, manifestados en su isoterma correspondiente. En los microporos, el potencial de interacción es significativamente mayor que en los poros más anchos debido a la proximidad de las paredes y la cantidad adsorbida (a una presión relativa dada) es consecuentemente mayor. En los mesoporos, la condensación capilar con su lazo de histéresis característico, tiene lugar. En el rango de macroporos, los poros son tan anchos que es virtualmente

imposible trazar la isoterma en detalle, porque las presiones relativas se hayan muy próximas a la unidad.

Las fronteras entre las diferentes clases dependen de la forma y de la naturaleza (especialmente la polarizabilidad) de la molécula adsorbtiva. Así el valor más alto de ancho de poro (y consecuentemente de P/P_0) al cual se produce una mejor adsorción, el límite superior del rango de microporo, puede variar de un adsorbente a otro.

Frecuentemente la mejora del potencial de interacción y de la adsorción resultante, deja de ocurrir cuando el ancho de poro (y la correspondiente presión relativa) se mantiene por debajo del inicio del lazo de histéresis.

Tabla N° 5: Clasificación del tamaño de poros (IUPAC, 1994).

Tipo de Poro	Ancho de Poro
Microporos	< 2 nm
Mesoporos	(2-50) nm
Macroporos	> 50 nm

5. MICROBALANZA CAHN 1000

5.1. PRINCIPIO DE MEDIDA

La balanza Cahn 1000 puede ser descrita como un transductor de corriente eléctrica a torque, que consiste de un brazo dispuesto sobre un hilo de torción de Tungsteno, que sujeto de un solenoide, se desplaza en un campo magnético. Así, una variación de la masa arrastra el desplazamiento del brazo y del solenoide, dando origen a una corriente inducida que es compensada electrónicamente; manteniéndose por lo tanto el brazo siempre en la misma posición. La variación de la masa, la cual puede ser registrada en forma continua por medio del módulo de comando, es medida a través de la corriente compensadora (Llerena et al, 1991).

La electrobalanza Cahn 1000, es un instrumento muy sensible a medidas de masa. Está diseñada para tolerar hasta 100 gramos y su sensibilidad es tal que percibe cambios tan pequeños como 0,5 μg (Llerena et al, 1991).

5.2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO (Grimán y Pamelá, 2009)

La microbalanza está integrada por dos partes principales: (a) *una unidad de control*, donde se ubican los controles de operación y (b) *una unidad de pesado*, formada por dos canastas de vidrio Pyrex, una de las cuales contiene la muestra mientras que la otra contiene a la tara; tales canastas están suspendidas de los extremos del brazo de la balanza, por medio de hilos de una aleación de níquel-cromo. Ambas canastas están ubicadas dentro de los bulbos (de vidrio Pyrex) de la balanza que están sujetos a la microbalanza por medio de pinzas (Llerena et al, 1991).

La unidad de control, de acuerdo con Mesones (1998), está conformada por cuatro bloques o secciones:

- (a) **Bloque de control:** Se encarga de realizar el control tanto de luminosidad como de equilibrio de la unidad de pesado.
- (b) **Bloque de filtraje:** Encargado de atenuar al máximo el ruido que la señal pudiese tener, de modo tal que la lectura final del peso de la muestra no se vea afectada.
- (c) **Selector de escala:** En esta sección, la señal una vez filtrada y adecuada es multiplicada por un factor de escala (g/volts) que puede ser seleccionado por el usuario, con lo cual la magnitud eléctrica es transformada a su equivalente en unidades de peso.
- (d) **Presentación:** Proporciona el peso de la muestra, respecto al valor máximo de la escala en la cual se trabaja.

La unidad de pesado, está fija a un soporte de hierro. Entre la unidad de pesado y el soporte, se dispone una plancha de neopreno que evita posibles vibraciones que puedan afectar las mediciones (Llerena et al, 1991). Como fue dicho anteriormente, la unidad de pesado es una balanza que basa su funcionamiento en el principio del transductor fuerza corriente. El mecanismo de la balanza está formado

por un bobinado que se encuentra dentro de un campo magnético producido por un imán permanente (Figura N° 8) unido al bobinado se encuentra el brazo de la balanza en el extremo anterior del mismo y en el extremo posterior, se encuentra una paleta que sirve como indicador de posición del brazo de la unidad de pesado.

La paleta antes mencionada, obstruye la luz proveniente de la fuente lumínica con lo cual el sensor de posición, que no es más que un fotodiodo polarizado a la inversa, cambia el voltaje que incide sobre él de manera proporcional a la luz que sobre él cae.

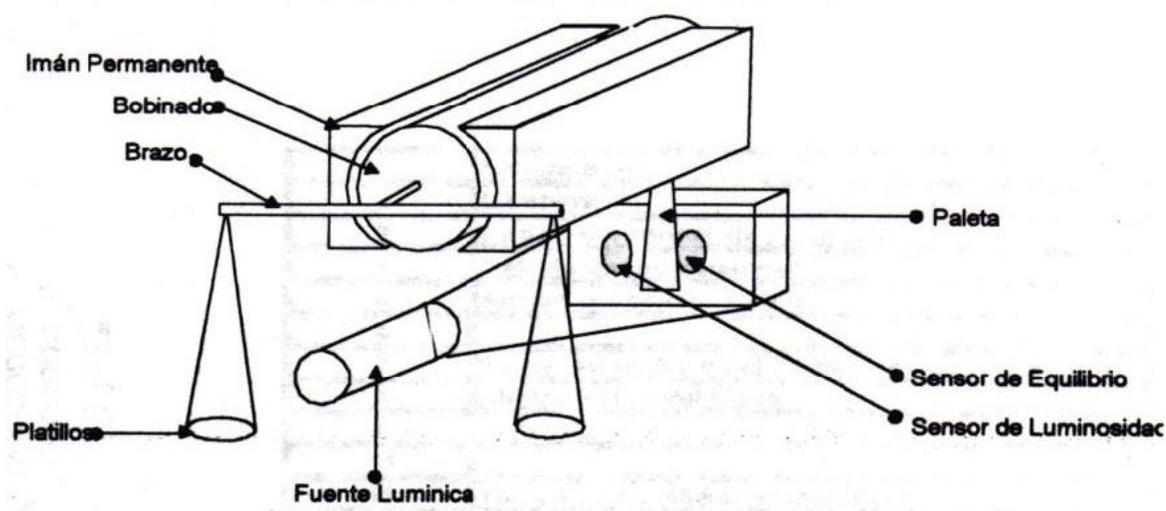


Figura N° 9: Esquema de la unidad de pesado de la microbalanza (Mesones, 1998).

Un horno tubular, provisto de un controlador de temperatura, posibilita el mantenimiento constante de la temperatura y evita que la temperatura en el horno exceda los 400°C y cause deformaciones en los bulbos de la balanza.

Acoplado a la unidad de pesado se halla un banco de vacío, integrado por una bomba giratoria de paleta, la cual permite alcanzar una presión de $5 \cdot 10^{-2}$ Torr y por una bomba difusora de aceite que logra un vacío de $2 \cdot 10^{-4}$ Torr. Esta última, tiene un serpentín de refrigeración acoplado a un baño termostático.

Los adsorbatos son dosificados a la microbalanza por medio de un conjunto de válvulas y la presión es detectada a través de un manómetro. El flujo de gases hasta las bombas, es impedido también por una válvula; este control es reforzado por una

trampa de nitrógeno de acero inoxidable, dispuesta entre la unidad de pesado y el banco de vacío. Mientras que las presiones de vacío existentes en el sistema, son detectadas por dos sensores.

A través de una serie de válvulas, se regula el suministro de nitrógeno de la bombona al equipo. Las presiones tanto en la línea como en la bombona son visualizadas por medio de manómetros.

6. DIGITALIZACIÓN O CONVERSIÓN ANALÓGICA – DIGITAL

Es la transcripción de señales analógicas en señales digitales, con el propósito de facilitar su procesamiento (codificación, compresión, etc.) y hacer la señal resultante (la digital) más inmune al ruido y otras interferencias a las que son más sensibles las señales analógicas. (Alex 2009)

Una señal analógica es aquella cuya amplitud (típicamente tensión de una señal que proviene de un transductor y amplificador) puede tomar en principio cualquier valor, esto es, su nivel en cualquier muestra no está limitado a un conjunto finito de niveles predefinidos como es el caso de las señales cuantificadas. Las señales analógicas reales tienen todas un ruido que se traduce en un intervalo de incertidumbre. Esto quiere decir que obtenida una muestra de una señal analógica en un instante determinado, es imposible determinar cuál es el valor exacto de la muestra dentro de un intervalo de incertidumbre que introduce el ruido (Watkinson 2003)

En cambio, una señal digital es aquella cuyas dimensiones (tiempo y amplitud) no son continuas sino discretas, lo que significa que la señal necesariamente ha de tomar unos determinados valores fijos predeterminados en momentos también discretos (Watkinson 2003).

Es por ello que en una señal eléctrica analógica, los valores de tensión positivos y negativos pueden mantenerse con un valor constante, o también pueden variar en una escala que va de "0" volt, hasta el valor máximo que tenga fijado, pasando por valores intermedios. Sin embargo, en la señal digital, a diferencia de la analógica, solamente existen dos condiciones: hay voltaje o no hay voltaje y su

variación no ocurre de forma continua, sino de forma discreta, a intervalos de tiempo determinados (Salazar 2010).

Las variaciones que sufren los valores de tensión o voltaje en una señal analógica, al convertirse en digital se transforma en código numérico binario, representado exclusivamente por los dígitos “0” y “1”, dígitos que son los llamados bits. En ese caso, el “0” significa que no existe ningún impulso eléctrico de tensión o voltaje, mientras que el “1” significa que sí hay voltaje con un mismo valor siempre en volt (Salazar 2010).

La digitalización supone un cambio radical en el tratamiento de la información. Permite su almacenamiento en grandes cantidades en objetos de tamaño reducido, lo que es más revolucionario, liberarla de los propios objetos y de sus características materiales y hacerla residir en espacios no topológicos (el 'cibespacio' o la 'infosfera') como las redes informáticas, accesibles desde cualquier lugar del mundo en tiempo real, así como, también podemos reproducirla sin merma de calidad de modo indefinido. La digitalización de la información está cambiando el soporte primordial del saber y el conocimiento y con ello cambiará nuestros hábitos y costumbres en relación al conocimiento y la comunicación y, a la postre, nuestras formas de pensar (Salazar 2010).

7. LABVIEW

Es un lenguaje y a la vez un entorno de programación gráfica en el que se pueden crear aplicaciones de una forma rápida y sencilla. Proviene del acrónimo de Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench (Roncancio y Velasco 2000).

Los programas creados en Labview se guardarán en ficheros llamados VI y con la misma extensión, que significa instrumento virtual (Virtual Instruments). También relacionado con este concepto se da nombre a sus dos ventanas principales: un instrumento real tendrá un Panel Frontal donde estarán sus botones, pantallas, etc. y una circuitería interna (Neisl 2011). En Labview estas partes reciben el nombre de Panel Frontal y Diagrama de Bloques respectivamente:

- Panel Frontal, es la parte que verá el usuario, suele tener fondo gris.

- Diagrama de Bloques, es donde se realizará la programación y suele tener fondo blanco.

Es usado principalmente por ingenieros y científicos para tareas como:

- Adquisición de datos y análisis matemático
- Comunicación y control de instrumentos de cualquier fabricante
- Automatización industrial y programación de PACs (Controlador de Automatización Programable)
- Diseño de controladores: simulación, prototipaje rápido, hardware-en-el-ciclo (HIL) y validación
- Diseño embebido de micros y chips
- Control y supervisión de procesos
- Visión artificial y control de movimiento
- Robótica
- Domótica y redes de sensores inalámbricos

En 2008 el programa fue utilizado para controlar el LHC, el acelerador de partículas más grande construido hasta la fecha.

Pero también juguetes como el Lego Mindstorms o el WeDo lo utilizan, llevando la programación gráfica a niños de todas las edades (Roncancio y Velasco 2000).

Labview tiene extensas capacidades de adquisición, análisis y presentación disponibles en un sólo paquete, de tal forma que se puede crear una solución completa de manera única en esta plataforma. Puede conectarse a miles de instrumentos de medida para construir sistemas de medida completos, incluyendo desde cualquier tipo de instrumento autónomo hasta dispositivos de adquisición de datos, controladores de movimiento y sistemas de adquisición de imagen (Roncancio y Velasco 2000).

Es por las características y bondades antes mencionadas que se selecciono Labview como lenguaje de desarrollo en el presente Trabajo Especial de Grado.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

A continuación se presenta la metodología experimental dividida en cinco etapas, partiendo de la evaluación del sistema de la microbalanza Cahn 1000, seguidamente la implementación de un sistema de digitalización y automatización para la adquisición y procesamiento de los datos provenientes del sistema analógico de la microbalanza, como tercera etapa la implementación de un sistema de control de temperatura para el horno y un sistema de lectura por visión artificial para el manómetro asociado al sistema de admisión de gas de la microbalanza, la puesta a punto de la microbalanza Cahn 1000 para la determinación de la isoterma de adsorción sólidos porosos de isoterma conocida, y por último la generación de los documentos asociados a la operación de la microbalanza Cahn 1000, el sistema de digitalización y automatización para la adquisición y procesamiento de datos y al diseño de este programa. Esto con la intención de cumplir con los objetivos del presente Trabajo Especial de Grado.

1. EVALUACIÓN DE LA MICROBALANZA CAHN 1000

Para iniciar el proceso de puesta a punto de la microbalanza Cahn 1000, se realizó un inventario de los instrumentos y equipos disponibles y faltantes que conforman el sistema de la microbalanza instalada en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Lo que dio paso a la solicitud de cotizaciones, selección y compra de los equipos y materiales faltante.

2. IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA DE DIGITALIZACIÓN Y AUTOMATIZACIÓN PARA LA ADQUISICIÓN Y PROCESAMIENTO DE DATOS DEL SISTEMA ANALÓGICO DE LA MICROBALANZA CAHN 1000.

Haciendo uso de la herramienta de programación Labview se desarrolló el programa de adquisición y procesamiento de los datos, realizando los siguientes pasos:

- (a) Compra de una tarjeta de adquisición de datos con salida de puerto serial RS232 que funcione como interface entre la microbalanza y la computadora. Esta tiene dos entradas una para la señal emitida por la microbalanza y otra para la señal emitida por el indicador de vacío Combivac, con el fin de tener un registro del comportamiento del sistema de vacío por seguridad.
- (b) Diseño de una herramienta computacional (.vi) con una interfaz de usuario interactiva, llamado panel frontal y otra de diagramas de bloques donde se generará todo el código fuente del programa, destacando que este tipo de formato es generado por el lenguaje de programación.
- (c) Codificación de la adquisición de datos provenientes de la tarjeta electrónica de adquisición de datos en la interfaz de diagrama de bloques por medio de la herramienta *visa configure serial port*, la cual permitirá obtener y visualizar la información de la tarjeta electrónica de adquisición de datos conectada al puerto RS232 de la computadora asignada para en sistema de la microbalanza.
- (d) Creación de un ciclo *while* que se ejecuta de manera condicionada y donde se llevará a cabo la recolección de datos y tratamiento de los mismos para crear dentro del este el algoritmo correspondiente al tratado de los datos leídos a través de los pasos anteriores.
- (e) Creación de un espacio de memoria a donde se almacenará la información entrante por medio de la herramienta *open config data*, la cual configurará el espacio en el cual se guardará la información.
- (f) Creación un botón de grabado de datos, con la finalidad de determinar los datos que se deben grabar. Esto se debe a que la adquisición y digitalización de éstos ocurre en forma dinámica a través del puerto serial. Agregar un botón de Stop para detener la lectura para casos en lo que se requiera y no usar la opción de abortar, ya que genera paradas bruscas en la ejecución.
- (g) Traslado de los datos obtenidos a un documento (.txt) mediante el bloque llamado *builpath function* en el cual se determina el formato de impresión de datos como un documento de texto .txt y se mandan a la interfaz interactiva como un indicador.
- (h) Representación gráfica de las señales reportadas en tiempo real por medio de la herramienta *Waveform chart*.

**El programa se diseñó para la adquisición de los datos provenientes de la tarjeta electrónica de adquisición de datos fungiendo como interfaz entre el modulo de control analógico de la microbalanza, el indicador de vacío Combivac y la computadora.

- (i) Creación en el panel frontal los parámetros de entrada que el usuario deberá definir, tales como: presión de saturación del adsorbato P_0 , pendiente m de la ecuación obtenida en la curva de calibración y el intercepto de la misma. Usando *indicadores y controladores*.
- (j) Reportar en el panel de frontal por medio de un *Controlador* el peso inicial de la muestra W_0 , obtenido tras la aplicación de doce horas de vacío.
- (k) Realización las operaciones matemáticas para generar los valores de la abscisa que generaran la isoterma de adsorción a graficar. Llamando al espacio de memoria establecido para la señal de milivoltios, proveniente del puerto serial. Estableciéndola como entrada al bloque de resta y división junto con el valor leído del controlador del panel frontal de peso inicial de la muestra W_0 . Basados en la ecuación 8:

$$Abscisa = \frac{W - W_0}{W_0} \quad Ecuación 8$$

Donde:

W = Peso de la muestra para cada P/P_0 [mg]

W_0 = Peso inicial de la muestra [mg]

- (l) Registro los valores de la abscisa obtenidos en una tabla de datos que dará origen a la isoterma de adsorción por medio de la creación de arreglos.
- (m) Realización operaciones matemáticas para obtener los valores de la ordenada que generarán la isoterma de adsorción a graficar. Llamando al espacio de memoria establecido para la señal de presión admitida del adsorbato a utilizar, proveniente del sistema de lectura por visión artificial más adelante expuesto. Estableciéndola como entrada al bloque de división junto con el valor leído del controlador del panel frontal llamado P_0 . Basados en la ecuación 9:

$$Ordenada = \frac{P}{P_0} \quad Ecuación 9$$

Donde:

P = Presión de nitrógeno admitido [Torr]

P_0 = Presión de saturación del adsorbato. Para efectos del presente trabajo, se utilizará nitrógeno como adsorbato, considerando una temperatura de saturación de -196°C y P_0 760 Torr.

- (n) Registro de los valores de la ordenada obtenidos en una tabla de datos que dará origen a la isoterma de adsorción por medio de la creación de arreglos en el programa.
- (o) Representación grafica de los datos reportados en la tabla de datos construida con los valores de ordenada y abscisa antes mencionada, por medio de la herramienta *Waveform chart*, dando origen a la isoterma de adsorción.

3. IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE CONTROL DE TEMPERATURA PARA EL HORNO Y EL SISTEMA DE VISIÓN ARTIFICIAL PARA LA LECTURA DEL MANOMETRO ANALÓGICO DE LA MICROBALANZA

3.1. CONTROL DE LA TEMPERATURA DEL HORNO

El sistema de control del horno H1, se construyó haciendo uso de un controlador PID, un relé del estado sólido y un display que reporta la temperatura constantemente, mediante un termopar tipo K (Ni-NiCr). En este sistema el controlador realiza el calentamiento por rampa basado en 5 etapas compuestas por: un primer calentamiento a una rata de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura de 120°C , una etapa isotérmica durante 3 horas a la temperatura de 120°C , calentando a una rata de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura de 350°C , para luego mantener en un cuarto paso la temperatura durante 10 horas. Asegurando de esta forma un calentamiento programado, regulando la velocidad de calentamiento para evitar la destrucción de la estructura cristalina de la muestra durante la eliminación de gases y agua adsorbida en la superficie del sólido a caracterizar.

3.2. SISTEMA DE VISIÓN ARTIFICIAL

El sistema de visión artificial consta de una cámara web y el modulo visión de Labview. Para el desarrollo del programa para la lectura del manómetro analógico por visión artificial, se requirió:

- (a) Instalar un soporte fijo a la estructura del sistema de la microbalanza, para colocar la cámara web en una sola posición.
- (b) Se diseñó un programa para la lectura del manómetro M_1 por medio de visión artificial, escalando con ayuda del asistente de adquisición de imágenes del modulo de visión de Labview, determinando las medidas de presión que se leen en el manómetro. Para así al sobreponer la imagen tomada con la escalada, y conocer el valor de la lectura del manómetro.

4. PUESTA A PUNTO DE LA MICROBALANZA CAHN 1000

4.1. EVALUACIÓN DE LA MICROBALANZA CAHN 1000

Para iniciar el proceso de puesta a punto de la microbalanza Cahn 1000, se realizó un inventario de los instrumentos y equipos disponibles y faltantes que conforman el sistema de la microbalanza instalada en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Lo que dio paso a la solicitud de cotizaciones, selección y compra de los equipos y materiales faltante.

4.2. VERIFICACIÓN DE LOS INSTRUMENTOS Y EQUIPOS EXISTENTES Y EL MONTAJE DE LOS FALTANTES, QUE CONFORMAN LA MICROBALANZA CAHN 1000

En esta sección se realizó la verificación de cada instrumento y equipos existentes, así como también el montaje de los faltantes por cada sistema que conforman la microbalanza Cahn 1000, considerando los pasos expuestos por los Ingenieros Griman y Pamelá, 2009.

- (a) *Conformación y disposición del sistema de vacío*; para alcanzar una presión de vacío de 10^{-4} Torr, se debe conformar un sistema de una bomba mecánica marca Leybold trifásica de 220v que genera un vacío primario de 10^{-2} Torr, seguido de una bomba difusora de aceite de silicona marca Balzers que opera con 220v y genera un alto vacío de 10^{-4} Torr.
- (b) *Acoplamiento del sistema de enfriamiento*; este debe estar conformado por un condensador y baño térmico que funciona con agua como refrigerante.
- (c) *Sistema de válvulas*; en este se deben colocar las diferentes válvulas necesarias para la operación del sistema.

- (d) *Sistemas de sensores de presión*; en el sistema que conforma la microbalanza Cahn 1000 se debe instalar dos (02) sensores de presión uno para bajo vacío 10^{-2} Torr y el segundo para alto vacío 10^{-4} Torr.
- (e) *Indicador de presión*; debido a la importancia de la presión en el sistema de la microbalanza Cahn 1000 es necesario instalar un (01) indicador de presión para el registro de las lecturas de los sensores de presión de bajo y alto vacío.
- (f) *Sistema del horno tubular*; se debe contar con un (01) horno tubular con su respectivo controlador de temperatura PID, para controlar y mantener la temperatura en bulbo donde se encontrara la muestra a estudiar.
- (g) *Sistema de Nitrógeno gaseoso*; se debe disponer de una bombona de Nitrógeno UAP (99,99)% de pureza.
- (h) *Instalación del sistema gravimétrico*; integrado por una microbalanza Cahn 1000, el sistema de alto vacío y la interfaz entre la microbalanza y una computadora.

4.3. CALIBRACIÓN DE LA MICROBALANZA CAHN 1000

Apoyados en el sistema de adquisición y procesamiento de datos y haciendo referencia a la figura N° 10, donde se observan los elementos y equipos que conforman el sistema de la microbalanza y la nomenclatura de los mismos. La calibración de la microbalanza se realizó mediante la ejecución de los siguientes pasos:

- (a) **Ajuste a cero de la microbalanza Cahn 100**, Como primer paso se realizó la tara de la salida de la microbalanza según los pasos descritos a continuación:
- Encender del modulo de control (MC) colocando el interruptor POWER en posición ON.
 - Entrar al sistema de adquisición y procesamiento de datos (PC), colocar como valores de la pendiente e intercepto de la curva de calibración uno y cero respectivamente.
 - Iniciar la corrida del sistema de adquisición y procesamiento de datos, oprimiendo el botón en el sistema (PC). Para de esta forma apoyarlos en la lectura que realice de los datos de la salida de la microbalanza a tarar observando los valores reportados de voltios y la estabilidad de los mismos en la grafica a tiempo real.
 - Girar la perilla COARSE ZERO (MC) en sentido de las agujas de reloj hasta notar una tensión de resistencia.
 - Colocar el interruptor OUTPUT en (MC) posición SHORT.

- Registro y ajuste de la lectura de salida del voltaje al valor CERO (0mV) mediante la perilla de control CERO denominada CAL situada en la parte posterior del modulo de control de la microbalanza MC.
- Colocar el interruptor OUTPUT en posición ON.
- Seleccionar el botón del rango de trabajo en el selector MRR, para este caso se operó en la escala de 100 mg.
- Observar la posición de la aguja del registrador METER en (MC) y el valor reportado en el programa de Labview, tanto en la casilla rango como en la gráfica a tiempo real. Si la aguja está por debajo del 0% significa que la canasta muestra (CM) pesa menos que la canasta tara, y sólo se necesita cambiar de posición las canastas. Si la aguja indica que la diferencia de peso entre las canastas es entre el 0% y 10% del MRR, se debe operar en la escala siguiente de menor rango 10 mg. Si la posición de la aguja es mayor al 10%, se le coloca el peso necesario en la canasta tara (CT) hasta que la aguja del registrador METER (MC) se encuentre en la posición cero 0%.
- Al encontrar el valor más cercano a cero será el punto al que se tarará la microbalanza, simplemente tomando ese valor como el valor de v correspondiente a 0mg.
- Detener el programa de adquisición de datos en el botón Stop.
- Apagar el modulo de control de la microbalanza MC, colocando el interruptor Power en posición Off.

(b) Curva de calibración de la microbalanza Cahn1000

- Abrir el bulbo B1 de la canasta de muestra CM retirando la pinzas P₁.
- Colocar la pesa en la canasta de muestra en CM.
- Cerrar el bulbo B₁ de la canasta de muestra y colocar la pinza P₁.
- Encender el modulo de control MC colocando el interruptor Power en posición ON.
- Iniciar la corrida del sistema de adquisición y procesamiento de datos, oprimiendo el botón en el sistema en la PC.
- Iniciar la adquisición de datos por el interruptor de grabar datos del sistema.
- Observar la gráfica de la lectura de la señal de la microbalanza, esperar a que estabilice y una vez estable detener el grabado de datos, por medio del interruptor correspondiente y detener por el botón de STOP la adquisición de los datos.
- Abrir el documento llamado datos que se va encontrar en un formato *.txt* de bloc de notas, apretando botón derecho en el mouse y seleccionando *abrir con Excel*.
- Tomar la columna de datos correspondiente a la señal de mv leída por la tarjeta interface y calcular el promedio y la desviación estándar de dichos datos.
- El usuario deberá construir una tabla de pesas contra señal correspondiente con el valor promedio calculado anteriormente. Cubriendo un rango de trabajo en función a datos la muestra a estudiar. Para el este caso se trabajoen [0-100] mg.
- Apagar el modulo de control MC colocando el interruptor Power en posición OFF.
- Abrir el bulbo B₁, retirando la pinza P₁.

- Sustraer las pesa de la canasta de muestra CM.
- Repetir los pasos anteriores. Para construir la tabla de valores de la curva de calibración, tabla de pesas contra señal, en el rango de peso a estudiar. Determinado en un rango de [0-100] mg.
- Construir la curva de calibración graficando masa (mg) en función de la diferencia de potencial (v), agregando la ecuación de la tendencia de los datos y el coeficiente de determinación.

4.4. VERIFICACIÓN DE LA PUESTA A PUNTO DE LA MICROBALANZA

A fin de validar la puesta a punto de la microbalanza Cahn 1000, se realizaron las pruebas con sólidos microporosos y mesoporsos de isoterma de adsorción conocidas, para efectos de la presente investigación se realizó con una muestra conocida de la Zeolita HY y con un material referencial de Silica-Alumina utilizada como patrón. Esto con la intención de determinar experimentalmente la isoterma de adsorción con la microbalanza Cahn 1000 de cada una de las muestras indicadas. Adicionalmente, verificar el funcionamiento del sistema de digitalización y automatización para la adquisición y procesamiento de los datos de la salida analógica de la microbalanza. Permitted conocer la desviación que presenta la medición y el método matemático utilizado, que en este caso será el método del punto A. Lo que se logrará por medio del siguiente procedimiento para la caracterización:

- (a) **Acondicionamiento de la muestra a estudiar**, El acondicionamiento de la muestra consiste en la aplicación el tratamiento térmico y la aplicación de vacío, teniendo como objetivo despojar de la muestra las impurezas que puede presentar en sus cavidades. Ambos tratamientos debe realizarse al mismo tiempo, a continuación se detallan los paso en cada tratamiento, destacando que se exponen elementos señalizados y detallados en la figura N° 10.

LIMPIEZA DE LA MUESTRA

- Verificar que todas las válvulas del sistema estén cerradas.
- Encender el sistema de enfriamiento del baño térmico de la bomba difusora de aceite de silicona (BD), hasta alcanzar una temperatura de 15°C.
- Abrir el bulbo B₁ de la canasta de muestra CM retirando la pinza P₁ y colocar la muestra de la mezcla a estudiar, en este caso Zeolita HY.

- Colocar una capa fina de grasa de alto vacío a las uniones de los tubos T1 y T2 y bulbos B1 y B2 de la microbalanza.
- Acoplar los tubos con los bulbos T₁, T₂, B₁ y B₂ respectivamente, mediante las pinzas P₁ y P₂ ajustándolas hasta lograr que las canastas CM y CT (Canastas de muestra y de tara) no choquen con las paredes de los bulbos.
- Encender la bomba mecánica de vacío (BM) por el interruptor indicado de 220v Trifásica.
- Encender el sistema de extracción de aire en la campana del laboratorio, el cual tiene una succión en la salida de los vapores de aceite de la bomba mecánica (BM).
- Abrir la válvula de conexión entre el sistema y la bomba mecánica de vacío (V₃).
- Esperar un tiempo aproximado de 10 min, en el que se alcance en el display de vacío del COMBIVAC (CB), una presión de vacío de 10⁻² Torr. Presionando el botón el TM1
- Encender la bomba difusora de aceite de silicona (BD) y simultáneamente activar la recirculación de agua de enfriamiento proveniente del baño térmico (BT).
- Cuando el indicador de vacío COMBIVAC (CB), señale 10⁻³ Torr, presionar el botón PM, para cambiar de sensor, al sensor que cubre el rango [7,5x10⁻³-7,510⁻¹⁰].
- Presionar el botón HV para activar la operación del sensor que cubre el rango de [7,5x10⁻³-7,510⁻¹⁰].
- Abrir lentamente la válvula V₂ que permitirá que el vacío llegue hasta la muestra.
- Esperar hasta que se alcance una presión de vacío de 10⁻⁴ Torr.
- Dejar en operación el sistema de vacío durante 6 horas continuas, de manera de garantizar la limpieza de la muestra a estudiar.
- Cerrar la válvula V₂.
- Apagar la bomba difusora de silicona (BD).
- Apagar la recirculación de agua de enfriamiento (BT) y el sistema de enfriamiento de baño térmico.
- Cerrar la válvula V₃.
- Apagar la bomba mecánica de vacío (BM).

TRATAMIENTO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS.

Este tratamiento se debe hacer de manera simultánea a la aplicación del vacío durante 12 horas continuas, consta de los siguientes pasos:

- Encender el sistema de control del horno (C1), colocando en posición ON el interruptor de color rojo.
- Programar el sistema de control del horno (C1), fijando la temperatura del set point, para este TEG debemos colocarlo en 350°C.
- Fijar el calentamiento por rampa para así evitar un calentamiento súbito lo que podría afectar la estructura del sólido microporoso en estudio.

- Colocar el horno H_1 a una altura tal que la canasta de muestra CM coincida con el punto óptimo de este.
- Introducir las termocuplas TP_1 y TP_2 posicionadas a la altura de la muestra.
- Conectar las termocuplas TP_1 y TP_2 a las conexiones C_1 y C_2 de la caja del sistema de control del horno, respectivamente.
- Inicial el proceso de calentamiento de la muestra.
- Dejar 6 horas el horno calentando la muestra a una temperatura de 350°C .
- Retirar el horno H_1 .
- Esperar que el bulbo B_1 llegue a temperatura ambiente.

DETERMINACIÓN DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE LA MUESTRA.

En esta etapa se debe destacar que se planteará la metodología a llevar a cabo teniendo como adsorbato Nitrógeno y los elementos mencionados en la figura N° 10, mediante los siguientes pasos:

- Verificar que todas las válvulas del sistema este cerradas.
- Curar el termo TER_1 y el bulbo B_1 con nitrógeno líquido.
- Colocar el termo TER_1 en el MC con nitrógeno en el bulbo B_1 , tomando en cuenta que el nitrógeno debe quedar por encima de la altura de la canasta de muestra CM. Esto para mantener la temperatura constante a temperatura de -196°C , temperatura de saturación del nitrógeno.
- Verificar el encendido del modulo de control de la microbalanza Cahn 1000 (MC) colocando el interruptor Power en posición ON.
- Acceder al programa de digitalización y automatización para la adquisición y procesamiento de los datos provenientes de la microbalanza Cahn 1000 en PC.
- Introducir los valores de la presión de saturación del adsorbato, la pendiente de la ecuación obtenida en la curva de calibración y el intercepto de la misma.
- Iniciar la adquisición de datos por el sistema de adquisición y procesamiento de datos.
- Iniciar el grabado de datos por el interruptor de grabar datos del sistema.
- Abrir cuidadosamente las válvulas V_8 , V_7 y V_6 en ese orden, hasta que la aguja del manómetro M_2 se mueva.
- Abrir parcialmente V_5 .
- Encender la válvula Senoidal V_s .
- Abrir la válvula V_4 hasta que el manómetro M_1 indique por medio del sistema de visión artificial conectado para la lectura de este manómetro, la presión deseada.
- Cerrar la válvula V_4 .
- Observar el registro de los valores de presión y peso, ya estables (constantes), por medio del sistema de automatización y digitalización de datos en PC.
- Repetir los cuatro anteriores pasos de manera sucesiva hasta cubrir el rango de presiones de adsorción P/P_0 , para nitrógeno desde 0,1 hasta 0,8 a la temperatura de saturación de -196°C .
- Detener el programa de adquisición de datos.
- Apagar la válvula senoidal V_s .

- Cerrar las válvulas V_5 , V_6 , V_7 y V_8 en este orden.
- Retirar el termo de nitrógeno líquido TER_1 .
- Observar la isoterma de adsorción generada por el programa de adquisición de datos.
- Esperar un tiempo de 30min aproximadamente.
- Retirar la pinza (P1) que sujeta el bulbo B_1 , retirar dicho bulbo y así retirar la muestra estudiada.

5. GENERACIÓN DE MANUALES DE USUARIO.

En esta última etapa de la metodología para el cumplimiento del objetivo del presente TEG se documentó la operación adecuada de la microbalanza considerando todo los sistemas que la conforma, el programa desarrollado para la digitalización y automatización para la adquisición y procesamiento de datos proveniente de la salida analógica de la microbalanza y un instructivo del código fuente de dicho programa y la programación del controlador PID marca Watlow®.

Estos fueron creados en términos de fácil comprensión y con imágenes ilustrativas, para su mayor comprensión. En el caso del instructivo del código fuente del programa, se indicará la lógica utilizada y las herramientas del Labview empleadas.

Ambos documentos se muestran en el apéndice B del presente TEG.

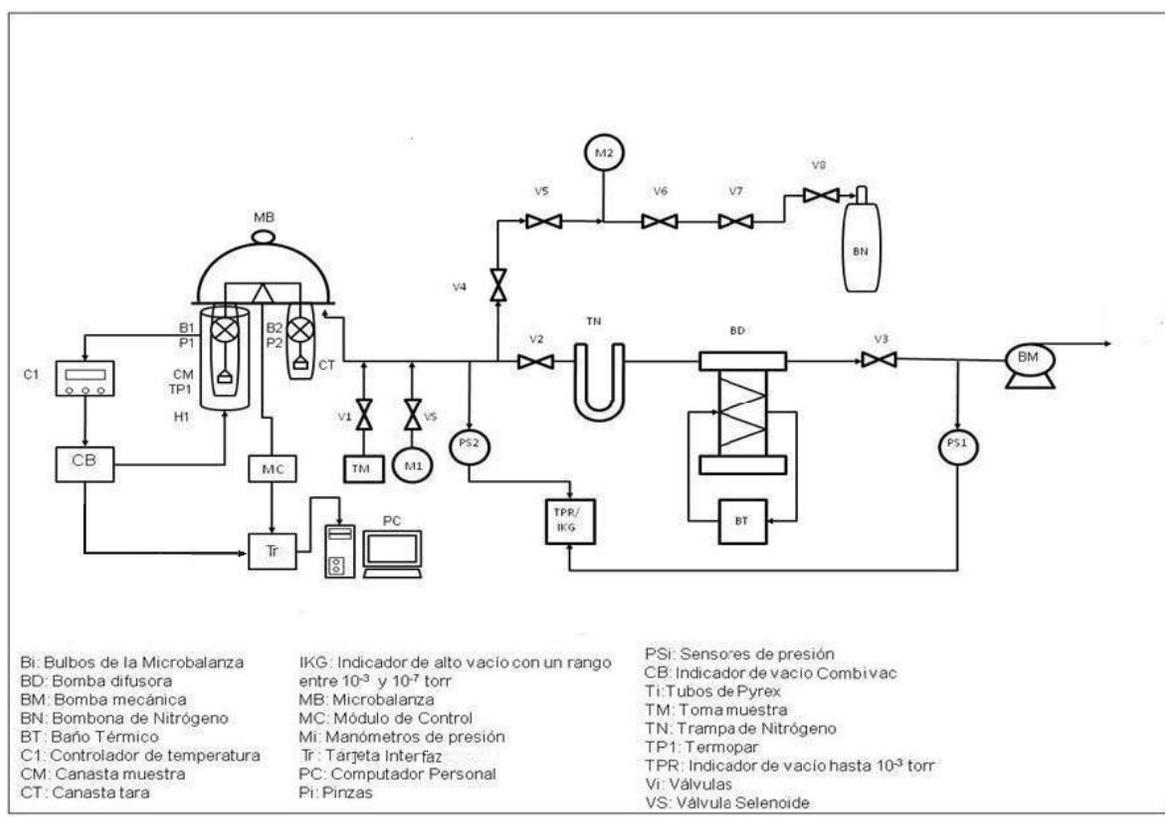


Figura N° 10: Diagrama del sistema de la microbalanza Cahn 1000

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el desarrollo de este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la metodología expuesta con sus respectivos análisis necesarios para el cumplimiento de los objetivos planteados en el presente Trabajo Especial de Grado.

1. EVALUACIÓN DE LA MICROBALANZA CAHN 1000

Habiendo levantado la información de los equipos faltantes y existentes a través de los resultados del inventario como primer paso para el desarrollo de la metodología establecida, se realizó el siguiente requerimiento:

- (a) Una interfaz de comunicación entre el sistema de control de la microbalanza y el computador, como una tarjeta electrónica de adquisición de datos con un requerimiento de al menos dos entradas de un rango de 0 a 10 v
- (b) Un recipiente de nitrógeno líquido con una capacidad mínima de 30L para el traslado y almacenaje del mismo.
- (c) Una cámara web para la aplicación de lectura por visión artificial del manómetro analógico acoplado al sistema.
- (d) Una trampa de nitrógeno líquido para la admisión del nitrógeno gaseoso y asegurar la remoción de posibles trazas de impurezas que pueda traer el nitrógeno gaseoso a usar como adsorbato.
- (e) Un horno tubular de 1500 W para el tratamiento térmico como acondicionamiento de la muestra para la adsorción.
- (f) Un controlador PID para construir un sistema de control de temperatura y ejecutar el tratamiento térmico de una forma controlada y segura.

Estos requerimiento se solventaron tras la compra de los tres primeros y la reactivación del resto que se encontraron en desuso dentro de las instalaciones del Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la EIQUCV.

2. IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA DE DIGITALIZACIÓN Y AUTOMATIZACIÓN PARA LA ADQUISICIÓN Y PROCESAMIENTO DE DATOS DEL SISTEMA ANALÓGICO DE LA MICROBALANZA CAHN 1000.

Al evaluar la necesidad de encontrar la forma de conocer los datos leídos por la tarjeta electrónica de adquisición de datos conectada a la salida analógica de la microbalanza y al puerto serial RS232 de la computadora, se seleccionó trabajar con Labview, ya que es un entorno de programación gráfico altamente utilizado para la construcción de sistemas de adquisición de datos, instrumentación y control. Desarrollándose en este lenguaje un programa para el procesamiento en tiempo real de los datos adquiridos.

Una de las características fundamentales del lenguaje de programación Labview de National Instruments es que genera una interfaz gráfica en la cual el usuario introduce variables del proceso y puede ver el comportamiento dinámico de las variables de interés. En el caso de la herramienta que se diseñó, el panel frontal tiene la forma de la figura N° 11 que se muestra a continuación.

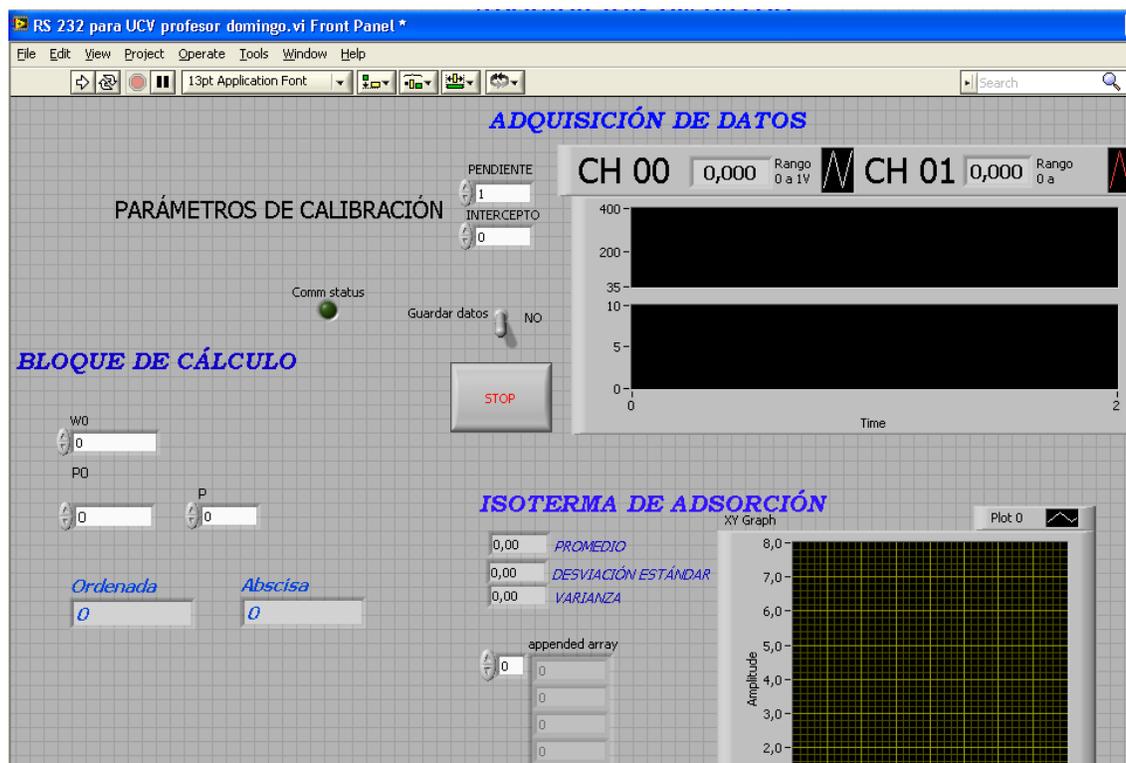


Figura N° 11: Implementación del programa

Se observan tres partes fundamentales, en la sección *Adquisición de Datos* se colocó un gráfico que muestra en tiempo real el comportamiento de la variable que está midiendo, de manera que pueda observarse cuando la medida sea estable. Del lado izquierdo de la gráfica se muestran un conjunto de datos que se introducen cuando se hacen cambios importantes en el proceso y que requieren de un proceso de calibración. En este sencillo procedimiento, que se explica en los apéndices, se colocan pesas de masa conocida y se genera una curva al graficar masa vs. diferencia de potencial, obteniendo los parámetros denominados *Pendiente* e *Intercepto* al obtener la ecuación de dicha curva, llamada curva de la calibración.

La sección *Bloque de Cálculo* se compone de 4 variables de sumo interés, por una parte se tiene el peso inicial de la muestra llamado W_0 , (siendo este el peso de la muestra después de haber recibido el acondicionamiento), y la presión de saturación del adsorbato P_0 que son parámetros de entrada al proceso de adsorción. Y por otra parte las variables de salida como, la Presión admitida de adsorbato P junto a la masa adsorbida de gas W .

En la parte inferior derecha de la figura N° 11 se observa un gráfico en el que se obtiene la isoterma de adsorción luego de haber culminado la corrida del programa y el proceso de adsorción.

Al ser Labview un lenguaje computacional gráfico, tiene en cada proyecto una hoja de programación en la que se realiza la programación que se comunica en forma directa con el panel frontal, para el programa que se diseñó se esquematizaron 5 hojas de diagramas de bloques para toda la programación asociada a la adquisición y procesamiento de datos.

A continuación se describen brevemente las estructuras principales que conforman el programa.

La primera página se denomina Adquisición de datos, ver figura N°12, allí se encuentran las herramientas que se emplean para procesar los datos que provienen de la fase analógica de la microbalanza, allí se detecta la señal que proviene de la tarjeta, se crea un espacio en la memoria.

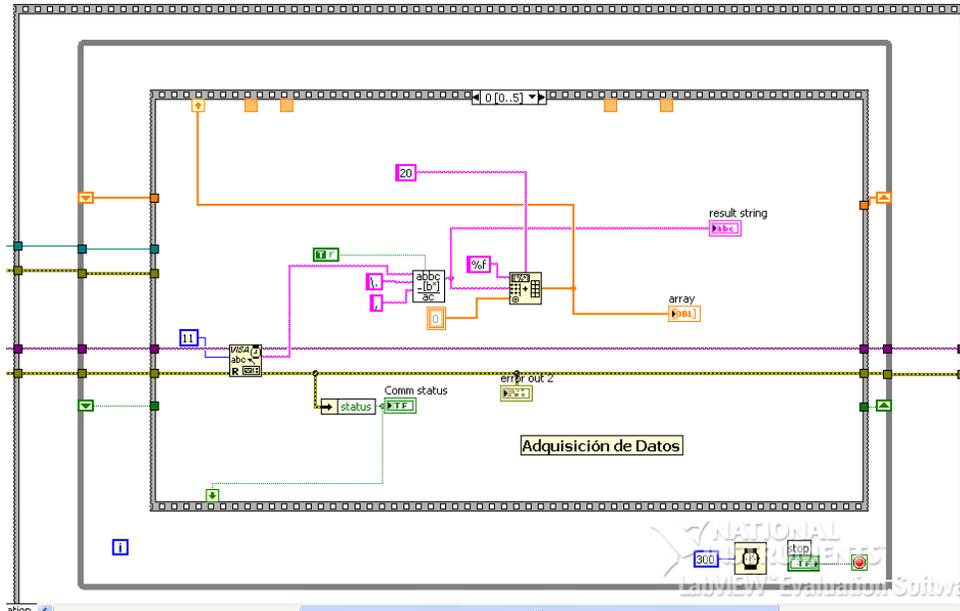


Figura N° 12: Estructuras del tipo stacked sequence

En la página 2 de la secuencia estructural que se muestra, se plasman en formato .txt, los archivo del tipo texto sin formato para que puedan ser exportados por el operador a cualquier hoja de cálculo. (Ver figura N° 13)

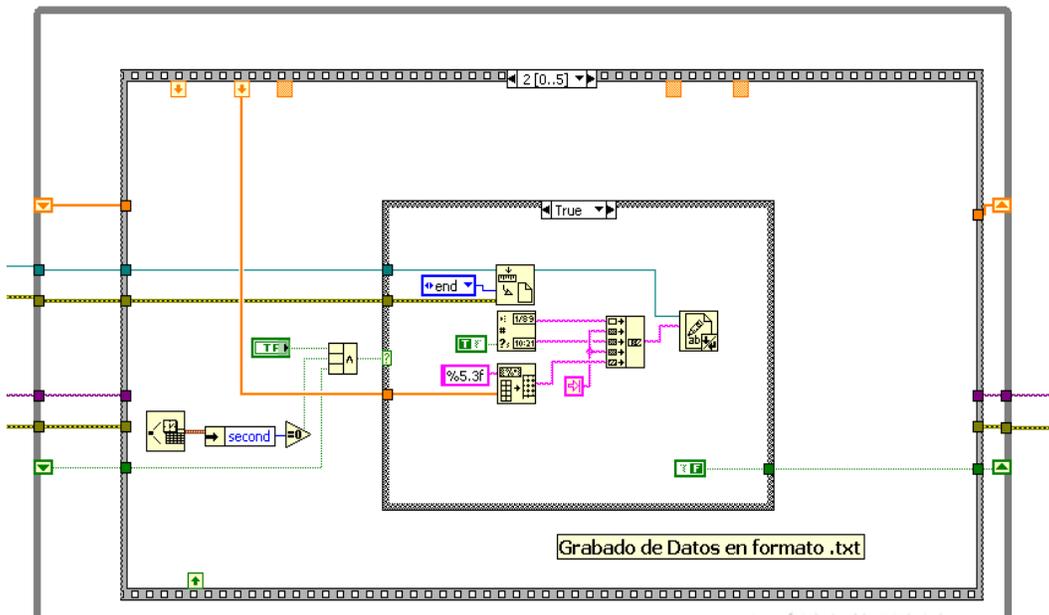


Figura N° 13: Estructuras del tipo *stacked sequence* y estructura lógica para el grabado de datos cada minuto

En la tercera página se encuentra el diagrama de bloques que corresponde a la realización de los cálculos del peso de masa a partir de los parámetros de calibración. Es importante destacar que éstos valores solo se obtiene haciendo el procedimiento de calibración y que sirven para sistemas en donde adsorbente y adsorbato sean los mismos con los que se calibró. (Ver figura N° 14)

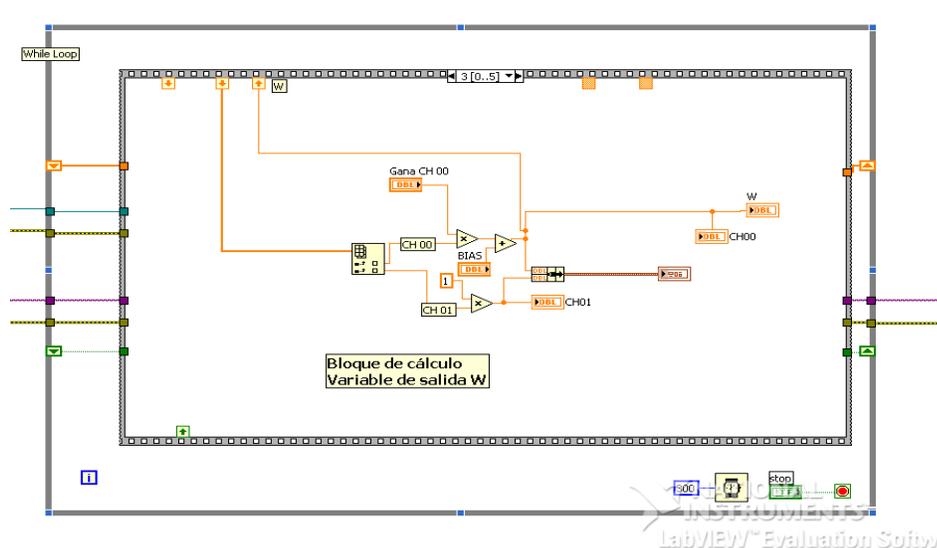


Figura N° 14: Estructuras del tipo *stacked sequence* y estructuras del tipo operaciones matemáticas.

La página cuatro de la secuencia de diseño, tiene el fin de calcular los valores de peso que se emplearán en la construcción de la isoterma. (Ver figura N° 15)

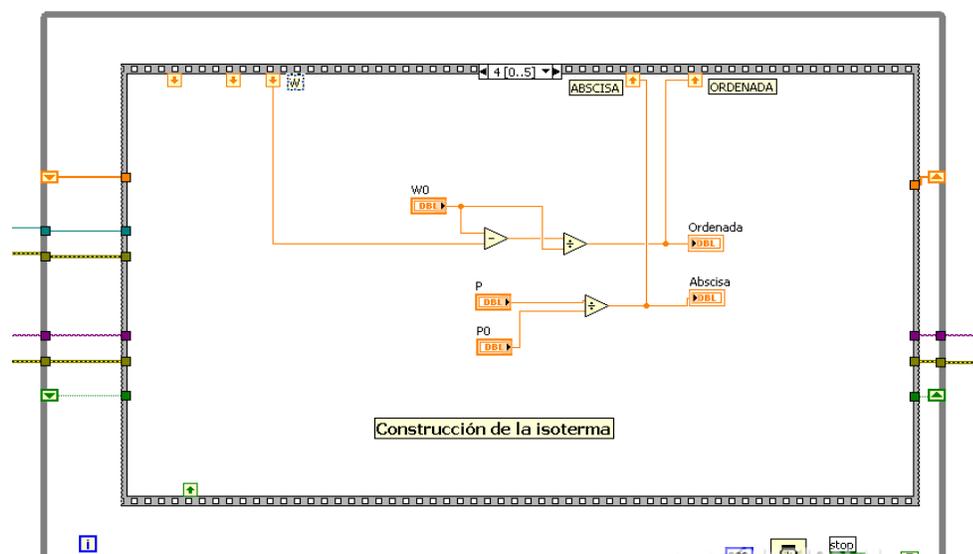


Figura N° 15: Estructuras del tipo *stacked sequence* y bloques de cálculo

En la página 5 se encuentra la secuencia de cálculo con la que se consiguieron los valores relacionados a la masa adsorbida, que van ubicados en el eje de las abscisas del gráfico de la isoterma de adsorción. El criterio de estabilidad para los datos medidos se llevó a cabo empleando la varianza, para los efectos del programa se estableció la captura de un dato de masa adsorbida por presión admitida de adsorbato siempre y cuando el valor fuera menor a una tolerancia de 0,01. (Ver figura N° 16)

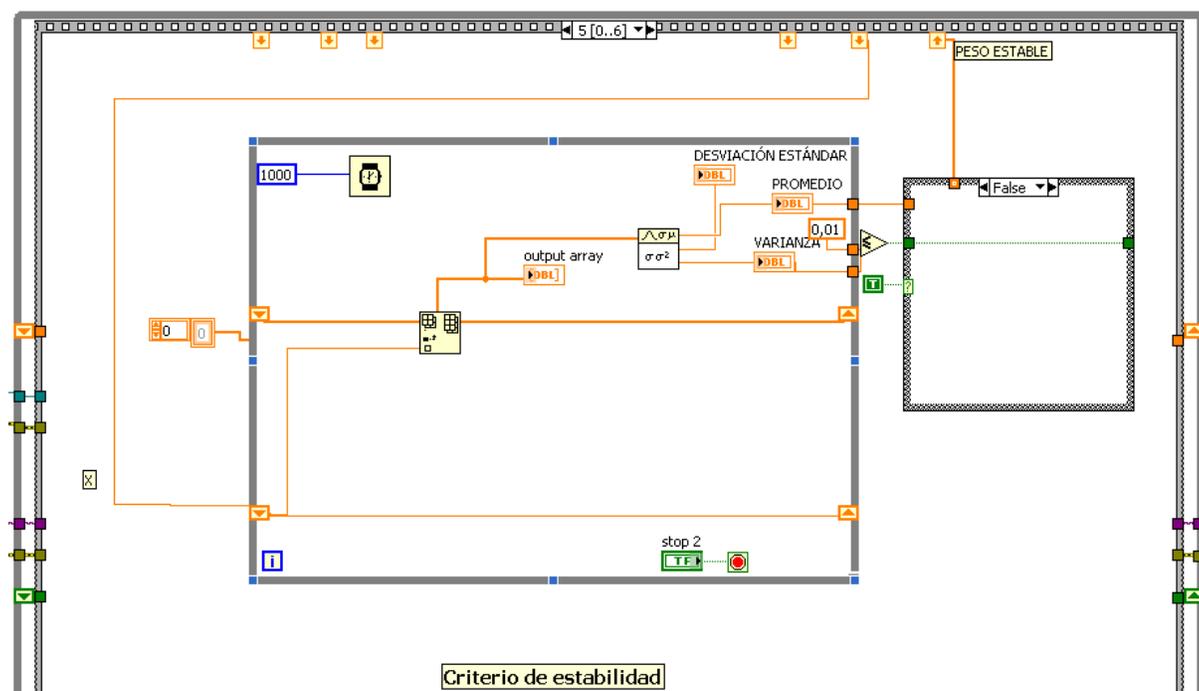


Figura N° 16: Criterio de estabilización

La última hoja contiene el bloque que se emplea para generar la gráfica de la isoterma de adsorción.

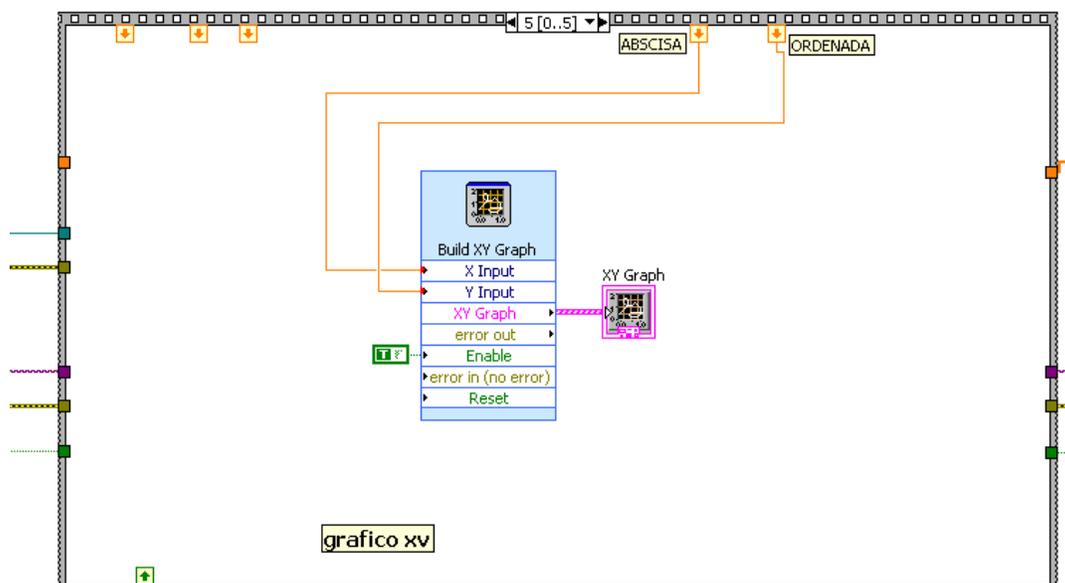


Figura N° 17: Estructuras del tipo *stacked sequence* y asistente para adquisición de datos

Los detalle de la creación de este programa como lo son el algoritmo y la descripción del código fuente se presentan en el instructivo correspondiente, mostrado en el apéndice B.

Con el diseño de este software se cumplió el objetivo de digitalizar y hacer automática la adquisición y procesamiento de los datos provenientes de la microbalanza, eliminando así la intervención humana y el error de apreciación que este puede presentar al interpretar los datos leídos desde un milímetro con conexiones a través de caimanes a los cables de salida de la microbalanza, que se usaba como interfaz antiguamente. Dándole al sistema de la microbalanza un cambio hacia la automatización y mayor precisión, permitiendo de esta forma competir con las microbalanza actuales a un nivel más cercano.

3. IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE CONTROL DE TEMPERATURA PARA EL HORNO Y EL SISTEMA DE VISIÓN ARTIFICIAL PARA LA LECTURA DEL MANOMETRO ANALÓGICO DE LA MICROBALANZA

- (a) **Control de la temperatura del horno**, Se armó un sistema de control PID, bajo la metodología expuesta, conectando un controlador PID marca Watlow® serie SD, capaz de realizar tratamientos térmicos por rampa y reproducir alarmas, a un relé del estado sólido y a ambos se conectaron las entrada de los termopares, un display y la alimentación de corriente al horno

Dando paso al ajuste del comportamiento del lazo de control de una entrada y una salida respecto a las tres acciones proporcional, integral y derivativo, por medio de un autotuning.

Posteriormente se programó el tratamiento térmico a realizarle a la muestra a estudiar utilizando acciones y funciones que se describen en el manual de configuración y ensamblamiento. Por medio de la creación de un perfil con un archivo y cinco pasos, un primer paso de calentamiento a una tasa de 1°C/min hasta alcanzar una temperatura de 120°C, una saturación térmica durante 3 horas a la temperatura de 120°C, un calentamiento a una tasa de 2°C/min hasta alcanzar una temperatura de 350°C, para luego mantener en un cuarto paso la temperatura durante 10 horas y finalmente como quinto paso finalizar el perfil apagando el sistema.

Este perfil se esquematiza según se muestra en la siguiente figura N°18

YES		Prof						
Paso 1	1	1	SEPE	120	1	30	0	
	FILE	SEEP	SEYP	TEMP	hour	min	SEC	
Paso 2	1	2	SoRH	3	0	0	no	
	FILE	SEEP	SEYP	hour	min	SEC	WJFP	
Paso 3	1	3	SEPE	350	3	0	0	
	FILE	SEEP	SEYP	TEMP	hour	min	SEC	
Paso 4	1	4	SoRH	10	0	0	YES	350
	FILE	SEEP	SEYP	hour	min	SEC	WJFP	WJPr
Paso 5	1	5	End	OFF				
	FILE	SEEP	SEYP	End				

Figura N° 18: Perfil de temperatura programado el controlador Watlow®.

Al realizar el tratamiento térmico el comportamiento del controlador fue adecuado, llevándose a cabo el perfil programado y la desviación de la temperatura entre la registrada por la termocupla de control y la de seguridad fue de $\pm 2^\circ\text{C}$.

- (b) **SISTEMA DE VISIÓN ARTIFICIAL**, Se creó un programa en el modulo de visión de Labview que permite adquirir imágenes de las presiones admitidas al momento de realizar la adsorción por medio de la captura de una imagen a través de un botón. Cuando se realiza la captura de imágenes por medio de visión artificial es imprescindible que el instrumento tenga una luminosidad constante. En el caso

particular del manómetro analógico de cual se capturaron los datos, puede decirse que era imposible tener una imagen con luminosidad constante, por lo que se debió añadir una estructura en forma de cilindro que proporcionó una imagen de iluminación constante, tras la instalación de un foco luminoso tipo LED.



Figura N° 19: Cilindro para el control de la luz en el sistema de visión artificial del manómetro analógico.

Una vez que la imagen es capturada se realiza el procesamiento de la misma, empleando el asistente de Vision®. Este programa consta de un panel frontal de la imagen en tiempo real y botón de captura que toma una foto, tal y como se puede observar en la figura N°20 a continuación.

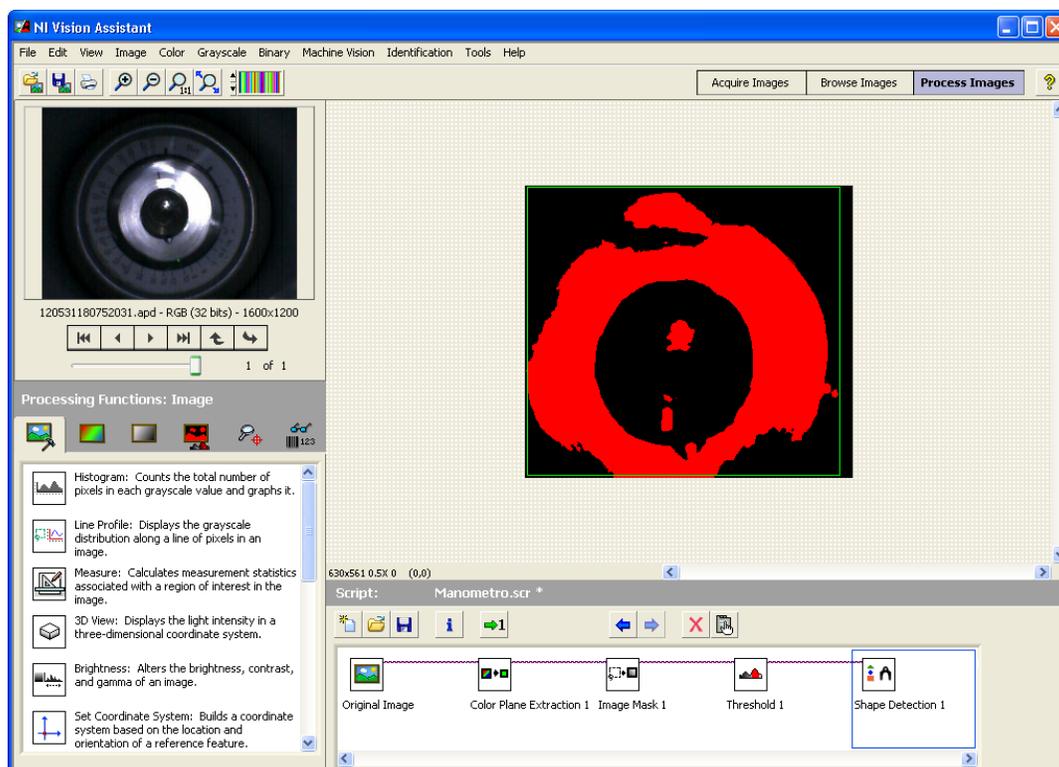


Figura N° 20: Panel frontal del sistema de lectura por visión artificial del manómetro

Las imágenes son sobrepuestas sobre una imagen escalada y de esta forma el valor de la presión de admisión y así este valor numérico es enviado al programa de adquisición y procesamiento de los datos para dar cabida al cálculo de la ordenada de la isoterma de adsorción y finalmente de la superficie específica.

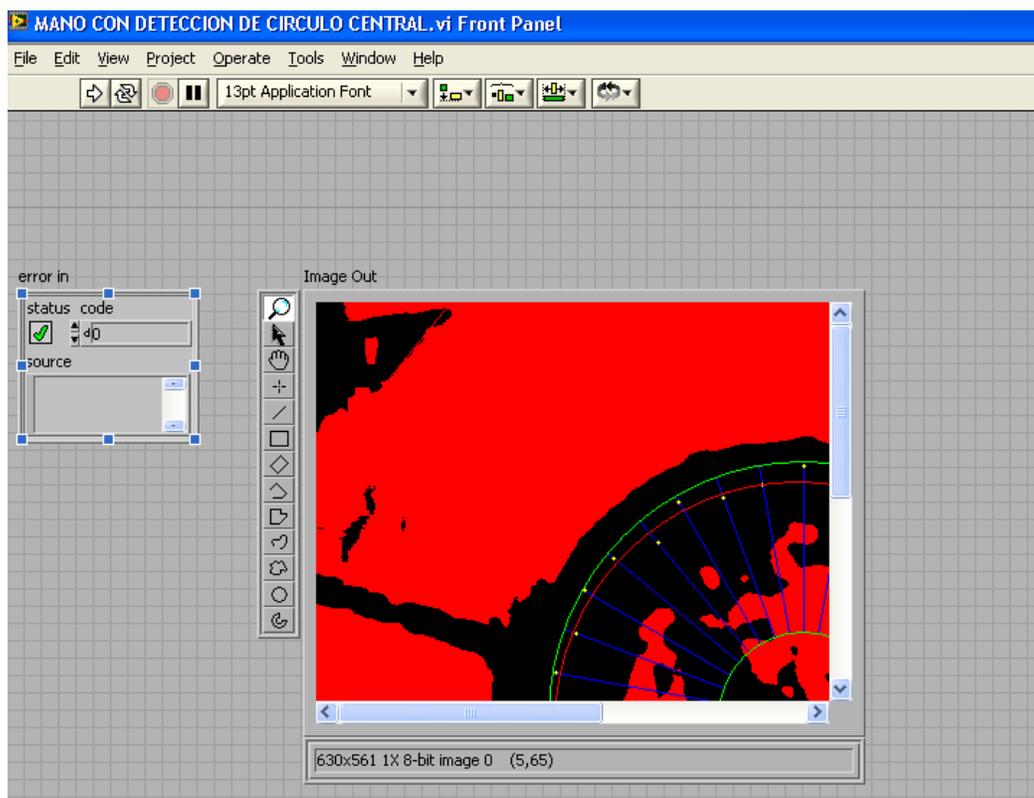


Figura N° 21: Interpretación de imagen

Al realizar las experiencias se concluye las siguientes ventajas y desventajas del sistema de lectura por visión artificial, por medio de la siguiente tabla:

Tabla N° 6: Ventajas y desventajas de la lectura por visión artificial.

<i>Ventajas</i>
Mayor precisión
Eliminación de los errores de apreciación humana de los usuarios
Concordancia con la automatización y digitalización del sistema de la microbalanza
<i>Desventajas</i>
Los sistemas de visión artificial son muy sensibles al movimiento del elemento visual, al surgir algún cambio de posición del elemento visual, la cámara web, el programa no es capaz de estimar el valor de la lectura para el instante, por la variación de parámetros.

4. PUESTA A PUNTO DE LA MICROBALANZA CAHN 1000

Cumpliendo con el objetivo de la puesta a punto de la microbalanza implementando el sistema de digitalización y automatización para la adquisición de los datos provenientes del sistema analógico de la microbalanza, como primera acción se taró la salida de microbalanza a 4mv que corresponden a 0mg, luego con esta información se calibró la microbalanza en un rango de [0- 100]mg ya que el estudio de la superficie específica de la Zeolita HY como muestra a estudiar, se encuentra alrededor de P/p_0 de 0.15 y equivaldría a $\frac{w-w_0}{w_0}$ de 0.80. A continuación se presentan los resultados correspondientes a

la curva de calibración por medio de la tabla N° 7 y el figura N° 22

Tabla N° 7: Construcción de la curva de calibración

<u>señal (mv)</u>	<u>Pesa (mg)</u>
4	0
178	15
313	25
354	30
638	50
714	55
853	65
920	70
985	75
1070	80
1140	85
1230	90
1320	100

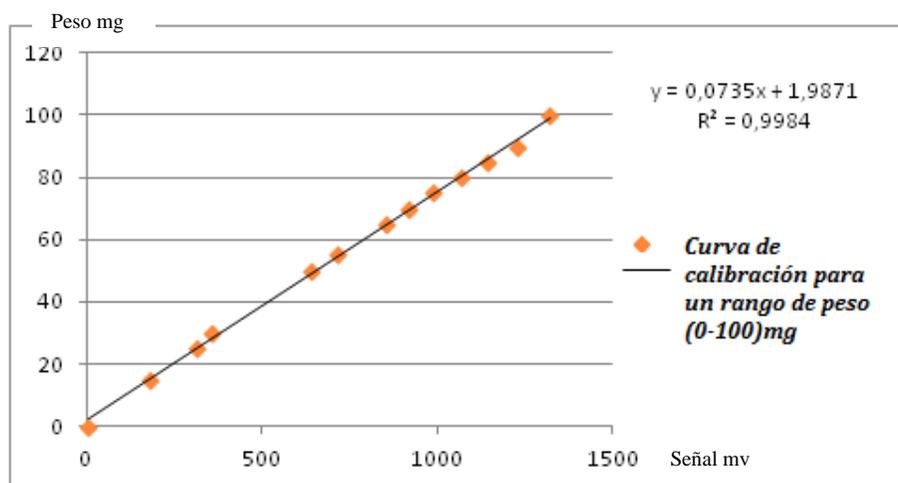


Figura N° 22: Curva de calibración para un rango de operación de (0-100) mg

Posteriormente se realizaron las adsorciones de la zeolita HY y el material referencial de Silica-Alumina como adsorbente y nitrógeno como gas adsorbato, siguiendo los pasos expuestos en la metodología, se colocó la muestra en la canasta muestra, se accedió al programa de adquisición y procesamiento de datos seguidamente se proporcionaron los parámetros iniciales como la presión de saturación del adsorbato (P_0), el valor de la pendiente e intercepto de la curva de calibración antes obtenida para dar inicio la corrida del programa y conocer el comportamiento de la presión de vacío y la masa de la muestra tras la aplicación del tratamiento térmico y de alto vacío y por medidas de seguridad, a su vez se registró el peso inicial de la Zeolita (W_0). Luego se inició el proceso de adsorción, cubriendo el bulbo B1 con nitrógeno líquido a -196°C por medio de un termo de nitrógeno líquido y realizando las distintas admisiones de nitrógeno gaseoso y registrando los datos de la masa de nitrógeno adsorbida a través del programa de digitalización y automatización y la presión admitida (P) por medio del programa de visión artificial para así luego del barrido de presiones de admisión considerando el rango el estudio de la adsorción en la monocapa. Repitiendo la experiencia dos veces con la muestra de Zeolita HY para evaluar la reproducibilidad de los datos y una vez para la muestra de Silica-Alumina se obtuvieron como isothermas de adsorción las mostradas en las figuras N° 23, 24 y 25 expuestas a continuación:

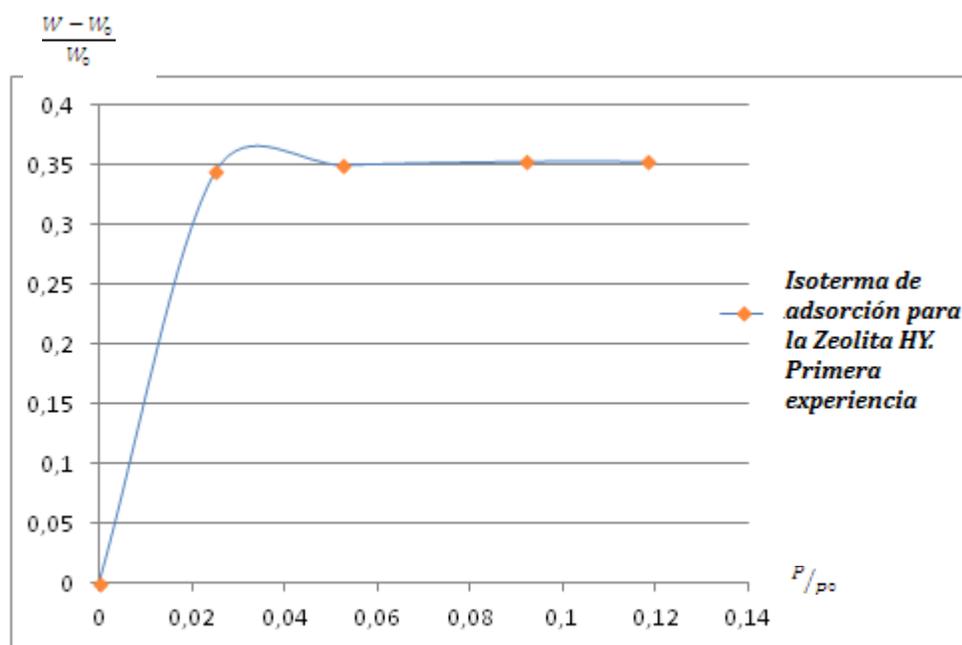


Figura N° 23: Isoterma de adsorción experimental de la Zeolita HY. Primera experiencia

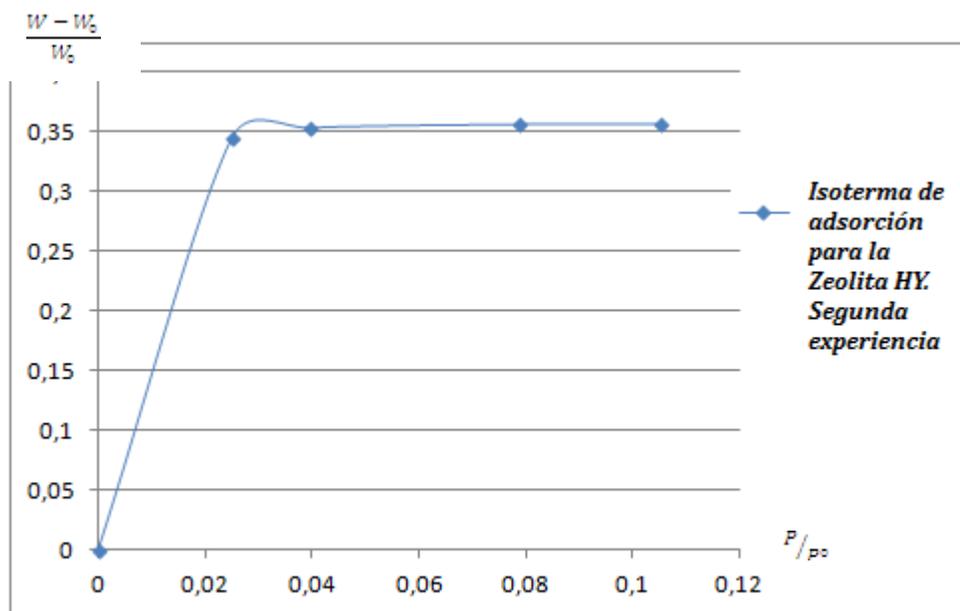


Figura N° 24: Isoterma de adsorción experimental de la Zeolita HY. Segunda experiencia

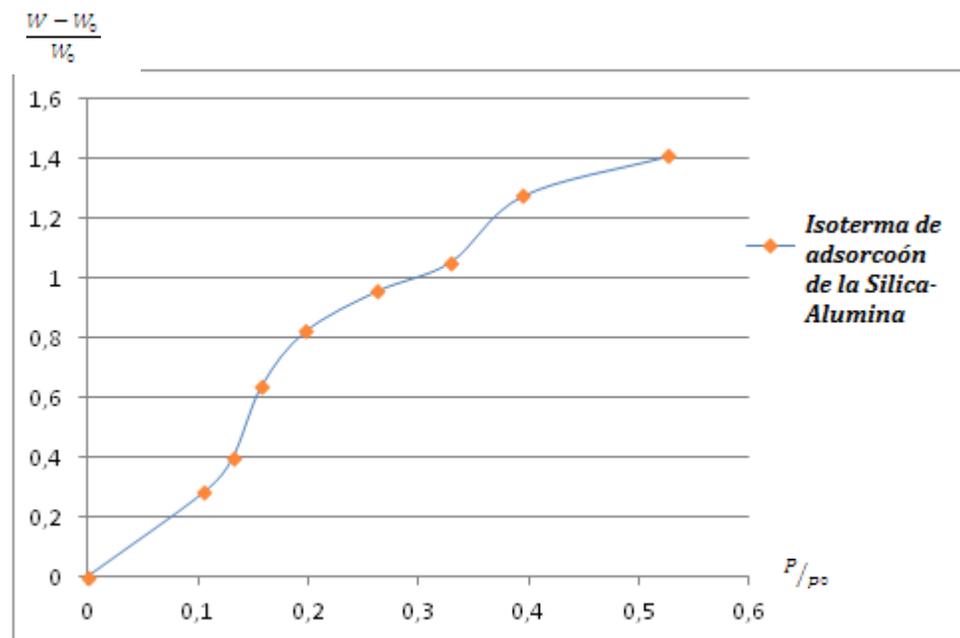


Figura N° 25: Isoterma de adsorción experimental de la muestra de Silica-Alúmina. Única experiencia

5. GENERACIÓN DE MANUALES DE USO

Como resultado de esta etapa de la metodología se generaron dos documentos sobre el sistema que conforma la microbalanza Cahn 1000: un manual de operación de la microbalanza Cahn 1000, considerando las operaciones involucradas con todos los

sistemas que conforma actualmente la microbalanza, un instructivo del código fuente del programa de adquisición de datos y un instructivo de la programación del controlador PID marca Watlow®. Estos resultados se presentan en la sección de anexos del presente Trabajo Especial de Grado.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En virtud de los resultados obtenidos de destacan en el presente capítulo las conclusiones y recomendaciones obtenidas al analizar los mismos.

CONCLUSIONES

- El diseño e implementación del sistema de digitalización y automatización para la adquisición y procesamiento de los datos provenientes de la salida analógica de la microbalanza, demostró su operatividad al cumplir con el algoritmo programado.
- El sistema de control de temperatura creado con un controlador PDI realizó el tratamiento térmico cumpliendo con el control estricto de las temperaturas en las distintas rampas de calentamiento.
- El diseño e implementación del sistema de lectura por visión artificial creado para la lectura de las presiones admitidas del gas adsorbato reportadas por medio del manómetro digital, se ajusta con el objetivo de convertir lo analógico en digital acorde a digitalización y automatización del sistema de la microbalanza.
- La curva de calibración tuvo un comportamiento lineal que evidencia la veracidad de los datos obtenidos.
- Se obtuvieron isotermas de adsorción consistente con las reportadas por García en el año 1989 para el caso de la muestra de Zeolita HY y la muestra de Silica-Alúmina con su referencia.
- Tras los resultados obtenidos se inició la digitalización y automatización del sistema de la microbalanza Cahn 1000 en concordancia con los avances tecnológicos de estos tiempos.
- Se obtuvo un manual de operación de todo el sistema de la microbalanza y la interacción del usuario con los programas de adquisición y procesamiento de los datos y de visión artificial de fácil comprensión.
- Se generó un instructivo del código fuente del programas para la adquisición de los datos provenientes de la salida analógica de la microbalanza.

- Se generó un instructivo para la programación del controlador PID marca Watlow®.

RECOMENDACIONES

- Realizar la curva de calibración con pesas estandarizadas que permitan obtener parámetros de calibración estándares.
- Realizar la adsorción de diferentes adsorbentes y adsorbatos.
- Usar como adsorbato Nitrógeno de alta pureza.
- Reemplazar la válvula solenoide por una válvula de aguja de forma tal que se pueda resguardar el manómetro de los cambios bruscos de presión.
- Implementar un sistema de protección eléctrico que garantice el funcionamiento sin riesgos eléctricos del sistema.
- Acondicionar el lugar donde está ubicada la microbalanza y a sus alrededores a fin de mitigar los riesgos.
- Generar mejoras en el manual de usuario creando un diagrama de flujo que represente los distintos escenarios que se pueden presentar al usar la microbalanza en función de los parámetros determinantes como tipo de sólido poroso, método para la determinación de la isoterma de adsorción, adsorbato a utilizar y rango de peso de la muestra a estudiar.
- Realizar las operaciones matemáticas respectivas para la determinación por el programa la superficie específica y la construcción de otras isotermas.
- Programar en el programa de digitalización y automatización para la adquisición y procesamiento de los datos provenientes de la salida analógica de la microbalanza, la construcción de la isoterma de BET.

BIBLIOGRAFIA

CANNON, R.E., The Gas Processing Industry, Origins and Evolution, Gas Processors Association, Tulsa, OK, 1993.

CHIHUAHUA, CHIH, (2012) “Programación básica en Labview” Centro Regional de Optimización y Desarrollo de Equipo Chihuahua

ENAGAS, Ente nacional de gas MENPET-Venezuela. Consultado el 15 de noviembre del 2011. Gas natural: <http://www.enagas.gob.ve/index.php>.

GARCÍA, L. “Caracterización Fisicoquímica de Zeolita Beta”. Trabajo de Ascenso a Profesor Asistente, Facultad de Ingeniería, UCV, Caracas, 1989.

GIANNETTO, G., et al. “Zeolitas. Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales”. Editorial Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV, 2ª Edición, Caracas, 2000.

GRIMAN M. y PAMELA A., (2009). Montaje y puesta a punto de una microbalanza Cahn 1000 para medición de superficie específica de sólidos microporosos. Tesis especial de grado, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

GREGG, S., et al. “Adsorption, Surface Area and Porosity”. Academic Press, New York, 2ª Edición, 1982.

HERNÁNDEZ, J. “Adsorción de gases en zeolitas”. Tesis de Maestría, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM, Iztapalapa, 1994.

IUPAC. "Recommendations for the Characterization of Porous Solids", Rouquerol, J., et al, Pure & Appl. Chem., Vol. 66, N°8. 1739-1758, 1994.

LLERENA, S. y PERERA. "Caracterización de Zeolitas Mediante la Adsorción Física de Moléculas de Diferente Diámetro Cinético". Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ingeniería, UCV, Caracas, 1991.

LLORENS, J., et al. "A Thermodynamic analysis of gas adsorption on microporous materials: Evaluation of energy heterogeneity". Journal of Colloid and Interface Science 331 (2009), 302-311.

MESONES, G. "Desarrollo de una microbalanza basada en un computador personal, a partir de la microbalanza Cahn modelo 1000. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ingeniería, UCV, Caracas, 1998.

MOLINA, F. Electrónica fácil. Consultado el día 12 de enero del 2012. <http://www.electronicafacil.net/tutoriales/El-rele.php>

PEREZ H. y MARTINEZ, "Ingeniería del gas natural. Características y comportamiento del hidrocarburos". Expoteco. 2009.

DEVOLD 2006, LYONS y PLISGA 2005" Gerencia Técnica de manejo de gas", EPMG, PDVSA GAS, 2008.

SUZUKI, M. "Adsorption Engineering". Kodansha Ltd, Tokyo, 1990.

W.R GRACE et al, "Adsorbente basado en silicio". Edft, 1992.

APÉNDICE
APÉNDICE A

A continuación se muestran los datos obtenidos tras las experiencias para la determinación de las isothermas de adsorción para cada muestra.

- Adsorción de nitrógeno en Zeolita HY. Primera experiencia

Tabla N° 8: Lectura de reportados por los programas de visión y adquisición de datos al realizar la adsorción de Nitrógeno sobre Zeolita HY. Primera Experiencia.

<i>P (torr)</i>	<i>Señal (mv)</i>
19	431
30	434
40	433
70	434
90	434

Tabla N° 9: Peso de la muestra para cada presión de admisión de Nitrógeno. Primera experiencia

<i>P/P0</i>	<i>Wa (mg N2/mg Z)</i>
0	0
0,025	0,344315166
0,05263158	0,350185084
0,09210526	0,353120043
0,11842105	0,353120043

- Adsorción de nitrógeno en Zeolita HY. Segunda experiencia

Tabla N° 10: Lectura de reportados por los programas de visión y adquisición de datos al realizar la adsorción de Nitrógeno sobre Zeolita HY. Segunda Experiencia

<i>P (torr)</i>	<i>Señal (mv)</i>
19	431
30	434
60	435
80	435

Tabla N° 11: Peso de la muestra para cada presión de admisión de Nitrógeno. Segunda experiencia

<i>P/P0</i>	<i>Wa (mg N2/mg Z)</i>
0	0
0,025	0,344315166
0,03947368	0,353120043
0,07894737	0,356055003
0,10526316	0,356055003

- Adsorción de nitrógeno en la muestra de Silica-Alúmina. Única experiencia

Tabla N° 12: Lectura de reportados por los programas de visión y adquisición de datos al realizar la adsorción de Nitrógeno sobre la muestra de Silica-Alúmina. Única Experiencia

<i>P (torr)</i>	<i>W (mg)</i>
80	53,8781
100	58,72565
120	68,8721
150	76,5161
200	82,2491
250	86,2916
300	95,6261
400	101,2121

Tabla N° 13: Peso de la muestra de Silica-Alúmina para cada presión de admisión de Nitrógeno. Única experiencia

<i>P/P0</i>	<i>W-W0/W0</i>
0	0
0,10526316	0,2828119
0,13157895	0,39822976
0,15789474	0,6398119
0,19736842	0,8218119
0,26315789	0,9583119
0,32894737	1,0545619
0,39473684	1,2768119
0,52631579	1,4098119

APÉNDICE B

En esta sección se muestran el manual de operación de la microbalanza considerando todo el sistema que la conforma, el programa desarrollado para la digitalización y automatización para la adquisición y procesamiento de datos proveniente de la salida analógica de la microbalanza a Cahn 1000, un instructivo del código fuente del programa de adquisición de datos y el instructivo de la programación del controlador Watlow® PID.