

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



UN MODELO DE IMPREGNACION DE  
CATALIZADORES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

P R E S E N T A

ALBERTO FLORENTINO AGUILERA ALVARADO

MEXICO, D.F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1987



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## RESUMEN

Uno de los métodos industriales más utilizados en la preparación de catalizadores, es el método de IMPREGNACION del soporte con soluciones conteniendo los precursores que integrarán la fase activa.

El método de preparación de catalizadores involucra básicamente tres pasos:

- 1) El contacto del soporte con la solución impregnante durante cierto lapso de tiempo.
- 2) Secado del soporte a fin de remover el líquido contenido y,
- 3) Activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento adecuado.

El proceso de impregnación puede ser dependiendo de las características de la reacción en que se utilizará el catalizador, total o parcial. En este último caso se obtienen perfiles radiales no uniformes de componente activo.

El presente trabajo presenta un modelo de difusión-adsorción multicomponente para simular la deposición en el tiempo de los componentes activos sobre el soporte.

Se presenta además, un modelo para analizar la influencia del proceso de secado sobre los perfiles de concentración obtenidos durante la etapa de impregnación del soporte.

El presente trabajo pues, es un paso en la dirección de eliminar el factor empírico en el proceso de preparar los catalizadores por impregnación.

## SUMMARY

*Impregnation of catalysts is one of the most important methods in industrial catalyst preparation. The method basically consists in the impregnation of an inert support with a solution containing the catalyst precursor.*

*The process of catalyst preparation involves three steps:*

- 1) Support immersion into an impregnating solution through certain period of time.*
- 2) Support drying in order to remove the remaining liquid, and*
- 3) Catalyst activation by calcination, reduction or any other suited treatment*

*Depending on the characteristics of the reaction for which the catalyst is to be utilized, the impregnation process may be total or partial, in which case the precursor concentration radial profiles will be purposely non-uniform.*

*The present work presents a multicomponent diffusion-adsorption model which simulates the way in which radial concentration of active species changes with time during impregnation process.*

*Also a drying model is presented in order to simulate the variations in active component concentrations profiles induced by the drying process.*

*It is then the intention of the present thesis to give a small step towards the elimination of the empirical factor in catalyst preparation.*

# I N D I C E

## CAPITULO 1

Introducción .....	5
--------------------	---

## CAPITULO 2

Conceptos generales del método de impregnación .....	12
Estudios experimentales del método de impregnación ..	16
Análisis del paso de secado .....	26
Estudios experimentales de la etapa de secado .....	29

## CAPITULO 3

Modelo Matemático del Paso de Impregnación .....	35
Solución al Modelo .....	47
Secado de un Tubo Capilar .....	56
Redistribución Catalítica Durante el Secado .....	66

## CAPITULO 4

### RESULTADOS

Impregnación con un Componente .....	70
Impregnación con dos Componentes .....	76
Descripción de la impregnación con dos Componentes ..	77
Interpretación física de la impregnación simultánea .	77
Análisis para la Constante de Equilibrio y para el Coeficiente Efectivo de Difusión .....	82
Análisis para la Concentración de Sitios Activos y Concentración Inicial de la Solución Impregnante ....	84
Coeficiente de transporte externo de masa .....	85
Análisis para Diferentes Modelos y Tipos de Sitios Activos .....	90
Efecto del Paso de Secado	
Un Componente .....	92
Dos Componentes .....	95
Comparación con Dos Casos Reales .....	97
Secado de un caso real .....	100

## **CAPITULO 5**

### **CONCLUSIONES**

<b>Utilidad de los Modelos Matemáticos y su solución en</b>	
<b>Computadoras .....</b>	<b>103</b>
<b>Conclusiones de la Simulación .....</b>	<b>105</b>
<b>Para Dos Componentes .....</b>	<b>107</b>
<b>Secado .....</b>	<b>108</b>
<b>Aplicación del Modelo a Situaciones Reales .....</b>	<b>109</b>
<b>Gráficas .....</b>	<b>110</b>

<b>NOTACION .....</b>	<b>125</b>
-----------------------	------------

<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....</b>	<b>128</b>
---	------------

### **APENDICES**

<b>APENDICE A : El Método de las Diferencias Finitas ...</b>	<b>134</b>
<b>APENDICE B : Método de Diferencias Finitas Aplicado</b>	
<b>al Problema de la Impregnación .....</b>	<b>142</b>
<b>APENDICE C : Características y Posibilidades del</b>	
<b>Programa de Computadora .....</b>	<b>151</b>

**C A P I T U L O 1**

## INTRODUCCION

Los catalizadores soportados heterogéneos de uso común actualmente consisten de "cristalitos" metálicos muy pequeños de uno o varios compuestos catalíticamente activos, dispersos en un soporte poroso de área superficial grande. La ventaja de estos catalizadores metálicos soportados, consiste en su alto cociente superficie a volumen y su excelente estabilidad térmica proporcionada por la dispersión.

Como método frecuente de preparación de este tipo de catalizadores se utiliza la impregnación del soporte poroso con un líquido o solución acuosa, en la cual, el o los ingredientes catalíticos están disueltos. Si la superficie del soporte es hidrofóbica o se hidroliza, es conveniente el uso de una solución no acuosa. En su forma más simple, la preparación de catalizadores, usando este método involucra tres pasos:

- (1) el contacto del soporte con la solución impregnante durante cierto lapso de tiempo.
- (2) secado del soporte a fin de remover el líquido contenido y
- (3) activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento apropiado.

El proceso de impregnación puede ser, total o parcial, y en este último caso a menudo sólo se obtienen perfiles no uniformes de concentración radial.

La conveniencia o inconveniencia de estos perfiles de concentración de la fase activa en el catalizador dependerán del servicio que proporcione el mismo [15]. Es de considerable interés industrial y académico, predecir el control de esos perfiles de impregnación. Para una reacción limitada por la transferencia de masa, sería deseable tener un compuesto catalítico depositado tan cerca como

sea posible de la superficie externa de la pastilla catalítica, mientras que un perfil depositado uniformemente se desearía cuando la reacción fuese limitada por la cinética. Si el catalizador se envenena por una impureza, la cual se adsorbe fuertemente en la boca del poro, sería benéfico producir una impregnación sub-superficial, en la cual, una banda libre de catalizador se logra en la parte externa del soporte. Dicha banda puede retener al veneno manteniéndolo separado del catalizador activo, extendiendo así la vida del catalizador.

La impregnación sub-superficial, puede ser benéfica también cuando existen pérdidas por atrición en el espacio de operación del reactor. Tal atrición puede llevar no sólo a costos totales más altos debido a pérdidas en el rendimiento y/o a la pérdida de materiales catalíticos costosos, sino también a reacciones no deseables corriente abajo del reactor donde se acumulan los finos del catalizador o a problemas ambientales, si dichos finos catalíticos escapan a la atmósfera.

Las sustancias más comúnmente usadas como soporte catalíticos son el carbón activado, óxidos inorgánicos tales como la alúmina y la sílice. La impregnación puede clasificarse como seca o húmeda, de acuerdo al estado previo del soporte. En la impregnación seca, la solución es succionada al interior del soporte poroso por acción capilar y en algunos casos además por transporte difusional del soluto. En la impregnación húmeda, el volumen hueco del soporte se llena con agua u otro solvente antes de la impregnación y el soluto se transfiere al interior del soporte sólo por mecanismos difusionales. A medida que el soluto se mueve en el espacio de poros, puede adsorberse en la superficie del poro originando así la distribución del soluto inmovilizado. Además del precursor catalítico otros solutos pueden añadirse a la solución impregnante para competir por sitios de adsorción en la superficie del soporte y controlar así la distribución del precursor catalítico. El soluto adicional puede ser también el precursor de otro componente catalítico activo. Cuando varios solutos se usan en la solución impregnante, el método es llamado co-impregnación o impregnación simultánea. Si la impregnación multicomponente se lleva a cabo en

etapas, se llama impregnación sucesiva o secuencial. Se puede usar también impregnación secuencial con un solo componente, esto se hace para aumentar la carga catalítica o su uniformidad.

El secado del catalizador impregnado se realiza usualmente a temperaturas entre 50 Y 230 °C y durante este período de secado, la solución retenida por el soporte poroso puede emigrar por flujo capilar y difusión y el soluto puede redistribuirse por desorción y readsorción. También a medida que el solvente se evapora ocurre precipitación del soluto cuando la solución se sobresatura. De ambas maneras el paso de secado contribuye a la distribución del catalizador dentro del soporte.

En la etapa final de la preparación del catalizador, el precursor catalítico se convierte en su forma activa, normalmente por calcinación a temperaturas arriba de los 200 °C. Si para esta activación se requiere reducción, ésta se puede llevar a cabo al realizar la calcinación en una atmósfera reductora comúnmente con hidrógeno. Algunas veces se requiere de un tratamiento especial tal como la sulfatación y en general, las especies impregnantes pueden sufrir un buen número de cambios complejos, todos los cuales pueden afectar la actividad del catalizador dentro del soporte.

En este trabajo se hace énfasis en el diseño de catalizadores preparados por el método de impregnación, sin embargo es de importancia mencionar que existen problemas entre el diseño y la preparación de dichos catalizadores. El diseño de los perfiles de impregnación se pretende que optimice en mucho los casos de la actividad catalítica en reacciones principales o laterales y minimice la desactivación. Es por esto que es conveniente llamar "perfiles de actividad" cuando el catalizador se emplea en ingeniería de reacciones químicas. Por otro lado en la preparación y caracterización de catalizadores los perfiles de concentración intraparticulares del compuesto activo catalíticamente son a menudo controlados y/o medidos. La correspondencia entre estos perfiles de concentración y actividad es en pocas ocasiones directa, debido a la naturaleza compleja de la catálisis heterogénea. Al menos se debe conocer el área superficial local del material activo que, en el

más simple de los casos, debería estar próxima a la actividad local, o se desearía conocer la distribución de tamaño de partícula metálica local, cuando la reacción es de sensibilidad estructural. En general, la actividad catalítica local puede considerarse proporcional a la densidad local de sitios activos, si se supone que la frecuencia de acción del catalizador en esos sitios es constante. Esto puede no suceder de sitio a sitio debido, por ejemplo, a diferencias en la interacción catalizador-soporte, esto crea una dificultad de correspondencia, aunque es ciertamente difícil, determinar la concentración local de sitios activos como una función del radio de la pastilla. Esta diferencia entre los perfiles de actividad y concentración se encuentra también cuando se intenta comparar experimentalmente las características de la reacción a diferentes perfiles de impregnación.

Nos interesa por ahora la cuestión de perfiles de impregnación cuyo término tendrá el significado de perfiles de concentración del material catalíticamente activo dentro de la partícula.

El presente trabajo se concentrará en la influencia de las condiciones del primer paso de impregnación en los perfiles de concentración superficiales de las especies catalíticamente activas dentro de un soporte de geometría esférica. Se hará un análisis sistemático empleando los principios de fenómenos de transporte para modelar el proceso involucrado, llevando también a cabo un análisis de parámetros que considera características de diversos mecanismos y diferentes sistemas de impregnación. El estudio incluirá la impregnación de un soporte húmedo con una solución que contiene uno o dos componentes. Se discutirá la distribución resultante de una adsorción muy rápida incluyendo el efecto de difusión, por lo que le llamaremos modelo de **DIFUSION-ADSORCION**. El propósito es contribuir al entendimiento de la base científica del "arte" en la preparación de catalizadores lo que puede llevar a un mejor diseño de catalizadores soportados.

**C A P I T U L O 2**

## CONCEPTOS GENERALES DEL METODO DE IMPREGNACION.

El trabajo que se está llevando a cabo para el desarrollo y mejoramiento de los catalizadores, es intenso, sobre todo en los países industrializados y a gran escala. Esto explica el papel tan importante que juegan los catalizadores en la consecución de reacciones químicas industriales y la influencia que la calidad de los catalizadores tienen en las características de operación básicas en plantas industriales.

Lo anterior ha generado una basta experiencia, a la cual se recurre comúnmente para entender esta influencia. En nuestro caso es de vital importancia entender los conceptos tanto generales, como particulares en la preparación de los catalizadores, y de los que se hace una mención somera, buscando aquellos aspectos de mayor relevancia para este trabajo.

Los fundamentos generales de la preparación de catalizadores han sido revisados por algunos excelentes libros y artículos (por ejemplo Ciapetta y Plank [1]; Innes [2]; Ciapetta et al. [3]; Andrew [4]; Anderson [5]; Moss [6]; Berrebi y Bernusset [7] y Andrew [8]). El paso de activación y su influencia en la dispersión y estado activo de los "cristalitos" catalíticos han sido discutidos desde el punto de vista de la química del estado sólido por Dellmon y Houllia [9] y Neimark et al. [10].

Es conveniente establecer una idea de los diferentes tipos de distribución catalítica dentro del soporte, lo cual se observa en la Fig. 1, para las composiciones químicas idénticas y carga total, dependiendo el servicio del catalizador soportado, críticamente de la distribución de sus ingredientes activos. En ésta Fig. 1, la fila superior muestra las secciones transversales de extrudados cilíndricos o esféricos. La región achurada presenta la porción del soporte sobre la cual se ha depositado la sustancia activa, el tipo A es un catalizador uniforme; el tipo B, llamado también catalizador "cascara de huevo",

en el cual los ingredientes activos se encuentran en una capa exterior del soporte; el tipo C llamado catalizador "clara de huevo", con el ingrediente activo incorporado dentro del soporte como una capa sub-superficial, y el tipo D, catalizador "yema de huevo", en el cual los ingredientes activos se encuentran depositados en el núcleo del soporte. Los perfiles de concentración correspondiente del componente activo con respecto al radio del soporte se muestra bajo la configuración de sección transversal de catalizador. Se pueden definir claramente como los tipos (1)-(4), formas difusas como los tipos (5)-(8) o tipos degenerados como (9)-(11). La mayoría de estos perfiles de concentración se han conseguido experimentalmente y han sido reportados por Shyr y Ernest [11].

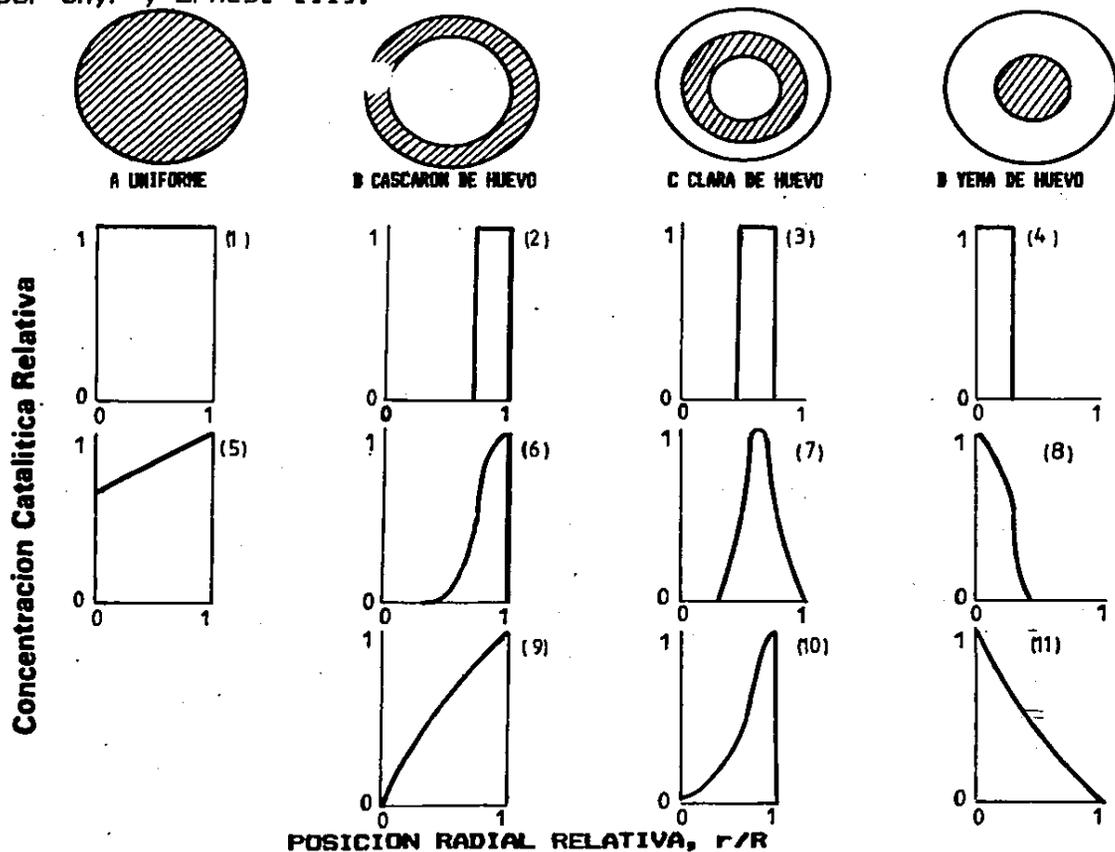


Fig. 1 Tipos diferentes de distribuciones catalíticas dentro del soporte

La mayoría de las primeras investigaciones sobre el funcionamiento de los catalizadores heterogéneos, consideraba uniformidad en la distribución catalítica, siendo Kasaoka y Sokata [12], los iniciadores del estudio de catalizadores no uniformes, al derivar fórmulas y una carta universal para el factor de efectividad de una reacción de primer orden irreversible sobre un catalizador plano isotérmico. La difusividad y constante de velocidad de reacción varia linealmente o hiperbólicamente con la posición en el catalizador, este trabajo fue extendido a catalizadores de geometría diferentes por Smith [13] con una distribución arbitraria del componente activo. El factor de efectividad para una pastilla plana isotérmica con una distribución del tipo "yema de huevo" en la que la concentración del ingrediente activo disminuía hacia la superficie de la pastilla y la cinética era de primer orden irreversible, fue reportado por Villandsen [14]. Carber y Minhas [15] exploraron los méritos de un catalizador del tipo "cascarón de huevo" de Pt para oxidación de  $SO_2$ , en un reactor adiabático de lecho fijo con pastillas esféricas, examinaron diferentes distribuciones de actividad intraparticular de los tipos representados en la Fig. 2.

Los tres perfiles tienen la misma actividad en promedio en el volumen considerado, sus resultados simulados se resumen en la Tabla 1. Muestran claramente el beneficio de la distribución tipo "cascarón de huevo" (perfiles b y c en la Fig. 2), sobre la distribución uniforme (perfil a). Debido al mejoramiento del factor de efectividad, la longitud del reactor necesaria para obtener 81 % de conversión, disminuyó a la mitad para el caso del perfil c, comparado con el a. Mejoras similares en factores de efectividad y por lo tanto en rendimiento, han sido reportadas por Hervath y Engasser [16], empleando el catalizador del tipo b en sus cálculos numéricos basados en la cinética de reacciones de Michelis-Menten sobre enzimas inmovilizadas. Para la deshidrogenación de n-dodecano a dodecano lineal, Roth y Reichard [17], encontraron que un catalizador de  $Pt/Al_2O_3$  uniforme tenía una actividad superior a la de "cascarón de huevo". Para dos reacciones consecutivas de primer orden irreversibles isotérmicas, donde el intermediario es el producto deseado, el orden

(decreciente) de efectividad y selectividad para varias distribuciones es: "cascarón de huevo", degenerada, uniforme, "yema de huevo" degenerada. A estas conclusiones para reacciones exotérmicas en pastilla no isotérmicas llegaron Juang y Weng [18].

TABLA 1

Comparación del funcionamiento de los tres perfiles de actividad mostrados en la Fig. 1 para la oxidación adiabática del SO<sub>2</sub> [15]

Perfil de actividad (ver Fig. 2)	Conversión (%)	Longitud de casa reactor (ft)	# Entrada	# Salida
a	81	2	0.28	0.04
b	81	1.55	0.52	0.24
c	81	1.65	0.96	0.04

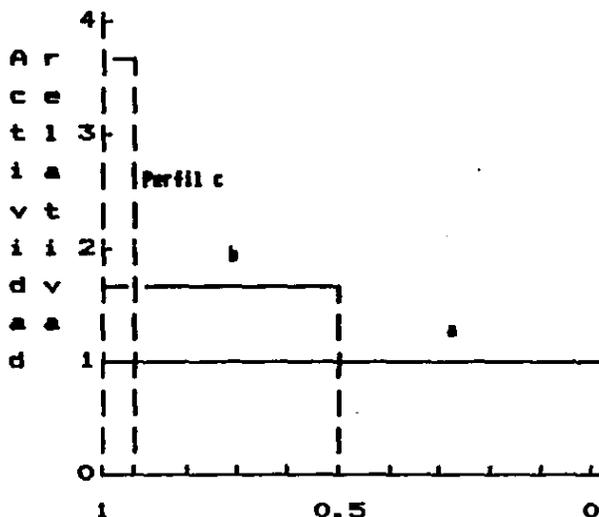


Fig. 2 Perfiles de actividad en pastillas esféricas comparadas por Minhas y Carberry [15] en la simulación adiabática del SO<sub>2</sub>

Para una reacción bimolecular del tipo Langmuir-Hinshelwood isotérmica con un reactivo en exceso, Varma et al. [19-20] probaron que el tipo óptimo de distribución catalítica es el de "clara de huevo", pudieron relacionar el lugar preciso en el cual debería estar el catalizador con la cinética y los parámetros de transporte. En relación al control de emisión automotriz, Wei y Becker [21-22], reportaron que un catalizador "yema de huevo", tenía la mejor actividad para la oxidación de CO sobre Pt a bajos valores del modulo de Thiele bajo condiciones isotérmicas, especialmente a baja temperatura, estudiando los tipos de distribución dados en la Fig. 3, cuyo mejor funcionamiento entre esos cuatro perfiles, corresponde a la elevación temprana del valor del factor de efectividad al aumentar el valor del modulo de Thiele, Fig. 4. El hecho de que la temperatura para alcanzar una conversión casi completa es la más alta para el perfil g, refleja los valores más bajos del coeficiente de actividad para los perfiles a valores más altos del modulo de Thiele entre este conjunto particular de perfiles.

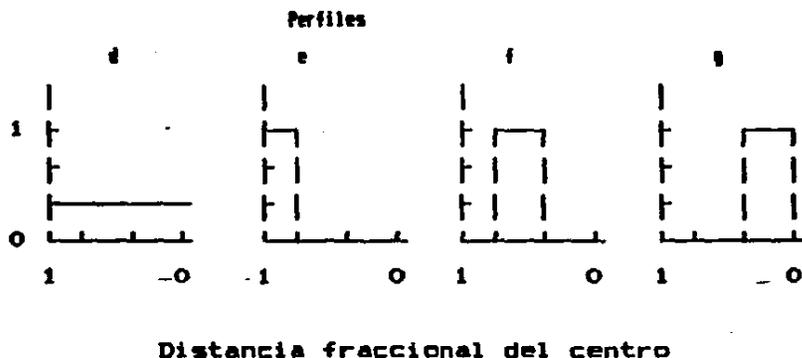


Fig. 3 Perfiles de actividad de una tableta catalítica empleada Becker y Wei [21] para la simulación isotérmica de la oxidación del CO.

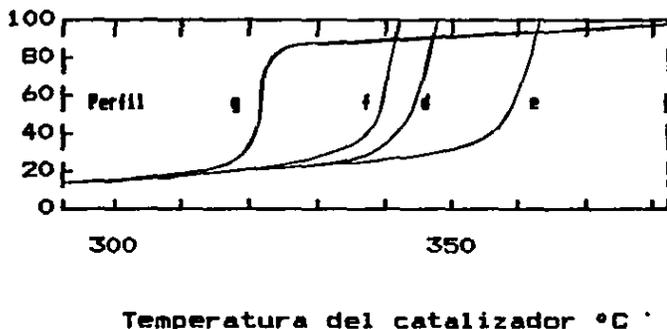


Fig. 4 Oxidación de CO en un reactor monolítico sobre catalizadores de Pt con los perfiles de actividad mostrados en la Fig. 3

Con una distribución tipo "clara de huevo" y un convertidor gaseoso del mofle de un auto, se encontró que el Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> era el mejor catalizador, tanto en actividad como en estabilidad (Michalko [23]). Para catalizadores de Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Summers y Hegedus [24], descubrieron que una distribución óptima es un cascarón externo de Pt y uno interno de Pd.

Se presenta por lo tanto obvio que un catalizador tipo "cascarón de huevo" tiene los valores de efectividad más altos para ordenes de reacción positivos. Sin embargo la máxima dispersión y resistencia al sinterizado ocurre normalmente a una concentración superficial mínima para una carga dada de material activo, (Shotten y Monfoort [25], Benesi et al. [26]). Como resultado, un catalizador uniforme puede tener una mejor actividad y estabilidad que uno del tipo "cascarón de huevo" - de la misma carga catalítica, si las restricciones al transporte de masa no son serias. Por otro lado si la reacción es de la llamadas de orden negativo, un catalizador del tipo "yema de huevo" es la mejor elección, ya que las restricciones difusionales, incrementan la velocidad de reacción. los catalizadores tipo "Clara de huevo" y "yema de huevo" son benéficos cuando como ya se mencionó, ocurre severa atrición.

La distribución catalítica óptima para durabilidad con respecto al envenenamiento, ha sido estudiada por Delancey [27], Yazdi y Peterson [28], Corbett y Luss [29], Becker y Wei [30], Hegedus y Summers [31].

ESTUDIOS EXPERIMENTALES  
DEL  
METODO DE IMPREGNACION

Existe mucho empirismo y arte en la preparación de catalizadores soportados de cierta actividad, además de estar sujetos a derechos de patentes. Esto se debe al gran número de factores físico-químicos involucrados, algunos aun no bien entendidos y desde luego a la dificultad de controlarlo. Se han efectuado recientemente, investigaciones experimentales de la impregnación de uno o dos componentes, una recopilación de los cuales se puede observar en las tablas 2 y 3 respectivamente.

un aspecto de importancia, es establecer cuantitativamente los perfiles dentro de las pastillas, lo cual se ha logrado de diversas maneras y esta reportado tal como en el trabajo con sonda electrónica de microanálisis [17,18,32-34,40,41,43,44,46,48], por microscopía electrónica de barrido [45], por autoradiografía [39,49] o técnicas de transmisión de luz [47] y por métodos de tinción [23,24,37,38,45], todas las cuales pueden utilizarse para este fin, exceptuando los métodos de tinción.

Para impregnaciones de un sólo componente, es importante señalar aquellos factores mas sobresalientes y los resultados logrados, así por ejemplo: la fuerza de adsorción determina la uniformidad en la distribución del precursor (Maatman y Prater [37], Chen y Anderson [41], Summers y Ausen [46] y Van den Berg y Rijnten [34]). Se logra por ejemplo el tipo cascarón de huevo con una adsorción fuerte; la concentración de la solución impregnante determina tan sólo la profundidad o grosor de este cascarón, así como la magnitud adsorbida

(Maatman y Prater [37]). Una débil adsorción produce catalizadores uniformes o casca de huevo degenerados. La fuerza de adsorción es proporcional a la adsorción de equilibrio y puede medirse por la magnitud en la constante de adsorción de equilibrio. Summers y Ausen [46], observaron la importancia de la acción conjunta de la velocidad de adsorción y difusión del componente activo en impregnaciones en base húmeda, empleando el concepto del modulo de Thiele para interpretar los resultados de la distribución del catalizador. A un modulo de Thiele alto, le corresponde una reacción superficial rápida entre el precursor impregnante y el soporte y/o baja difusión del mismo en la fase líquida, produciéndose por lo tanto un catalizador del tipo casca de huevo con un borde delgado bien definido. Por otra parte, un modulo de Thiele bajo lleva un casca de mayor grosor y mas disperso o aún con una distribución uniforme. El efecto del área superficial específica del soporte puede explicarse por el mismo concepto, ya que este parámetro está contenido en el modulo de Thiele como un factor de conversión constante de velocidad intrínseca de la reacción superficial a la constante de velocidad por unidad de volumen del soporte. Un área superficial específica más pequeña produce un modulo de Thiele mas pequeño y por tanto una distribución de catalizador más uniforme. Tal efecto fue observado por Harriot [39]. Este mismo autor reportó que para una adsorción fuerte, la cual normalmente produce perfiles del tipo casca de huevo bien definidos al término de la penetración del líquido en una impregnación en seco, al ampliarse el tiempo de contacto con la solución externa impregnante permite al soluto difundirse en el soporte y expandir el casca de huevo. Se puede conseguir realmente una distribución uniforme si la impregnación toma el tiempo suficiente, desde luego, observan Maatman y Prater [37] que esto es posible, solamente si existe una cantidad adecuada disponible del soluto. Cuando la solución impregnante es de baja concentración ó su volumen no excede suficientemente el volumen total de poros del soporte, puede no haber efecto significativo en la distribución del catalizador si se extiende el periodo de impregnación. Esto tambien es aplicable a la impregnación en húmedo. Cuando la impregnación, ya sea húmeda o seca, a tiempos cortos de contacto produce una distribución uniforme o del tipo casca de huevo degenerada, al aumentar el tiempo de impregnación, aumenta la

concentración del compuesto adsorbido produciendo una distribución más uniforme (Cervello et. al. [18],[43],[45]).

El efecto del estado del soporte, seco o húmedo, antes de la impregnación, es intrascendente a la duración de la impregnación. Summers y Ausen [46], reportaron que obtuvieron un catalizador del tipo casca de huevo por impregnación húmeda ligeramente más delgado que el obtenido por impregnación en seco. Sin embargo, la diferencia no fue significativa ya que la duración de la impregnación fue de 1 hr.. En el caso de adsorción débil en la que la impregnación en seco produce un catalizador aproximadamente uniforme, la impregnación húmeda en un tiempo corto produce una distribución del tipo casca de huevo degenerado mas bien rala a concentraciones bajas, tal como lo observado por Mello et. al. [45]. Si la impregnación continúa, la distribución del catalizador se uniformiza y la concentración aumenta. Por tanto, la diferencia entre impregnación húmeda y seca disminuye con el tiempo de impregnación, sin importar la fuerza de adsorción.

El precursor catalítico depositado sobre la superficie de la pastilla se logra en dos partes o etapas: la primera es la adsorción durante la penetración del líquido y su difusión, y la segunda es la precipitación del soluto no adsorbido, esto durante el proceso de secado. La concentración debida al primer paso, depende de la concentración de la solución impregnante y de la fuerza de adsorción, pero no puede exceder el valor que corresponde a una monocapa adsorbida. Una vez obtenida una superficie saturada, cualquier aumento de carga del catalizador final conseguida con una solución impregnante más concentrada o permitiendo un mayor tiempo de impregnación se debe a la precipitación del soluto no adsorbido. Fenelov et. al. [35] clasificaron a los catalizadores de acuerdo al cociente del soluto adsorbido a aquel no adsorbido. Llamaron catálisis adsortiva si este cociente era mucho mayor de uno. Pero este cociente era irrelevante a la fuerza de adsorción ya que concentraciones altas de un impregnante adsorbido fuertemente producen un cociente menor de uno.

T A B L A 2

Estudios Experimentales de la impregnación con un componente

Investigador	Catalizador	Precursor Catalítico	Tipo de Distribución catalítica	Geometría y Estructura del Soporte	Características de Adsorción	Impregnación Seca o Húmeda	Tiempo de Impregnación	Variables Estudiadas
Raatsen y Prater [37]	Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Pt/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , c°=1.2E-2	cascarón de huevo	Cúbico D=3 mm. X-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sg=110 V <sub>g</sub> =0.325 α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sg=50	X-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , h=1E4 S=9.79E-7	Seco (IS)	15 min.	Fuerza de adsorción concentr. solución impregnante. Tiempo impregnación. Redistribución de cuando termina la impregnación y comienza el secado. Exclusión del impregnante.
Harriot [39]	Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub> , c°=0.17-1	cascarón de huevo*Uniforme	Esfera, D=4*8 mm., Sg=324. V <sub>g</sub> =0.3		Seco (IS)		Concentración solución impregnante. Tiempo impregnación. Área superficial específica del soporte. Vel. de secado.
Roth y Reichard [17]	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	cascarón de huevo para H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , uniforme para (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cilindro 1/8 in, Sg=74 V <sub>g</sub> =0.3		Seco (PV)	1-30 h	Precursor catalítico.
Chen y Anderson [41, 44]	Cr/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cu/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub> , Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , etc., c°=0.4-5; Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> etc., c°=0.3-1.6	cascarón de huevo*uniforme.	Esteras, D=5.5 mm., Sg=125. V <sub>g</sub> =0.449		Seco (HPV, PV y IS)	5-10 min para HPV, 9 h para IS	Volumen de solución impregnante. Concentración de la solución impregnante. Fuerza de adsorción. Impregnación sucesiva.
Cervello Hermana Jimenez y de la Banda [43, 45]	Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> c°=0.004	casi uniforme con ligera disimulación hacia el centro	Cilindros 3 mm X 5 mm. Sg=290 V <sub>g</sub> =0.36		Seca (IS) y húmeda	0.25-20h	Concentración de solución impregnante. Tiempo de impregnación. Estado previo del soporte. Impregnación sucesiva. Precipitación dentro de poros.
Summers y Ausen [42]	Pd, Rh, Ru Pt, o Ir/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Varios ácidos y complejos de los metales, c°=4.56E-3	cascarón de huevo*uniforme.	Esteras, Sg=75		Seco (IS) húmeda	1 h	Fuerza de adsorción. Estado previo del soporte, tiempo de impregnación.
Van den Berg y Rijken [34]	Zn/C activado	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Uniforme (?)	Extrudados 3 mm. Sg=1343 V <sub>g</sub> =1.12	Intermedia	Húmeda	3 h	Fuerza de adsorción. Velocidad de secado
	Cu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuCl <sub>2</sub> , c°=2.33	Uniforme pero se vuelve cascarón de huevo después de un rápido secado.	Polvo, Sg=122 V <sub>g</sub> =0.39	Débil	Seca	1 h	Fuerza de adsorción. Velocidad de secado
	Pt/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , c°=1.58E-2 (K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> )	Cascarón de huevo (uniforme)	Extrudados, 1.5 mm., Sg=180 V <sub>g</sub> =0.59	Fuerte (débil)	Húmeda	3 h	Fuerza de adsorción. Velocidad de secado
Chen, Gillies y Anderson [44]	Cr/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cu/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	El cascarón de Cr se ensanchó muy poco, un cascarón difuso de Cu se ensanchó más.	Esteras 9=5.5 mm., Sg=367. V <sub>g</sub> =0.459		Seca (0.8PV)	5-7 min	Efecto de un secado muy lento (Condiciones ambientales).

Investigador	Catalizador	Precursor Catalítico	Tipo de Distribución catalítica	Geometría y Estructura del Soporte	Características de Adsorción	Impregnación Seca o Húmeda	Tiempo de Impregnación	Variables Estudiadas
Melo, Cervello y Hermana [45]	Ni/X-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ba/X-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.24-1.07 Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.11-0.31	cascañón de huevo uniforme	Cilindros 0.44 X 0.44 cm. S <sub>g</sub> =110 V <sub>g</sub> =0.45 B=1.38	k=16.6, S=1.62E-6 k=6.8, S=1.23E-6	Seca y húmeda	5-60 min.	Tiempo de impregnación, concentración de solución impregnante, estado previo del soporte, efecto del secado.
Koniyama Merril y Haasberger [46]	Ni/X-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.00936-0.0585	cascañón de huevo degenerado asfórico. El secado causó aumento de la concentración en la superficie externa, lo que se puede suprimir por un secado rápido.	Esfera D=4 mm. S <sub>g</sub> =132 V <sub>g</sub> =1.87 B=0.51	k=326, S=15.33 k=5.22E-7	Seca	60 min.	Concentración de la solución impregnante, velocidad de secado.

IS= El volumen de la solución impregnante estaba en exceso al volumen de poro de soporte. IPV=El volumen de la solución impregnante era igual a la mitad del volumen de poros del soporte. PV= El volumen de la solución impregnante era igual al volumen de poro del soporte. [c<sup>0</sup>]=mol/L, [G<sub>g</sub>]=g/g, [V<sub>g</sub>]=cm<sup>3</sup>/g, [S]=g/cm<sup>3</sup>, [k]=L/mol, [k']=cm<sup>3</sup>/mol-s, [SI]=mol/s.

TABLA 3

Estudios Experimentales de la impregnación con dos componentes

Investigador	Catalizador	Precursor Catalítico y Características de adsorción	Co-impregnante concentración y Características de adsorción.	Tipo de Distribución Catalítica	Geometría y Estructura del Soporte.	Impreg-nación Seca o Húmeda	Tiempo de Im-pregna-ción	Variables Estudiadas
Maatman [30]	Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , c <sup>o</sup> =0.01	Ácidos inorgánicos y sales.	Uniforme	Cilindros 1/8"X1/8"	Seca	1.5-40 h	c <sub>2</sub> /c <sub>1</sub> vs carga de catalizador.
Nichalho [23]	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Ácidos orgánicos débiles	De clara de huevo a yema conforme c <sup>o</sup> aumentaba.		Seca		c <sub>2</sub>
Summers y Hegedus [24]	Pt-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , PdCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	HF, ácido cítrico.	Impregnación sucesiva: cascarón de huevo para el metal en la primera solución, Clara de huevo para el metal en la segunda solución que contenía co-impregnante. Impregnación Simultánea: cascarón de huevo para ambos metales; el de Pt con más grosor.	Esteras D=0.32 ca. Sg=93 Vg=0.723.	Seca		Secuencia de la impregnación.
Hegedus, Chou Summers y Potter [32]	Rh/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Complejo de Rh. c <sub>1</sub> <sup>o</sup> = 0.412E-3 k <sub>1</sub> = 9.8E2 k <sub>2</sub> = 80.27 S <sub>1</sub> = 2.49E-6 D <sub>1</sub> = 3E-6	HF c <sub>1</sub> <sup>o</sup> = 1.5E-2 k <sub>1</sub> = 13E2 k <sub>2</sub> = 80.27E3 S <sub>2</sub> = 5.65E-6 D <sub>2</sub> = 10E-6	Cascarón de huevo.	Esteras D=0.365 ca. Sg=89 Vg=0.629. fB=1.09	Húmeda	5-10 min.	c <sub>2</sub> y tiempo de impregnación.
Becker y Nutall [33]	Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> c <sub>1</sub> <sup>o</sup> = 3E-2	Ácido cítrico, c <sub>1</sub> <sup>o</sup> = 4.0E-3 a c <sub>2</sub> <sup>o</sup> = 1.9E-1	cascarón de huevo hasta yema de huevo conforme c <sub>2</sub> <sup>o</sup> aumentaba.	Esteras dos tamaños, D = { 0.32 ca. 0.16 ca. Sg = { 149 173 Vg = { 1.36 2.35 fB = { 0.385 0.275	Seca.	5 min.	c <sub>2</sub> , tiempo de impregnación, severidad de la reacción.
Van den Berg y Rijten [34]	Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	HCl	El cascarón de huevo se engrosó más y al aumentar c <sub>2</sub> esta aumentó.		Húmeda(?)	3 h (?)	La adsorción de HCl es más fuerte que la de H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , pero más débil que la de ácido oxálico.
			Ácido oxálico	Clara de huevo a yema de huevo conforme c <sub>2</sub> aumentaba.		Húmeda	3 h (?)	

Investigador	Catalizador	Precursor Catalítico y Características de adsorción	Co-impregnante concentración y Características de adsorción.	Tipo de Distribución Catalítica	Geometría y Estructura del Soporte.	Impregnación Seca o Húmeda	Tiempo de Impregnación	Variables Estudiadas
Chen, Gillies y Anderson [44]	Cr-Cu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> se adsorbió más fuerte	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> se adsorbió menos fuerte	Impregnación simultánea: cascarón de huevo para ambos metales, el de Cr más delgada. Impregnación sucesiva: Cr+Cu; lo mismo, Cu+Cr; cascarón de huevo para Cr, clara de huevo para Cu.	Esferas D=0.55 cm. S <sub>g</sub> =367 V <sub>g</sub> =0.469	Seca (0.8PV)	5-7 min	Impregnaciones simultánea y sucesiva, efecto de un secado muy lento (sin calcinación.)
Melo, Cervello y Hernáez [45]	Ni-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> c <sub>1</sub> <sup>0</sup> = 0.42-1.03 k <sub>1</sub> = 6.6 S <sub>1</sub> = 1.62E-6	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> c <sub>2</sub> <sup>0</sup> = 0.12-0.35 k <sub>2</sub> > 0.8 S <sub>2</sub> = 1.23E-6	Impregnación Sucesiva: Ni+Ba casi uniforme con ligera disminución hacia el centro para el Ni; Yema de huevo débil para el Ba, al permitirse un tiempo largo de impregnación de otra manera se conseguía una ligera disminución hacia el centro. Impregnación Simultánea: Casi uniforme para ambos metales.	Cilindros 0.4410.44 cm. S <sub>g</sub> =179 V <sub>g</sub> =0.45 B=1.38	Seca y Húmeda	5-60 min.	c <sub>1</sub> <sup>0</sup> , c <sub>2</sub> <sup>0</sup> , tiempo de impregnación estado previo del soporte, impregnaciones simultáneas y sucesivas.
Koniyama, Merrill y Hansberger [46]	Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub> c <sub>1</sub> <sup>0</sup> = 0.00468 a = 0.8234 k <sub>1</sub> = 326 k <sub>2</sub> = 15.33 S <sub>1</sub> = 5.22E-7	HNO <sub>3</sub> c <sub>2</sub> <sup>0</sup> = 9.92E-4 - 9.82E-3	clara de huevo degenerada a yema de huevo al aumentar c <sub>1</sub> <sup>0</sup>	Esferas D=0.4 cm. S <sub>g</sub> =132 V <sub>g</sub> =1.67 B=0.31	Seca	60 min	Impregnación Simultánea, c <sub>1</sub> <sup>0</sup> y c <sub>2</sub> <sup>0</sup> , y velocidad de tecado.
Shyr y Ernest [47]	Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> c <sub>1</sub> <sup>0</sup> = 5.64E-3 k <sub>1</sub> = 1.33E3 S <sub>1</sub> = 7.33E-7	Varios tipos ácidos y sales c <sub>2</sub> <sup>0</sup> = 0.01 para ácido cítrico S = 1.43E-6	Varios tipos de cascarón de huevo, clara de huevo, yema de huevo y uniforme.	Esferas D=0.36 cm. S <sub>g</sub> =132 V <sub>g</sub> =1.70 B=0.3	Seca	1-22 h	Impregnación simultánea, diferentes tipos de co-impregnantes.

En todos los casos la solución del volumen impregnante superaba al volumen de poros del soporte a menos que se especifique otra circunstancia.  
 [c<sub>i</sub><sup>0</sup>] = mol/L, [k<sub>i</sub>] = L/mol, [k<sub>j</sub>] = cm<sup>3</sup>/mol·s, [S<sub>i</sub>] = mol/m<sup>2</sup>, [D<sub>i</sub>] = cm<sup>2</sup>/s, [S<sub>g</sub>] = m<sup>2</sup>/g.  
 [V<sub>g</sub>] = cm<sup>3</sup>/g, [B] = g/cm<sup>3</sup>.

Por lo tanto, la distribución final del catalizador se determina por el perfil de concentración del soluto adsorbido en el caso de la catálisis adsorptiva y por precipitación del soluto no adsorbido en el caso de la catálisis no adsorptiva, hasta ahora ningún reporte ha indicado esta diferencia. Además, los perfiles de concentración del impregnante depositados antes y después del secado, no pueden diferenciarse por técnicas de medición cuantitativas de concentraciones superficiales ya que estas requieren de una muestra seca. De aquí que los efectos del secado en la distribución del catalizador son en el mejor de los casos consecuencias de un secado rápido o lento. Anderson et. al. [44] observaron que la banda de un catalizador tipo cascañón de huevo se vuelve más ancha después del secado y el efecto es más agudo para solutos con menor fuerza de adsorción. Para un catalizador uniforme producido por adsorción débil, el secado aumenta sustancialmente la concentración del componente activo cerca de la superficie externa de la pastilla (Van den Berg y Rijnten [34], Mernleta [46]). Esta observación no corresponde con la sugerencia de Maatman y Prater [39] quienes postularon que el enriquecimiento del componente activo ocurría hacia el centro de la pastilla. Harriot [39] y Merrill et. al. indicaron que la redistribución del catalizador puede suprimirse por un secado rápido, mientras que Van den Berg y Rijnten [34], reportaron lo contrario.

La importancia de este estudio estriba en determinar las condiciones de una impregnación con dos componentes, de allí, la necesidad de conocer lo hecho hasta ahora a fin de vislumbrar el posible impacto en el método de impregnación húmeda de catalizadores. La mayoría de los estudios de impregnación con dos componentes son para catalizadores de platino, soportados en pastillas de óxido de aluminio, esto se lleva a cabo con ácido cloroplátinico ( $H_2PtCl_6$ ), cuando se emplea sólo como impregnante, se obtiene un catalizador del tipo cascañón de huevo. Si se añade una cantidad adecuada de otro componente tal como ácidos inorgánicos (ácido clorhídrico, ácido nítrico) ó sales inorgánicas (cloruros y nitratos) a la solución impregnante de ácido cloroplátinico se obtiene una distribución uniforme del catalizador (Maatman y Prater [38] y Van den Berg y Rijnten [34]). La distribución uniforme se logra también, empleando como impregnante

ácido acético (Michalko [23] y Shyr y Ernest [47]). Michalko descubrió que añadiendo ácidos orgánicos dibásicos a soluciones impregnantes puede dirigir el platino hacia el interior de la pastilla, dejando una banda externa inerte, produciendo por lo tanto un catalizador clara de huevo. Puede producirse un catalizador del tipo yema de huevo con una concentración más alta del aditivo ya que esto provoca una mayor penetración del platino. Un estudio con mayores bases científicas usando ácido cítrico como co-impregnante lo llevaron a cabo Becker y Nuttal [33]. Van den Berg y Rijten [34], hicieron un estudio similar empleando ácido oxálico. Empleando ácido fluorhídrico como co-impregnante Hegedus et al. prepararon un catalizador del tipo cascañón de huevo de Rb/ $\gamma$ -alúmina. Existen algunas evidencias teóricas que apoyan esta técnica en términos cromatográficos. Ambos componentes compiten por el mismo tipo de sitios activos de adsorción en el soporte, con la especie de menor fuerza de adsorción siendo empujada por delante de la especie de mayor fuerza de adsorción. Cuando esta fuerza es igual para ambos componentes, tienen la misma posibilidad de ocupar los sitios de adsorción y la acción del co-impregnante se reduce principalmente al número de sitios activos disponibles al precursor catalítico, el que puede penetrar más interiormente logrando una distribución más uniforme. Tales efectos cromatográficos son muy débiles o no se logran en otros sistemas de impregnación multicomponente, por ejemplo,  $Ni(NO_3)_2$ - $Ba(NO_3)_2$ / $\gamma$ -alúmina (Melo et al. [45]);  $Cr(NO_3)_3$ - $Cu(NO_3)_2$ / $\gamma$ -alúmina (Anderson et al. [44]) y  $H_2PtCl_6$ - $Cl_2/Al_2O_3$  (Summers y Hegedus [24]). La razón de esto es que la adsorción de los componentes es muy débil o la concentración del co-impregnante no es suficientemente alta.

Tipos diferentes de distribuciones de catalizadores se generaron impregnando secuencialmente con dos impregnantes, su interpretación puede hacerse de manera similar. Si el impregnante de mayor fuerza de adsorción se aplica primero y no se calcina entre impregnaciones sucesivas, el primer impregnante será forzado a penetrar al interior de la pastilla por el segundo impregnante (Anderson et al. [44]). Cuando se invierte el orden de impregnación, el segundo impregnante seguirá adelante de la porción externa, depositándose en el interior del soporte

(Melo et al. [45]). La ocurrencia de cualquiera de estas alternativas dependerá del grado de saturación de la porción externa del soporte por el primer impregnante, usualmente el que se adsorbe más fuertemente.

El papel crucial del tiempo de impregnación ha sido reportado (Shyr y Ernest [47]), en la obtención de todos los tipos de perfiles de concentración, uniforme, cascarón de huevo, clara de huevo y yema de huevo, algunos bien definidos otros difusos, algunos mas degenerados, en una distribución de Pt ( $H_2PtCl_6$ ) en  $\gamma-Al_2O_3$  con varios co-impregnantes. Por ejemplo, un catalizador del tipo clara de huevo producido con ácido cítrico como co-impregnante con una hora de tiempo de impregnación, se prolonga a 22 horas con otro. El mismo efecto de tiempo lo observaron otros investigadores, Hegedus et al. [32] observaron que la capa interna de Rh penetraba mas profundamente y su concentración local aumentaba tambien cuando el tiempo se ampliaba de 5 a 10 minutos. Becker y Nuttal [33] reportaron que el pico interno de platino evolucionaba en una cresta plana mas ancha y la concentración local disminuía significativamente cuando la impregnación se extendió de 5 a 30 minutos, observaron tambien la desaparición del pico de platino a medida que se desplazaba hacia el exterior del soporte en el secado, cuando la reducción del precursor catalítico no precedia al secado. Tales problemas no los reportaron otros investigadores impregnando el mismo sistema (Michalko [23], Shyr y Ernest [47]).

Aunque se han logrado excelentes avances en el conocimiento de los principios científicos involucrados en el arte de la preparación de catalizadores por medio de estudios experimentales, queda aún mucho por aclarar, existiendo incluso contradicciones. Cada aspecto de la distribución catalítica parece ser controlada por más de una variable y la influencia de un factor puede depender de otros. El tiempo emplazado en la experimentación comprensiva y sistemática puede ser extremadamente largo. Sin embargo, los pasos del método de impregnación son, en sus formas diversas, posibles de modelar matemáticamente. A lo cual procederemos posteriormente.

## ANÁLISIS DEL PASO DE SECADO

Como se ha planteado anteriormente, existen aún serias dudas en el entendimiento del paso de secado. Sin embargo es conveniente llevar a cabo un análisis de los mecanismos involucrados en este paso. Lo cual por ahora está siendo sujeto al proceso de modelación. Resulta esto de indudable interés dada la participación del calor y de fenómenos capilares aunados al proceso de Adsorción-Difusión ya descrito.

La modelación del secado de sólidos porosos se ha intentado por diferentes procedimientos, los que incluyen:

- a).- Procedimientos estocásticos.
- b).- Procedimientos termodinámicos irreversibles fuera del equilibrio.
- c).- La teoría del continuo de los fenómenos de transporte.

De acuerdo al desarrollo de nuestro modelo creemos que las ecuaciones basadas en el último punto, lo que incluye flujo capilar como un mecanismo de transporte del líquido, tal como aquellas desarrolladas en las referencias [71-75], parecen ser las que mejor se adecúan a las ecuaciones de balance de masa de los solutos al formar un modelo matemático de la redistribución del catalizador.

Desde luego se puede comprender una mayor complejidad de las ecuaciones y por lo tanto la dificultad en darles solución. A fin de adelantar resultados se ha hecho uso de modelos simplificados tal como el de Melo et al. [45] los que aplicaron las ecuaciones de balance de masa que definen el proceso de Adsorción-Difusión a la porción húmeda

de la pastilla para calcular la redistribución del catalizador. Las ecuaciones eran las mismas que describían la impregnación húmeda. La diferencia consistió en la modificación a las condiciones de frontera para tomar en cuenta el hecho de que la cantidad de soluto total retenido por la pastilla no cambia durante el secado. El frente de evaporación retrocede hacia el interior de la pastilla con un decrecimiento del contenido de agua en función del tiempo, obtenido experimentalmente. Un modelo aún más sencillo es el que considera la difusión del solvente en vez de la del soluto. La cantidad de soluto debe permanecer constante y la redistribución se lleva a cabo sólo por el mecanismo de difusión.

Una vez atacado el problema, es conveniente determinar las etapas observadas en las cuales se lleva a cabo el secado. Mansell y Elseftway [76,77] han descrito las cuatro etapas en las cuales se lleva a cabo el secado:

- a).- Período de precalentamiento, en el cual el cuerpo totalmemnte húmedo es calentado por el medio calefactor. La velocidad de evaporación que ocurre en la superficie externa del sólido aumenta con la temperatura.
- b).- Período de temperatura constante, a menudo referida como temperatura de pseudo bulbo húmedo. Considera la formación de un menisco en la boca de cada poro, el cual desarrolla fuerzas capilares que jalan el líquido a la superficie desde el interior del cuerpo, donde se evapora. Este período también recibe el nombre de período de velocidad constante, en el cual la superficie se mantiene completamente húmeda debido al flujo capilar del líquido y a que este fluye también de los poros grandes a los más pequeños dada la relación inversamente proporcional de capilaridad a diámetro de poro.
- c).- Primer período de decaimiento de velocidad de secado, durante el cual el líquido se encuentra en el llamado

estado **FUNICULAR**, esto es una fase continua de mínima conexión [78]. Al proceder la evaporación se secan los poros cercanos a la superficie externa, especialmente los grandes, comenzando a retroceder hacia el sólido los meniscos. Aparecen porciones secas y la temperatura cerca de la superficie comienza a aumentar. El flujo capilar disminuye continuando con la evaporación del líquido dentro del sólido, aumenta la importancia de la difusión del vapor con respecto al flujo capilar, la velocidad de secado disminuye a medida que las porciones secas aumentan su área.

- d).- Segundo período de disminución de velocidad de secado, la superficie externa se ha secado completamente y la temperatura de todo el cuerpo aumenta. La humedad existe en forma pendular [78] esto es, en lugares aislados como las esquinas o intersticios de poros. La evaporación se lleva a cabo en el interior del cuerpo y la difusión de vapor domina a la de transporte de líquido.

Desde luego es conveniente indicar que no todos los sólidos pasan por los cuatro períodos bien definidos para todo el proceso de secado [79].

Durante el proceso de secado el soluto emigra depositándose posteriormente por medio de dos mecanismos:

- 1).- Aumento de concentración en las regiones donde el líquido se evapora. Esto ocurre principalmente en la superficie externa del sólido en las dos primeras etapas de secado. Por un lado los gradientes de concentración provocan difusión del soluto hacia el interior del cuerpo y por otra parte el flujo capilar lo jala hacia el exterior. Por lo tanto la difusión y el movimiento convectivo afectan la emigración del soluto en direcciones opuestas.

2).- Por sobresaturación, llevándose a cabo la precipitación del soluto.

Por lo tanto una evaporación interna rápida provocada por un secado interno rápido promueve la deposición del soluto in situ. Por lo que el grado de redistribución del soluto dependerá principalmente de:

- a).- Magnitud relativa de velocidad de secado.
- b).- La velocidad del líquido en el flujo capilar.
- c).- La velocidad de difusión del soluto.

#### ESTUDIOS EXPERIMENTALES DE LA ETAPA DE SECADO

Se ha llevado a cabo la experimentación del proceso de secado para gránulos porosos, por ejemplo los efectos del tamaño de poro [80,81], la viscosidad y la tensión superficial del líquido [81,82], el volumen del solvente [83], la temperatura de secado [82,83] y diferentes métodos de secado [84,85]. Los resultados se han interpretado en términos de los argumentos anteriores.

Maatman y Prater [37] impregnaron pastillas de  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Con una distribución de catalizador del tipo cascarón de huevo para los dos soportes. Examinaron la redistribución del catalizador debido a la adsorción y difusión del soluto al colocar las pastillas húmedas en un recipiente cerrado con una humedad relativa del 100 %. Después de 1 hr. el anillo de la pastilla de  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se engrosó y resultó más difuso; después de 3 hr. se uniformizó al alcanzar el centro de la pastilla. Por contrapartida no se observó engrosamiento del anillo de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  después de 1 hr.. A las 6 hr. podía reconocerse un engrosamiento; y después de 23 hr. el borde interno del anillo alcanzó el centro de la pastilla, con una distribución muy lejos de ser uniforme. No se dió información de la difusividad o del grado de

adsorción para ambos sistemas. Anderson y colaboradores [44] investigaron la redistribución del  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3/\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ambos catalizadores eran originalmente del tipo cascarón de huevo delgado con una capa de Cromo más gruesa que la de cobre debido a una más fuerte adsorción del  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ . Después del secado, el anillo de Cromo se ensanchó muy poco, mientras que para el Cobre fué mucho más apreciable. Merrill et al. [46] estudiaron la segregación del  $\text{NiCl}_2$ . La sal de Níquel se distribuyó casi uniformemente en toda la pastilla de  $\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$  antes el secado. Después de este, se encontró que la sal se había acumulado cerca de la superficie externa de la pastilla. El mismo fenómeno fué observado por Van den Berg y Rijten [34] sobre catalizadores de  $\text{CuCl}_2/\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Merrill et al. reportaron que la segregación puede suprimirse por un secado rápido. Pero Van den Berg y Rijten reportaron lo contrario. Kotter y Riekert [86] investigaron la distribución del  $\text{CuO}/\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Encontraron que una distribución más uniforme podría obtenerse usando una solución impregnante más viscosa. Anderson et al. [44] investigaron la redistribución para un catalizador preparado por la impregnación de dos componentes, descubrieron que el cascarón externo de Cromo se ensanchaba y que el anillo interno de Cobre era empujado más adentro. Becker y Nuttall [33] reportaron que el pico de platino ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) como banda interna de la pastilla de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  llevada allí por el ácido cítrico, era prácticamente lavada y resultaba en una forma bimodal ancha y variante. El pico fué desplazado de su posición original hacia el exterior de la pastilla. Estrictamente hablando no se puede obtener experimentalmente las variaciones de la distribución de catalizador durante el secado porque la distribución antes del secado es desconocida, ya que las mediciones cuantitativas de la concentración superficial requieren de muestras secas. Los procedimientos usados por diferentes investigadores para detectar el efecto del secado se puede observar en la Tabla 4.

Fenelov et al. [35] presentaron un tratamiento teórico cualitativo de la modificación de la distribución uniforme de un impregnante no-adsorbible durante el secado, fueron capaces de concluir que:

- 1).- La distribución permanece uniforme en el caso de un secado lento (la velocidad característica de evaporación es más pequeña que el flujo capilar) si el soluto comienza a precipitar sólo después de que el secado entra en su estado pendular (alta saturación en la concentración del soluto) o en el caso del secado rápido donde progresivamente el sólido se seca del exterior hacia el centro, la difusión del soluto es extremadamente lenta.
- 2).- El impregnante se acumula hacia el exterior en el caso de un secado lento si la precipitación se lleva a cabo cuando el líquido está aún en la fase continua (baja concentración de saturación del soluto).
- 3).- El impregnante se acumula hacia el centro de la pastilla si el secado es rápido y la velocidad de difusión del soluto es moderada o alta.
- 4).- Los precipitados están finamente dispersos bajo las condiciones 1) y 3), mientras que se encuentran separados bajo las condiciones 2).

Las conclusiones para un secado rápido son también aplicables para un impregnante adsorbible. La tercera conclusión concuerda muy bien con los argumentos de Maatman y Pratter [37]. Pero sólo en un caso reportado por Harriot [39] ocurre la redistribución del catalizador cerca del centro de la pastilla. Todos los otros estudios experimentales [34,46,80,81,84 y 84] mostraron que esta redistribución ocurría cerca de la superficie externa de la pastilla. Puede observarse que la conclusión 3) indica que es posible hacer un catalizador del tipo yema de huevo impregnando con un componente si la adsorptividad del impregnante es nula.

TABLA 4  
Detección del efecto de secado

Investigador	Procedimiento	Condiciones de secado
Anderson et al. [44]	Compara los catalizadores que en aire ambiente a temperatura ambiente durante 7 a 14 días antes del secado con catalizadores que fueron secados inmediatamente después de la impregnación.	En aire a 150 °C durante 8 hr.
Merrill et al. [46]	Compara tablillas delgadas de catalizadores que se obtuvieron al seccionar pastillas por el centro antes del secado con catalizadores secados como pastilla completa.	A 110 °C durante 2 hr.
Becker y Nuttall [33]	Compara catalizadores que se secaron en su forma no reducida con aquellos en su forma reducida. La reducción de las pastillas húmedas se hizo con vapores de hidracina en una corriente de Nitrógeno y se uso para inmovilizar $H_2PtCl_6$ adsorbido.	A 40 °C (pastillas no reducidas) 90 °C (forma reducida) durante 8 hr.
Van Den Berg y Rijten [34]	Comparan secado lento con secado rápido.	120-300 °C.

Resolver las ecuaciones de secado requiere del conocimiento de propiedades tales como: presión de succión capilar, permeabilidad

relativa del agua y del gas, difusividad efectiva de vapor en sólidos, conductividad térmica efectiva en sólidos húmedos, todas las cuales dependen del contenido de agua. La falta de estos datos para los materiales usados como soportes catalíticos obligan a tomar un camino alternativo. Por otro lado estaría también la dificultad computacional a más de todas las restricciones máquina-tiempo conocidas. Sin embargo y sin menoscabo de la respuesta a obtener se puede considerar el camino de un modelo agrupado, esto es donde los factores más desconocidos se incluyen dentro de los parámetros efectivos. Por lo tanto puede llevarse a cabo un análisis de la redistribución catalítica usando un modelo de TUBO CAPILAR.

C A P I T U L O 3

**MODELO MATEMATICO  
DEL  
PASO DE IMPREGNACION**

Se analizará la difusión simultánea de  $n$  componentes (precursor catalítico y co-impregnadores) y su reacción o adsorción sobre los sitios de soporte poroso. Los pasos principales de la adsorción húmeda son:

- (1). Transporte de los componentes de la solución externa a la boca de los poros en la superficie exterior del soporte a través de la interfase solución-pastilla.
- (2). Difusión dentro de los poros previamente inundados con el solvente.
- (3). Adsorción del precursor catalítico y de los componentes co-impregnantes sobre los sitios activos del soporte.

El paso del soluto a la pared del poro es como ya se mencionó, un proceso de adsorción. Weiz et al. [48-51]; Maatman y Prater [37]; Santacesaria et al. [52,53]; Alba [54], (tesis UNAM), han reportado la aplicabilidad de una cinética basada en el modelo de Langmuir como aquella que representaría bien la adsorción. Las consideraciones involucradas en cinética de adsorción de Langmuir son bien conocidas (Thomas y Thomas [55]).

Para la impregnación en húmedo, Van den Berg y Rijnten [34] reportaron el uso de una columna de vidrio, en la cual la solución se hacía circular a través de la cama de partículas por medio de un transporte neumático, lo que se puede observar en la Fig. 5. Alba [56] propone un impregnador Fig. 6, en el cual es posible además, la determinación del coeficiente externo de transporte de soluto, al considerarlo como un lecho fijo, recurriendo para ello a ciertas

expresiones empíricas Uhl [56], de aplicación en descargas volumétricas para una geometría similar:

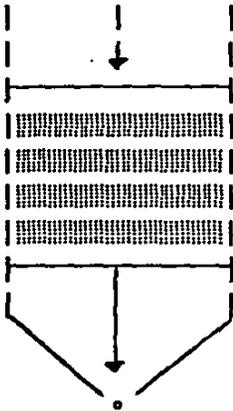


Fig. 5 Columna de vidrio con circulación de la solución.

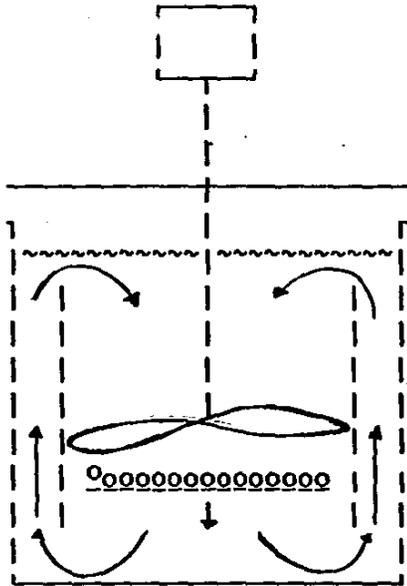


Fig. 6 Impregnador con circulación forzada

$$Q = 0.6 \cdot N \cdot d_p^3 \quad \dots \dots \dots (1)$$

donde N es el número de revoluciones por minuto y  $d_p$  es el diámetro de la propela la que tiene un paso de una pulgada y una velocidad tangencial de cero. Para el líquido la velocidad axial a la descarga es:

$$V_o = \frac{Q}{\pi \cdot (D_c/2)^2} \quad \dots \dots \dots (2)$$

donde:

$$Re = \frac{U d_p}{r} \quad \text{y} \quad U = \frac{V_o}{\alpha_p} \quad \dots \dots \dots (3)$$

$K_m$  puede entonces calcularse por:

$$J_d = \frac{K_m (S_c)^{2/3}}{U} = \frac{1.15}{(Re)^{1/2}} \dots\dots\dots (4)$$

Aún así se pueden apreciar dentro de este proceso elementos estocásticos que desafían cualquier análisis sistemático, consideraremos por lo tanto que se expone uniformemente a la solución impregnante. Esto corresponde a la situación en la cual el soporte se sumerge rápidamente en un volumen suficiente de solución impregnante.

Las ecuaciones para modelar la impregnación se desarrollarán en base a las siguientes premisas:

- (1). El soporte catalítico es una esfera porosa homogénea
- (2). Los poros del soporte están inundados por una solución acuosa incompresible.
- (3). La cantidad total de solución impregnante es mayor que el volumen hueco total del soporte.
- (4). Los poros son lo suficientemente grandes de tal forma que no ocurra exclusión física del soluto.
- (5). La inmovilización del soluto sobre la superficie es una adsorción isotérmica reversible de Langmuir, cuyas características no cambian con la variación de la concentración del soluto durante la impregnación.
- (6). La resistencia al transporte de masa del soluto en la interfase líquida dentro del poro-superficie de poro se considera nula.
- (7). No existe difusión superficial del soluto adsorbido.
- (8). La solución impregnante es homogénea en concentración.

Sea  $C_{p_j}(r,t)$  la concentración de j-ésimo soluto en el líquido que llena poros y  $Ca_j(r,t)$  su concentración en la superficie a la distancia  $r$  del centro y al tiempo  $t$ . Entonces planteando un balance de masa general:

$$\frac{\partial C_{p_j}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla C_{p_j} = D_{p_j} \nabla^2 C_{p_j} + Ra_j \quad \dots (5)$$

donde  $R_{p_i}$  es la velocidad de generación del componente  $i$ . para una geometría esférica, y en ausencia de flujo convectivo, flujo que debe considerarse para la impregnación en seco. Por lo que la ecuación (5) se reduce a:

$$D_{p_j} \cdot \left( \frac{\partial C_{p_j}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{p_j}}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_{p_j}}{\partial t} - \frac{\alpha_p}{\alpha_p} \frac{\partial Ca_j}{\partial t} \quad \dots (6)$$

La adsorción obedeciendo a la cinética de Langmuir ,

$$\frac{\partial Ca_j}{\partial t} = k^+_{j} \cdot C_{p_j} (S - \sum Ca_i) - k^-_{j} \cdot Ca_j \quad \dots (7)$$

$i, j=1, 2, 3, \dots, n$

donde  $\alpha_{p_i}$  es la porosidad de la pastilla y  $\rho_a$  la densidad aparente,  $D_{p_j}$  es el coeficiente de difusividad aparente del j-ésimo soluto,  $S$  es la concentración de saturación de sitios activos,  $k^+$  y  $k^-$  son las constantes de velocidad de adsorción y desorción respectivamente. Inicialmente:

$$C_{p_j}(r, 0) = Ca_j(r, 0) = 0 \quad \dots (8)$$

con las condiciones de frontera

$$-\dot{V} \cdot \frac{dC_{p_{j,3}}}{dt} = N_p \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot \alpha_p \cdot k_{m_{j,3}} [C_{p_{j,3}} - C_{p_{j,3}}(R, t)] \dots (9)$$

y en  $r = R$

$$D_{p_{j,3}} \cdot \frac{\partial C_{p_{j,3}}}{\partial r} = \alpha \cdot k_{m_{j,3}} \cdot (C_{p_{j,3}} - C_{p_{j,3}}) \dots (10)$$

en  $r = 0$

$$\partial C_{p_{j,3}} / \partial r = 0 \quad (**) \dots (11)$$

$\dot{V}$  es el volumen de la solución externa en la cual la concentración del  $j$ -ésimo soluto es  $C_{p_{j,3}}$ ,  $N_p$  es el número de pastillas,  $k_{m_{j,3}}$  es el coeficiente de transporte de masa.

Considerando el proceso de adsorción de las especies activas de acuerdo a:

- 1). Tipo de sitio activo a adherirse.
- 2). Accesibilidad a dicho sitio activo.
  - Competencia
  - no competencia.
- 3). Considerando dos tipos diferentes de sitios activos.

Lo anterior permite formular el siguiente esquema:

(\*\*) Esta condición de frontera no es del todo correcta, puesto que desde el inicio de la impregnación, el soporte carece de soluto adsorbido y debería por lo tanto considerarse como  $\partial C_p / \partial r = 0$  para  $r=r^0$ , donde  $r^0$  es la distancia penetrada.

TABLA 5

IMPREGNACION DE DOS ESPECIES ACTIVAS	UN SOLO TIPO DE SITIO ACTIVO	-Competencia entre ambas especies en todo el soporte. ...I
		-Competencia parcial de las especies. ...II
		-Sin competencia. ..III
	DOS TIPOS DE SITIOS ACTIVOS	-Competencia parcial por uno o ambos sitios. ...IV
		-Competencia total por ambos sitios. ....V

De acuerdo con la ecuación (7) es de lógica importancia determinar la influencia de la cinética de adsorción, si es que ésta puede considerarse que alcanza el equilibrio rápidamente o que bien las constantes de velocidad tanto de adsorción como de desorción presentan valores finitos. Para apreciar de una manera adecuada esto, se contempla el tiempo que pueda necesitar la reacción de adsorción para llegar al equilibrio con respecto al tiempo que toma por ejemplo la solución en penetrar los poros en una impregnación en seco. Del modelo planteado por Vincent y Merrill [57] y aplicado por Mello et al.[45], se observa un tiempo de aproximadamente 30 seg. para la penetración del solvente. Fenelov et al.[35] hace un estudio elegante donde aplica principios de hidrodinámica y obtiene una expresión empírica para el tiempo de penetración. Hegedus et. al.[32] reportan un método para obtener parámetros de la cinética de adsorción por medio de impregnación de un complejo de Radio y ácido fluorhídrico en alúmina en polvo, observándose en sus gráficas (c.f. Figs. 1 y 4) que rápidamente se alcanza el equilibrio. Lee y Aris [60] proponen para una cinética rápida al equilibrio el siguiente criterio.

$$\begin{aligned}
 t^{ad}_1/t_e &\leq 0.3 \\
 t^{ad}_1/t_e &\leq 0.05 \\
 t^{ad}_2 &\leq t^{ad}_1
 \end{aligned}
 \qquad \dots\dots\dots (12)$$

donde  $t^{ad}_1$  es el tiempo de adsorción para llegar al equilibrio y  $t^{ad}_2$  el de desorción, mientras que  $t_e$  es el tiempo en el cual concluye la penetración de la solución. Estos tiempos de adsorción y desorción son comúnmente alcanzados. Para las impregnaciones reportadas Harriot [39], el proceso de impregnación se ha prolongado hasta por 30 hrs., para  $H_2PtCl_6 / \gamma$ -alúmina. Esto nos lleva a plantear al modelo de difusión-adsorción con una cinética de Langmuir que rápidamente alcanza el equilibrio.

Podemos considerar diversos mecanismos de adsorción tal como se observa en la tabla 5 y para formular una ecuación de consistencia a la fase sólida, tomemos por ejemplo el mecanismo rotulado como el numero I:

Designando a las especies activas por A y B. Y siendo la competencia de ambas especies por un sólo tipo de sitio activo de la forma:



de acuerdo con la ecuación (6), se plantea para dos componentes.

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial C_{a1}}{\partial t} &= k^+_1 \cdot C_{p1} \cdot \left(1 - \frac{C_{a1}}{S} - \frac{C_{a2}}{S} - \frac{k^+_2}{K_1 S} C_{a1}\right) \\
 \frac{\partial C_{a2}}{\partial t} &= k^+_2 \cdot C_{p2} \cdot \left(1 - \frac{C_{a1}}{S} - \frac{C_{a2}}{S} - \frac{k^+_1}{K_2 S} C_{a2}\right)
 \end{aligned}
 \qquad \dots\dots\dots (14)$$

llevada al equilibrio.

$$Cp_1 - Cp_1 \cdot \frac{Ca_1}{S} - Cp_1 \cdot \frac{Ca_2}{S} - \frac{Ca_1}{K_1 S} = 0 \quad \dots\dots (15)$$

$$Cp_2 - Cp_2 \cdot \frac{Ca_1}{S} - Cp_2 \cdot \frac{Ca_2}{S} - \frac{Ca_2}{K_2 S} = 0$$

rearrreglando nos lleva al sistema.

$$\frac{1}{S} + \frac{1}{K_1 S Cp_1} \cdot Ca_1 + \frac{1}{S} \cdot Ca_2 = 1 \quad \dots\dots (16)$$

$$\frac{1}{S} \cdot Ca_1 + \left( \frac{1}{S} + \frac{1}{K_2 S Cp_2} \right) \cdot Ca_2 = 1$$

al resolver el sistema (16).

$$Ca_1 = \frac{K_1 \cdot S \cdot Cp_1}{1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2} \quad \dots\dots (17)$$

$$Ca_2 = \frac{K_2 \cdot S \cdot Cp_2}{1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2}$$

La tabla 6 resume diversos mecanismos y las expresiones que resultan de ellos. Disponemos ahora de los elementos para formular nuestro modelo incluyendo las condiciones iniciales y de frontera. Haciendo la suposición adicional, de que la presencia de las dos especies impregnantes no afecta al valor de cada coeficiente de difusión aparente individual.

Para las dos especies impregnantes las ecuaciones son.

$$Dp_1 \cdot \left( \frac{\partial Cp_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial Cp_1}{\partial r} \right) = \frac{\partial Cp_1}{\partial t} + \frac{\rho_a}{\alpha_p} \cdot \frac{\partial Ca_1}{\partial t} \dots (18)$$

$$Dp_2 \cdot \left( \frac{\partial Cp_2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial Cp_2}{\partial r} \right) = \frac{\partial Cp_2}{\partial t} + \frac{\rho_a}{\alpha_p} \cdot \frac{\partial Ca_2}{\partial t}$$

Tomando de la tabla 6 uno de los mecanismos de adsorción de Langmuir, por ejemplo el mecanismo IV representado por:

$$Ca_1 = \frac{S_f \cdot Cp_1 \cdot K_1}{n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]} + \frac{(S - S_f) \cdot K_1 \cdot Cp_1}{n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]}$$

$$Ca_2 = \frac{S_f \cdot Cp_2 \cdot K_2}{m \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]} \dots (19)$$

donde

- $S_f$  : Fracción de sitios compartidos por ambas especies.
- $(S - S_f)$  : Sitios activos accesibles a la especie 1 solamente.
- $n, m$  : Sitios activos cubiertos por cada especie.
- $K_1$  : Constantes de equilibrio de adsorción de la especie 1.

Tomando las derivadas con respecto al tiempo para la ecuaciones (19) resulta en.

$$\frac{\partial Ca_1}{\partial t} = \frac{S_f \cdot K_1 + S_f \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot Cp_2}{n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]^2} \cdot \frac{\partial Cp_1}{\partial t} - \frac{S_f \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot Cp_1}{(S - S_f) \cdot K_1 \cdot Cp_1} \cdot \frac{\partial Cp_2}{\partial t} + \dots (20)$$

$$\frac{\partial Ca_2}{\partial t} = \frac{S_f \cdot K_2 + S_f \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot Cp_1}{m \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]^2} \cdot \frac{\partial Cp_2}{\partial t} - \frac{S_f \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot Cp_2}{m \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]^2} \cdot \frac{\partial Cp_1}{\partial t}$$

TABLA 6

DESCRIPCION	MECANISMO	SITIOS ACTIVOS	EXPRESIONES	
COMPETENCIA DE AMBAS ESPECIES POR UN SOLO TIPO DE SITIO ACTIVO	$A+S = \overline{A, S}$ $A+S = \overline{B, S}$	S	$C_{a1} = \frac{K_1 S C_{p1}}{1 + K_1 C_{p1} + K_2 C_{p2}}$ $C_{a2} = \frac{K_2 S C_{p2}}{1 + K_1 C_{p1} + K_2 C_{p2}}$	1
COMPETENCIA PARCIAL DE AMBAS ESPECIES POR UN SOLO TIPO DE SITIO ACTIVO COMPONENTE A: ACCESO A TODOS SITIOS COMPONENTE B: ACCESO A UNA FRACCIÓN	$A+S_F = \overline{A, S_F}$ $B+S_F = \overline{B, S_F}$ $A+(S-S_F) = \overline{A, (S-S_F)}$	S	$C_{a1} = \frac{K_1 S C_{p1}}{1 + K_1 C_{p1} + K_2 C_{p2}} + \frac{(S-S_F) K_1 C_{p1}}{1 + K_1 C_{p1}}$ $C_{a2} = \frac{K_2 S C_{p2}}{1 + K_1 C_{p1} + K_2 C_{p2}}$	2
COMPETENCIA DE AMBAS ESPECIES POR UN SOLO TIPO DE SITIO ACTIVO ESPECIE A: REQUIERE DOS SITIOS PARA FIJARSE	$A+2S = \overline{A, 2S}$ $A+S = \overline{B, S}$	S	$C_{a1} = \frac{2K_1 C_{p1} S (K_2 C_{p2} (1-S) - S)^2 - (1+K_2 C_{p2}) S^2 (A-S(1+K_2 C_{p2}))}{2K_1 C_{p1} (K_2 C_{p2} (1-S) - S)^2}$ $C_{a2} = \frac{K_2 C_{p2} S (A-S(1+K_2 C_{p2}))}{2K_1 C_{p1} (K_2 C_{p2} (1-S) - S)}$ $A = (1+K_2 C_{p2}) S^2 + 4K_1 C_{p1} (K_2 C_{p2} (1-S) - S)^{1/2}$	3
COMPETENCIA PARCIAL DE AMBAS ESPECIES, UN SOLO TIPO DE SI TIO ACTIVO ESPECIE A: SE FIJA A UN SOLO SI- TIO PERO CUBRE N SI TIOS ACTIVOS ESPECIE B: SE FIJA A UN SOLO SI- TIO PERO CUBRE M SITIOS ACTIVOS	$A+S_F = \overline{A, S_N}$ $B+S_F = \overline{B, S_N}$ $A+(S-S_F) = \overline{A, (S-S_F)_M}$	S	$C_{a1} = \frac{K_1 S C_{p1}}{n(1 + K_1 C_{p1} + K_2 C_{p2})} + \frac{(S-S_F) K_1 C_{p1}}{n(1 + K_1 C_{p1})}$ $C_{a2} = \frac{K_2 S C_{p2}}{(1 + K_1 C_{p1} + K_2 C_{p2})^m}$	4
DOS TIPOS DE SITIOS ACTIVOS, SIN COMPETENCIA DE LAS ESPECIES	$A+S_1 = \overline{A, S_1}$ $B+S_2 = \overline{B, S_2}$	$S_1$ $S_2$	$C_a = \frac{K_1 S_1 C_{p1}}{1 + K_1 C_{p1}}$ $C_b = \frac{K_2 S_2 C_{p2}}{1 + K_2 C_{p2}}$	5
DOS TIPOS DE SITIOS ACTIVOS, COMPETENCIA TOTAL DE AMBAS ESPECIES	$A+S_1 = \overline{A, S_1}$ $A+S_2 = \overline{A, S_2}$ $B+S_1 = \overline{B, S_1}$ $B+S_2 = \overline{B, S_2}$	$S_1$ $S_2$	$C_a = \frac{(S_1 + S_2) K_1 C_{p1}}{1 + K_1 C_{p1} + K_2 C_{p2}}$ $C_b = \frac{(S_1 + S_2) K_2 C_{p2}}{1 + K_1 C_{p1} + K_2 C_{p2}}$	6

Para la solución impregnante externa, las ecuaciones son.

$$\frac{\partial C_{e1}}{\partial t} = Re_1 \dots\dots\dots (21)$$

$$\frac{\partial C_{e2}}{\partial t} = Re_2$$

Las condiciones iniciales y de frontera son

$$t=0 \quad C_{e1}=C^0e_1 \quad C_{e2}=C^0e_2 \quad C_{a1}=0$$

$$\frac{\partial C_{a1}}{\partial r} = \frac{\partial C_{a2}}{\partial r} = \frac{\partial C_{p1}}{\partial r} = \frac{\partial C_{p2}}{\partial r} = 0 \quad \dots\dots\dots (22)$$

donde  $C^0e_1$  corresponde a las concentraciones iniciales externas.

$$Re_1 = k^{m_{e1}} \cdot [C_{e1} - C_{p1}(R,t)] \cdot A' \cdot \Delta p$$

$$Re_2 = k^{m_{e2}} \cdot [C_{e2} - C_{p2}(R,t)] \cdot A' \cdot \Delta p \quad \dots\dots (23)$$

Para  $r=R$

$$Dp_1 \cdot \left( \frac{\partial C_{p1}}{\partial r} \right) = k^{m_{e1}} \cdot (C^0e_1 - C_{p1})$$

$$Dp_2 \cdot \left( \frac{\partial C_{p2}}{\partial r} \right) = k^{m_{e2}} \cdot (C^0e_2 - C_{p2}) \quad \dots\dots (24)$$

El conjunto de ecuaciones (18) y (20)-(24) definen el proceso de impregnación.

El análisis paramétrico se ha llevado a cabo sobre las siguientes variables del proceso:

- $C^{\circ}e_1$  : Concentración inicial externa del precursor catalítico.
- $S$  : Concentración de sitios activos en la superficie del soporte poroso.
- $K_1$  : Constantes de adsorción-desorción de Langmuir.
- $Dp_1$  : Coeficiente de difusión aparente para cada componente.
- $km_1$  : Constante de transporte externo de masa en la interfase solución-superficie externa de soporte poroso.

La influencia de cada uno de éstos parámetros ha sido reportado por Melo et al. [45]. En el transcurso de darle solución al modelo matemático hubo necesidad de iniciar su construcción considerando la impregnación con un sólo componente, partiendo del concepto de que la obtención de resultados más confiables para una impregnación con dos componentes depende de que los perfiles obtenidos en la impregnación de un sólo componente hayan sido obtenidos cumpliendo con todos los requisitos impuestos por el modelo matemático además de satisfacer el balance de masa, es decir lo que desaparece de la solución externa impregnante debe estar en todo tiempo depositado en la superficie interna del soporte poroso y en la solución que llena los poros.

Balance que se puede plantear como:

$$\text{Especie depositada (g-mol)} = N_p \cdot (1 - \alpha_p) \cdot \pi \cdot 4 \cdot R^2 \cdot \int_{r=0}^{r=R} r^2 \cdot C_d(r) \cdot dr \quad \dots (25)$$

Especie en líquido que llena poros (g-mol) =

$$N_p \cdot \alpha_p \cdot \pi \cdot 4 \cdot R^2 \cdot \int_{r=0}^{r=R} r^2 \cdot C_p(r) \cdot dr \quad \dots (26)$$

La Fig. 7 representa un esquema sencillo de éste proceso de impregnación y los pasos en secuencia con los cuales se lleva a cabo.

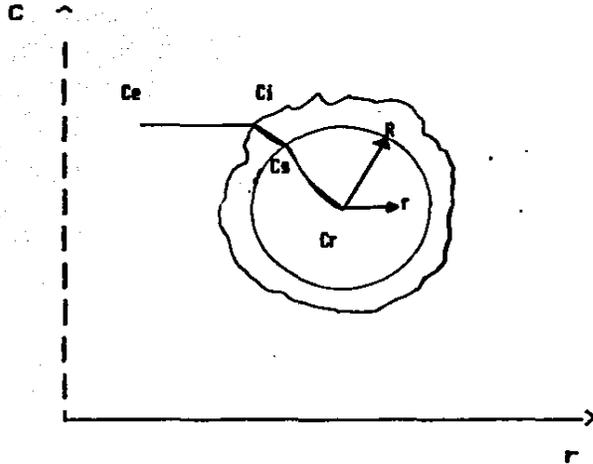


Fig. 7 Pasos en serie para el transporte de solutos propuestos en el modelo de Difusión-Adsorción

Para considerar resultados adecuados, se programa para que la suma de las ecuaciones (25) y (26) este dentro del 1 % de la cantidad calculada que desaparece de la solución impregnante. Los resultados obtenidos concuerdan con los de Melo et al. [45] representando la Fig. 8 la influencia de los parámetros antes citados.

#### SOLUCION AL MODELO

A fin de resolver el conjunto de ecuaciones antes descritas, las que representan un sistema de ecuaciones diferenciales parciales altamente no lineal acoplado, se eligió el método numérico de Crank-Nicolson basado en diferencias finitas, cuya explicación generalizada puede observarse en el apéndice A. La aplicación de este método a nuestro sistema en cuestión se analiza en el apéndice B donde para dos componentes se hace uso de las ecuaciones (b.15), (b.17), (b.25), (b.26), (b.32) y (b.33). La elección de este método que

describiremos como **Implicito Completo** se hizo atendiendo a la necesidad de generalizar la solución del problema a partir de un solo componente. Existen desde luego otros métodos, uno de ellos, el de **Colocación Ortogonal**, que siendo muy elegante, ha sido aplicado a la solución de la impregnación para un solo componente por J. Audry et al. [64] con excelentes resultados, corroboran la respuesta dada por el método de diferencias finitas. La literatura no reporta la utilización de este método para más de un componente. El procedimiento generalizado para más de dos componentes usando diferencias finitas es entonces:

- a).- A un incremento inicial de tiempo, se calcula la distribución de la especie 1 por un procedimiento iterativo de Newton, permaneciendo constante la distribución de la otras especies.
- b).- A continuación se calcula la distribución de la siguiente especie permaneciendo ahora constante las otras.
- c).- Se continúa con este esquema hasta que las distribuciones de las especies no varíen en un grado de aproximación pre-establecido
- d).- Concluido el proceso anterior se pasa a checar el balance de masa de acuerdo a las ecuaciones (23) y (24).
- e).- Se da un nuevo incremento de tiempo y se regresa al paso a).  
-Cabe hacer notar la influencia que tiene en el resultado del método, la cantidad de subintervalos escogidos, un promedio de aceptación de estos subintervalos es de 30.

Lo anterior es congruente con la máquina utilizada una Bourrhogs-7800 y con el tiempo que requiere sacar la respuesta para cada conjunto de parámetros elegidos. Conforme el número de subintervalos se incrementa o se resuelve el modelo para más de dos componentes aumenta en gran medida el tiempo empleado para obtener la respuesta, sobre todo si se especifican tiempos grandes de impregnación.

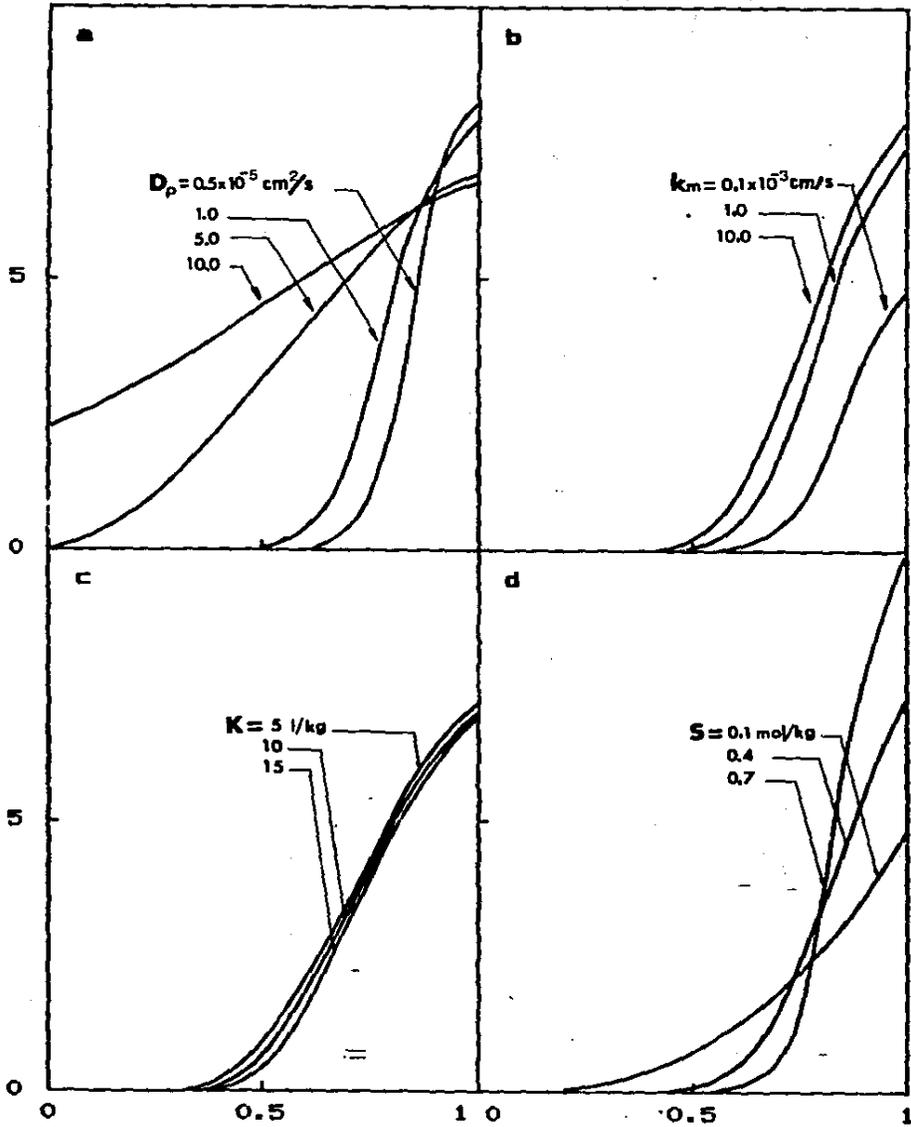


Fig. 8 Efecto de los parámetros de los perfiles internos de distribución (a) Coeficiente de difusión,  $D_p$ , (b) Coeficiente de transporte de masa  $k_m$ , (c) Constante de Equilibrio,  $K$ , (d) Concentración de saturación de sitios de Adsorción. Esquema tomado de la referencia [45].

La base principal de todo análisis paramétrico además del planteamiento de un modelo congruente es, el conocimiento del intervalo de validez de los parámetros a simular. Sin esto, los resultados esperados podrían no concordar con la realidad que es a fin de cuentas el indicador de la bondad del modelo elegido. La tabla 7 reseña el desarrollo de los modelos teóricos hasta la fecha aplicados, siendo el de Lee y Aris [60] el de un tratamiento más completo aunque publicado poco después de haberse presentado el presente trabajo en un Simposium Nacional [65].

Cabe hacer mención sobre el parámetro de transporte externo de masa  $k_m$ , que si bien puede calcularse independientemente en base al trabajo de Alba [56], esto no significa la total validez de este método y habrá que visualizar fuentes alternativas de consulta de este parámetro.

De las variables mencionadas a estudiar, el coeficiente de difusividad  $D_p$ , aparente es el que más se dificulta calcular independientemente, como en general puede hacerse con los otros parámetros. El procedimiento para conocer este coeficiente consiste en:

- a).- Colocar un número adecuado de pastillas previamente humedecidas en la solución impregnante de concentración inicial conocida.
- b).- A ciertos tiempos prefijados se retira una alícuota de la solución. Tratando de que el volumen retirado sea lo más pequeño posible para que no afecte a la impregnación en curso.
- c).- Se determina la concentración de dicha alícuota por procedimientos normales.
- d).- Se grafica dichas concentraciones contra el tiempo a modo de la Fig. 9.

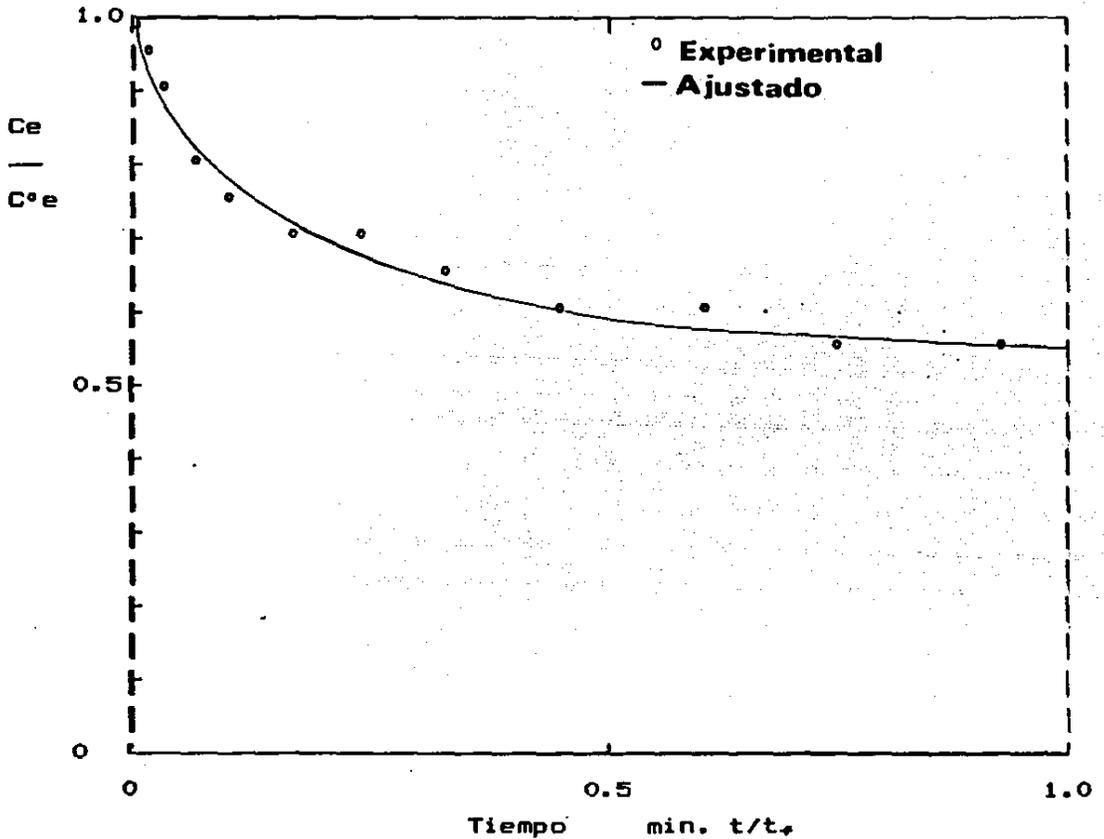


Fig. 9 Concentraciones externas vs. tiempo

Con los otros parámetros ya conocidos de antemano, los cuales como ya se ha mencionado, se obtienen por procedimientos independientes, tales son el coeficiente de transporte externo de masa, la constante de equilibrio de Langmuir y los números que representan las características del soporte; densidad aparente, volumen hueco y área superficial, se realizan corridas utilizando el modelo, en el que una de sus propiedades es además de calcularse a diferentes tiempos los perfiles de distribución interna, se pueden conocer los cambios en la concentración de la solución impregnante. Variando el valor del coeficiente se ajusta la respuesta a fin de que con cierto grado de aproximación pre-establecido concuerden los datos experimentales con la respuesta del modelo.

Ya que el énfasis de este trabajo fué puesto en el diseño de catalizadores es conveniente analizar las perspectivas de impregnación tanto de uno como de dos componentes. El objetivo dentro del estudio paramétrico fué el de conseguir los perfiles comúnmente encontrados en la práctica y reportados por Shyr y Ernest [11]

TABLA 7

Modelos Teóricos de la impregnación

Investigador	Geometría del Soporte	Estado Previo Soporte	Número de Componentes en la solución impregnante	Cinética de Adsorción	Incluye Secado ó Reducción	Variables Estudiadas	Rango de $S/c^0 = \theta_j$	Comentarios
Weiz y Hicks [50]	Esfera y Cilindro	Húmedo	1	Langmuir (rev.); Adsorción al equilibrio	No	$k, S, c^0, \epsilon$	1-100	El modelo se resolvió para dar una solución fraccional al equilibrio con una solución externa cuya concentración era constante, no así los perfiles de concentración interna. La difusión del soluto fue transiente; una versión mejorada de modelos previos en los cuales el estado Cuasi-estacionario fue considerado para la difusión usando una adsorción al equilibrio de Langmuir
Anderson, Manielec y Stifel [61]	Esferas	Equivalente a Húmedo	1	Langmuir (rev.); Adsorción al equilibrio	No	$kc^0$		El modelo se usó para procesos en fase gaseosa de adsorción limitados por la difusión. La concentración de la solución externa era constante. Los resultados dieron los perfiles de concentración internos.
Marriot [39]	Esferas	Húmedo	1	Langmuir (irrev.) y lineal; Adsorción al equilibrio.	Reducción en fase líquida por un agente reductor.	Para un sistema de $AgNO_3/Al_2O_3$		Una versión mejorada del modelo de Weiz y Hicks, ya que se tomaba en cuenta el agotamiento del soluto en la solución externa.
Vincent y Nevill [57]	Poros Cilíndricos	Seco	1	Langmuir (rev. e Irrev.); Adsorción al equilibrio.	Precipitado in situ.	$k, k^*, S, c^0$	0.125-1.25	El primer modelo de un componente, impregnación seca con un análisis a profundidad. La velocidad de adsorción se determinó tanto por cinética de adsorción como por transporte de masa en la interfase quida en el poro-pared. El periodo después del llenado de los poros no fue considerado.
Chen y Anderson [41]	Esferas	Seco	1	Langmuir (rev.); Adsorción al equilibrio	No	Para un sistema de $(NH_4)_2CrO_4/\gamma-Al_2O_3$		Este no era un modelo continuo. Se usó el principio de balance de masa sencillo para cada vaina concéntrica discreta para calcular los perfiles de concentración interna. No se incluyó la influencia del transporte convectivo del soluto.

Investigador	Geometría del Soporte	Estado Previo Soporte	Número de componentes en la solución impregnante	Cinética de Adsorción	Incluye Secado ó Reducción	Variables Estudiadas	Rango de $S/c^0 = \theta_j$	Comentarios
Hegedus, Chou, Peters y Potter [32]	Esferas	Húmedo	2	Langmuir (rev.); Adsorción cinética; Un solo tipo de sitios pero diferentes concentraciones de saturación para diferentes especies	No	Para un sistema Rh-Nf/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ; $D_j, k_j, c^0$ y tiempo de impregnación	$\theta_1=15.9-1590$ $\theta_2=833$	El primer modelo multicomponente, impregnación húmeda. El anillo de clara de huevo de Rh se localizaba muy cerca de la superficie externa del soporte debido al valor alto de $c^0$ . El anillo más interno resultó más grueso debido a los altos valores altos de $c^0$ .
Garaenda, Isunza y Martínez [62]	Esferas	Húmedo	1	Langmuir (rev.); Adsorción al equilibrio.	No	Para un sistema de $NiCl_2/\delta$ - $Al_2O_3$ ; $c^0$ tiempo de impregnación.	34.7-58.6	Similar al modelo de Anderson et al. [61], con un proceso de adsorción limitado por la difusión y siendo aplicado particularmente al sistema de impregnación.
Lobo y Salomón [63]	Esferas	Húmedo	2	Isotermas lineales; Adsorción al equilibrio.	No	Para un sistema $NiCl_2CrCl_3/\gamma$ - $Al_2O_3$		En vez de calcular los perfiles de concentración internos, el modelo fue usado para encontrar la difusividad efectiva del soluto al acoplar las predicciones con el agotamiento observado de la solución exterior impregnante. La influencia sobre la características de un soluto por la presencia de un segundo adsorbato se estudió.
Koniyama, Merrill, y Hansberger [46]	Cilindros Seco		1 y 2 equivalente a impregnación secuencial	Langmuir (rev.) Para la adsorción del $NiCl_2$ ; cinética (irrev.) in situ. lineal para la adsorción del $HMDO$ ; cinética de adsorción.	Precipitación in situ.	para el sistema $NiCl_2$ - $HMDO$ / $\gamma$ - $Al_2O_3$ ; $c_j$ y $c_2$	$\theta_1=0.705$ $\theta_2=8.02$	Se consideraron dos casos extremos: sin difusión y con difusión infinita de soluto. No se incluyó tiempo después del lavado de poros. Las ecuaciones aparentemente se escribieron para una geometría plana 1-B. La velocidad de penetración del líquido se derivó de la ecuación de Washburn para un tubo capilar donde se toma en cuenta una contracción geométrica de una esfera. El tiempo de impregnación permitido en los experimentos, 1 hr. parece mucho mayor que el que la solución impregnante podría tomar en llenar los poros. El $HMDO$ era la especie que más se adsorbía, componente 2.

Investigador	Geometría del Soporte	Estado Previo Soporte	Número de componentes en la solución impregnante	Cinética de Adsorción	Incluye Secado ó Reducción	Variables Estudiadas	Rango de S/c° = $\theta_j$	Comentarios
Melo, Cervello y Herrera [45]	Cilindros (2-B)	Húmedo y seco	1 y 2	Langmuir (rev.); Adsorción al equilibrio para impregnaciones húmedas, nula adsorción a adsorción cinética para una impregnación en seco durante la penetración del líquido; dos tipos de sitios de sitios de adsorción; uno es accesible a ambas especies y el otro sólo a una.	Si	1 Coesp D h <sub>u</sub> , k, $\theta_j$ , tiempo de impregnación estado previo del soporte.  2 Coesp Impregnación sucesiva, impregnación simultánea, estado previo tiempo de impregnación y efecto de aglomeración del primer impregnante.	0.74- -5.19  $\theta_1=0.89$ $\theta_2=1.48$	Una versión expandida de sus modelos previos. Los análisis de la impregnación con componente fueron exhaustivos, mientras que el análisis con dos componentes no lo fue. La velocidad de penetración al soporte cilíndrico se consideró como una velocidad de penetración en un tubo capilar arreglado en un ángulo de 45° en coordenadas (r, z). Las impregnaciones sucesivas mostraron perfiles de concentración débiles del tipo clara de huevo del segundo impregnante el cual se adsorbía menos fuertemente. Para una impregnación seca simultáneamente de dos componentes se ha considerado una nula adsorción durante el llenado de poros para el cálculo de perfiles de concentración no se obtuvieron catalizadores del tipo clara de huevo naturalmente. Catalizadores del tipo clara de huevo no se obtuvieron en una impregnación húmeda de dos componentes.
Lee y Aris [60]	Esféricas	Húmeda y Seca	1 y 2	Langmuir (rev.); Adsorción al equilibrio y cinética de adsorción	Si	k <sub>j</sub> , k <sub>j</sub> <sup>+</sup> , $\theta_j$ , C <sup>o</sup> , D <sub>p</sub> , velocidad de penetración de la solución, aire atrapado, tiempo de impregnación, estado previo del soporte.	$\theta_1, \theta_2 =$ 0.66- 36.57	

### SECADO DE UN TUBO CAPILAR

El proceso de secado se muestra en la Fig. 10 en la cual se consideran las dos primeras etapas de secado. Conforme comienza la evaporación en la boca del tubo, después de la primera etapa de calentamiento. El menisco se vuelve ligeramente cóncavo, generando una diferencia de presión en la columna líquida, iniciándose el movimiento del agua hacia la boca abierta del tubo. Continúa aumentando la curvatura del menisco en la boca del tubo de tal manera que la velocidad de flujo capilar iguala a la de evaporación (Fig. 10c). finalmente los dos meniscos se tocan (Fig. 10d) y el agua remanente se colapsa formando una capa delgada de agua sobre la boca del tubo capilar. Como ya se ha mencionado es un modelo de TUBO CAPILAR.

Iniciamos el modelo planteando la ecuación de balance de calor:

$$\rho_1 \cdot C_p \cdot \left[ \frac{\partial T}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial T}{\partial x} \right] = k_T \nabla^2 T \quad \dots (27)$$

Para una geometría cartesiana, y considerando a  $v_x$  positivo en dirección opuesta a  $x$ , por lo que la ecuación (27) queda:

$$\rho_1 \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = k_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + v \cdot \rho_1 \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad \dots (28)$$

donde  $\rho_1$ ,  $C_p$  y  $k_T$  son la densidad, el calor específico y la conductividad térmica las cuales se consideran independientes de la temperatura. Se considera también que el agua y la pared del tubo están en equilibrio térmico local. Se desconoce todo acerca de la transferencia de calor por mecanismos conductivos en el aire atrapado.

El flujo capilar de agua puede bien interpretarse por la ecuación de Washburn [69].

$$v = \frac{dx_{\phi}}{dt} = \frac{a^2 L - x_{\phi} P a}{B \rho} \left[ \frac{L}{a} \frac{2 \gamma [T(x_{\phi}, t)]}{Pa} - \frac{2 \gamma [T(0, t)]}{\tilde{a}(t)} \right] \dots (29)$$

donde  $x_{\phi}$  es la posición del menisco en movimiento,  $\tilde{a}$  es el radio de la curvatura del menisco en el extremo abierto y  $T$  es la temperatura del agua. El ángulo de contacto del menisco en movimiento se considera constante e igual a cero.

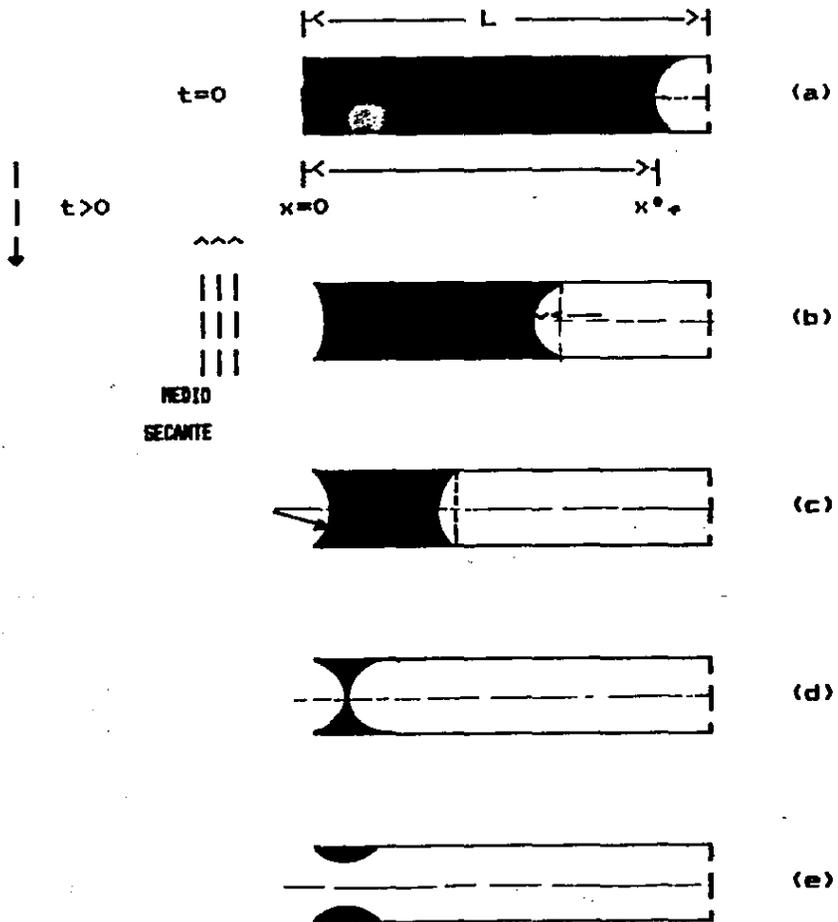


Fig. 10 Pasos del secado de un tubo capilar

Se sabe que no todo el aire es desalojado puesto que durante la impregnación de las pastillas se pueden observar pequeñas burbujas que abandonan las pastillas, empíricamente se sabe que la presión del extremo del poro esta en balance con diferentes fuerzas, y se representa por:

$$P = P_a + \frac{2\gamma}{a} \quad \dots (30)$$

Al aplicar el balance de calor, la temperatura del cuerpo esta cambiando, y se hace necesario conocer la dependencia de la temperatura de algunas de estas propiedades. Podemos tomar la ecuación de Katayama para la tensión superficial [86],

$$\left[ \frac{M}{\rho_1 - \rho_v} \right]^{2/3} = C(T_c - T) \quad \dots (31)$$

en la cual M es el peso molecular,  $\rho_v$  es la densidad de vapor,  $T_c$  es la temperatura crítica y C es una constante. Ya que  $\rho_v$  es muy pequeña comparada con  $\rho_1$  y esta es una función muy débil de la temperatura, la ecuación (31) puede aproximarse por:

$$Y(T) = \frac{Y(T_0) \cdot (T_c - T)}{T_c - T_0} \quad \dots (32)$$

Inicialmente el agua se encuentra quieta y a una temperatura uniforme por lo que a  $t = 0$ .

$$x_f = x_0 = \frac{\sigma}{1 + \sigma} \cdot L, \quad v = 0 \quad \sigma = 2 \gamma / a \cdot P_a$$

$$T = T_0 \quad \text{para} \quad 0 \leq x \leq x_f \quad \dots (33)$$

En la boca del tubo abierto al medio calefactor, el agua se evapora y es portada por el mismo medio. Por un balance de masa, la velocidad de flujo capilar iguala a la velocidad de transferencia convectiva de vapor de tal forma que, en  $x = 0$ ,

$$p_{1,v} = h_m \cdot (p_v - p_{v^*}) \quad \dots (34)$$

donde  $h_m$  es el coeficiente de transferencia de masa convectivo,  $p_{v^*}$  es la densidad de vapor del medio secante y  $p_v$  es la densidad del vapor en equilibrio con el agua en la boca del tubo. Debido a la capilaridad, la densidad de vapor en contacto con el menisco cóncavo es más pequeña que la que se ejerce sobre una superficie plana. La relación entre las dos cantidades viene dada por la ecuación de Kelvin [87]

$$p_v = p_{v^*} \cdot \exp \left[ \frac{-V_1 \cdot \frac{2\gamma(T)}{a}}{R \cdot T} \right] \quad \dots (35)$$

en la cual  $p_{v^*}$  es la densidad de vapor saturado sobre una superficie plana,  $V_1$  es el volumen molar del líquido y  $T$  es la temperatura. Para el agua, los valores de  $p_{v^*}$  seleccionados a ciertas temperaturas se dan en la tabla B.

TABLA B  
Densidad de Vapor de Agua Saturado (tomado de  
Engineering Science Data, Vol. 1.

T (°C)	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
$p_{v^*} \times 10^3$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.73	3.04	5.12	8.30	13.0	19.8	29.3	42.4	59.8	82.6

Los datos se ajustan a un polinomio por el método de los mínimos cuadrados, usando la característica de los polinomios ortogonales de que para cada grado que se aumenta del polinomio, es fácil calcular la contribución a la variancia de la parte no explicada y de allí deducir con un nivel de significación del 95% cual es el grado del polinomio que reporta un mejor ajuste. La expresión encontrada es

$$\rho_{VS} \times 10^3 = 0.56894 + 0.17898 \times 10^{-4} T + 0.19634 \times 10^{-2} T^2 - 0.70882 \times 10^{-6} T^3 + 0.44901 \times 10^{-8} T^4 \dots (36)$$

en la cual  $\rho_{VS}$  esta expresada en g/cm<sup>3</sup> y T en °C. La velocidad convectiva de transporte de calor del medio secante al agua en la boca del tubo capilar debe ser igual a la suma de la velocidad de transporte conductivo de calor en el agua mas el consumo de energía en la evaporación del agua por el calor latente de evaporación, por lo que en  $x=0$ ,

$$h_T \cdot (T^* - T) = -k_T \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} + \lambda \cdot v \cdot \rho_l \dots (37)$$

donde  $h_T$  es el coeficiente de transporte convectivo de calor,  $T^*$  es la temperatura del medio secante y es el calor de evaporación, el cual se considera constante. Otra suposición es la nula transferencia de calor a través del menisco en movimiento, de tal forma que en  $x = x_+$ ,

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \dots (38)$$

Nuevamente es de gran conveniencia adimensionalizar las ecuaciones a fin de dar un tratamiento paramétrico. Para el caso de secado es posible elegir parámetros adimensionales bien concisos, puesto que hay un tiempo finito en el cual el menisco en movimiento alcanza la boca del tubo capilar, esto nos permite plantear.

$$X = \frac{x}{L}, \quad \tau = \frac{t}{\tilde{t}}, \quad \tilde{t} = \frac{B \cdot \mu \cdot L^2}{a^2 \cdot \rho_a}, \quad v^* = \frac{v}{\hat{v}}, \quad \hat{v} = \frac{L}{\tilde{t}}$$

$$T^* = \frac{T - T_0}{T^* - T_0}, \quad \tilde{D}_T = \frac{\alpha_T \cdot \tilde{t}}{L^2}, \quad \alpha_T = \frac{k_T}{\rho_l \cdot C_p} \dots (38)$$

$$H_m = \frac{h_m \cdot \rho_v}{\rho_l \cdot \hat{v}}, \quad Bi_T = \frac{h_T \cdot L}{k_T}, \quad \tilde{v} = \frac{k_T \cdot (T^* - T_0)}{\lambda \cdot \rho_l \cdot L}$$

Al poner las ecuaciones (28)-(38) en forma adimensional, resulta:

$$\frac{\partial T^*}{\partial \tau} = \tilde{D}_T \frac{\partial^2 T^*}{\partial X^2} + v^* \frac{\partial T^*}{\partial X} \quad \dots (39)$$

$$v^* = \frac{-dX_p}{d\tau} = \frac{1 - X_p \quad 2 Y [T(X_p(\tau), \tau)] \quad a \cdot Pa \quad 2 Y [T(0, \tau)]}{X_p(\tau) \quad \tilde{a}(\tau) \cdot Pa} \quad \dots (40)$$

$$\frac{Y(T)}{Y(T_0)} = \frac{T_c - T}{T_c - T_0} \quad \dots (41)$$

en  $\tau = 0$ ,

$$X_p = X_p^0 = \frac{\sigma}{1 + \sigma} \quad \dots (42)$$

$$v^* = 0$$

$$T^* = 0$$

en  $X = 0$

$$v^* = H_m \cdot \left( \frac{p_v}{p_{v,s}} - 1 \right) \quad \dots (43)$$

$$\frac{p_v}{p_{v,s}} = \frac{p_{v,s} [T(0, \tau)]}{p_{v,s}} \cdot \exp \left[ \frac{\int_0^x \left( -\hat{Q}_1 \cdot \frac{2 Y [T(0, \tau)]}{\tilde{a}(\tau)} \right) dx}{R \cdot T(0, \tau)} \right] \quad \dots (44)$$

$$\frac{\rho_{v-}}{\rho_{v-}} = \frac{10^{-8}}{\rho_{v-}} \cdot [0.56894 + 0.17898 \times 10^{-4} T + 0.19634 \times 10^{-8} T^2 - 0.70882 \times 10^{-8} T^3 + 0.44901 \times 10^{-6} T^4] \dots (45)$$

$$BiT \cdot (1 - T^*) = \frac{\partial T^*}{\partial X} + v^* \cdot \frac{\partial T^*}{\partial Y} \dots (46)$$

y en  $X = X_*(\tau)$

$$\frac{\partial T^*}{\partial X} = 0 \dots (47)$$

Ya que la velocidad de flujo capilar y los perfiles de temperatura dependen uno de otro, el anterior sistema de ecuaciones conforma un problema de condiciones de frontera movibles. La conveniencia numérica apunta hacia el planteamiento normalizado del problema, por lo que, si:

$$Y = X/X_*(\tau) \dots (48)$$

tal que las condiciones de frontera movibles  $X_*(\tau)$  queda fija para  $Y = 1$ . En coordenadas  $(Y, \tau)$ , las ecuaciones (39), (46) y (47) resultan.

$$\frac{\partial T^*}{\partial \tau} = \frac{\tilde{D}_\tau}{X_*^2(\tau)} \cdot \frac{\partial^2 T^*}{\partial Y^2} + \frac{v^*}{X_*(\tau)} \cdot (1 - Y) \cdot \frac{\partial T^*}{\partial Y} \dots (49)$$

en  $Y = 0$ .

$$BiT \cdot (1 - T^*) = - \frac{1}{X_*^2(\tau)} \cdot \frac{\partial T^*}{\partial Y} + v^* \cdot \frac{\partial T^*}{\partial Y} \dots (50)$$

para  $Y = 1$ .

$$\partial T / \partial Y = 0 \quad \dots (51)$$

Si el menisco se mueve de  $X_w(\tau)$  a  $X_w(\tau + \Delta\tau) = X_w(\tau) - \Delta X_w$  en el tiempo  $\Delta\tau$ , se fija  $\Delta X_w$  y se encuentra  $\Delta\tau$  de la siguiente manera:

1).- Al inicio del secado podemos considerar que el menisco se mueve tan lentamente que el perfil de temperatura en el tiempo  $\tau + \Delta\tau$  es el mismo que al tiempo  $\tau$ . Esto es  $T^*(Y, \tau + \Delta\tau) = T^*(Y, \tau)$ .

2).- Una vez planteado lo anterior, al igualar las ecuaciones (40) y (43) y sustituyendo  $\rho_v / \rho_w$ , de la ecuación (45) en la ecuación (44) resulta una ecuación algebraica no lineal cuya incógnita es  $a(\tau + \tau)$ , correspondiente al radio de curvatura del menisco en la boca abierta del poro. Al encontrarse  $a(\tau + \Delta\tau)$ ,  $v^*(\tau + \Delta\tau)$  se obtiene de la ecuación (38) y por lo tanto;

$$\tau = \frac{2 \Delta X_w}{v^*(\tau) + v^*(\tau + \Delta\tau)} \quad \dots (52)$$

3).- Con  $v^*(\tau + \Delta\tau)$  conocida, se puede encontrar  $T^*(Y, \tau + \Delta\tau)$  al resolver las ecuaciones (49), (50) y (51).

4).- Del perfil de temperatura anterior calculado, se toman ahora los valores para las temperaturas  $T^*(x = X_w(\tau + \Delta\tau), \tau + \Delta\tau)$  y  $T^*(x = 0, \tau + \Delta\tau)$  con los cuales se procede a la siguiente iteración para el paso 2), lo que resulta en un valor mejorado de  $a(\tau + \Delta\tau)$ ,  $v^*(\tau + \Delta\tau)$  y  $\Delta\tau$ , hasta que la diferencia de valores sucesivos de  $\Delta\tau$  sea menor que el grado de aproximación  $\epsilon_x$  pre-establecido.

5).- Este ciclo se repite, hasta que el menisco en movimiento alcanza el grado de aproximación prescrito  $\epsilon_x$ .

Al principio del secado  $P_v \rightarrow P_{v_s}(T_0)$ , por lo que el agua no comenzará a evaporarse hasta que la temperatura en la boca del tubo se eleve a tal valor que  $P_v \leq P_{v_s}(T_0)$ . La Fig. 11 muestra cómo este calentamiento tiene lugar. Dependiendo del medio secante y sus condiciones, este primer periodo de calentamiento ocurre en el  $\frac{1}{4}$  de minuto inicial, después de lo cual la temperatura continúa elevándose, pero los perfiles de temperatura experimentan ya, muy poco cambio después del primer minuto, alcanzando un estado estacionario a alrededor de los dos minutos. Y la Fig. 12 una curva típica de velocidad de secado como una función del contenido de humedad, ambas variables son cantidades relativas basadas en sus valores iniciales. El proceso de secado comienza con un corto periodo de precalentamiento sin evaporación de agua, seguido de un periodo de aumento de velocidad de secado. La etapa de velocidad constante de secado comienza alrededor del minuto y medio, persistiendo hasta que el agua se seca aproximadamente a los 8 minutos.

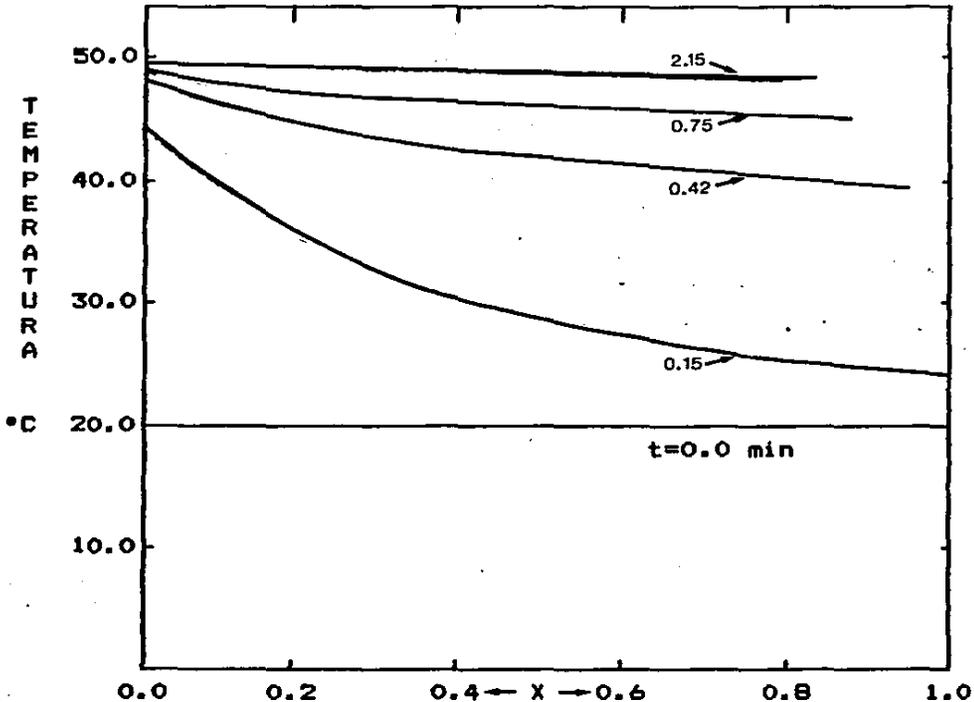


Fig. 11 Desarrollo de los perfiles de temperatura

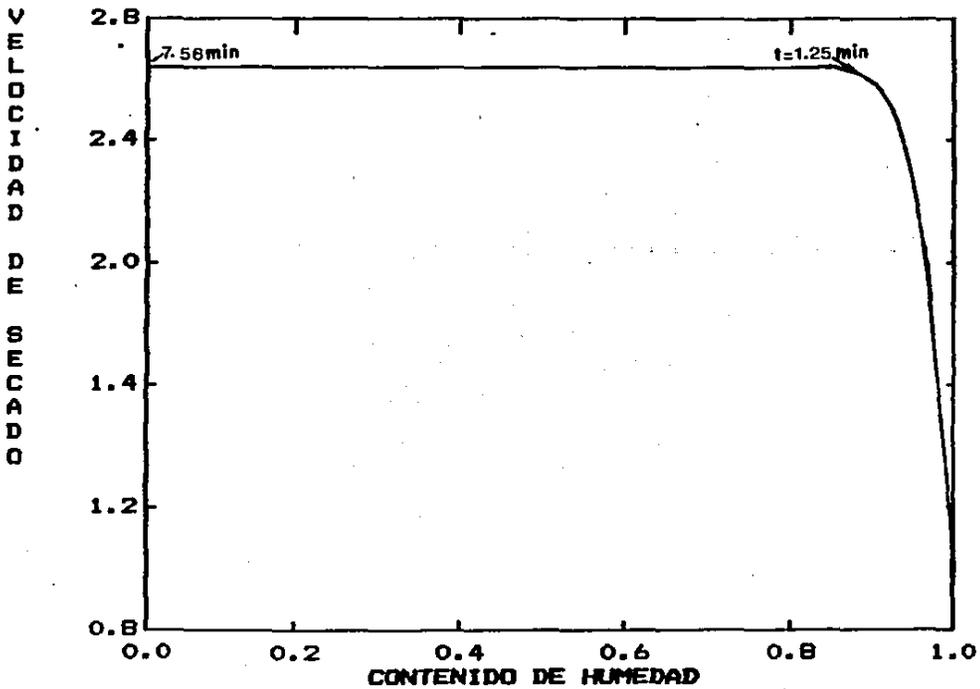


Fig. 12 Curva de velocidad de secado.

### REDISTRIBUCION CATALITICA DURANTE EL SECADO

La redistribución catalítica en el secado y considerada para un tubo capilar, en el que la diferencia con la esfera, consistirá precisamente en las coordenadas de las ecuaciones mas la inclusión de un término convectivo.

Para las dos especies impregnantes las ecuaciones son.

$$Dp_1 \cdot \frac{\partial^2 C_{p1}}{\partial x^2} + v \cdot \frac{\partial C_{p1}}{\partial x} = \frac{\partial C_{p1}}{\partial t} + \frac{\rho_a}{\alpha_p} \cdot \frac{\partial Ca_1}{\partial t} \quad \dots (53)$$

$$Dp_2 \cdot \frac{\partial^2 C_{p2}}{\partial x^2} + v \cdot \frac{\partial C_{p2}}{\partial x} = \frac{\partial C_{p2}}{\partial t} + \frac{\rho_a}{\alpha_p} \cdot \frac{\partial Ca_2}{\partial t}$$

Tomando de la tabla 6 uno de los mecanismos de adsorción de Langmuir, por ejemplo el mecanismo I representado por:

$$Ca_1 = \frac{S_f \cdot C_{p1} \cdot K_1}{[1 + K_1 \cdot C_{p1} + K_2 \cdot C_{p2}]}$$

$$Ca_2 = \frac{S_f \cdot C_{p2} \cdot K_2}{[1 + K_1 \cdot C_{p1} + K_2 \cdot C_{p2}]} \quad \dots (54)$$

donde

- $S_f$  : Fracción de sitios compartidos por ambas especies.
- $K_i$  : Constantes de equilibrio de adsorción de la especie i.

Tomando las derivadas con respecto al tiempo para la ecuaciones (54) y suponiendo que se alcanza el equilibrio instantáneo, resulta en.

$$\frac{\partial Ca_1}{\partial t} = \frac{S_f \cdot K_1 + S_f \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot Cp_2}{[1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]^2} \cdot \frac{\partial Cp_1}{\partial t} - \frac{S_f \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot Cp_1}{[1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]^2} \cdot \frac{\partial Cp_2}{\partial t}$$

..... (55)

$$\frac{\partial Ca_2}{\partial t} = \frac{S_f \cdot K_2 + S_f \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot Cp_1}{[1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]^2} \cdot \frac{\partial Cp_2}{\partial t} - \frac{S_f \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot Cp_2}{[1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]^2} \cdot \frac{\partial Cp_1}{\partial t}$$

para  $t = 0$ .

$$\begin{aligned} Cp_j &= Cp_j(x, 0) \\ Ca_j &= Ca_j(x, 0) \end{aligned} \quad \text{para } 0 \leq x \leq x^* \quad \dots (56)$$

en  $x = 0$ .

$$v \cdot Cp_j + Dp_j \cdot \frac{\partial Cp_j}{\partial x} = 0 \quad \dots (57)$$

para  $x = x^*(t)$

$$\frac{\partial Cp_j}{\partial x} = 0 \quad \dots (58)$$

La distribución inicial en la ecuación (56) son aquellas conseguidas en el proceso anterior de impregnación húmeda. La ecuación (57) significa que el flujo total de cada componente es cero en la boca del tubo capilar. Y la ecuación (58) manifiesta el hecho de la no existencia de transporte difusional de soluto a través del menisco en movimiento.

El balance de masa para la cantidad total de cada componente, requiere que el soluto adsorbido y el no adsorbido se conserve, esto es;

$$\int_0^{x_f(t)} C_{p,j}(x,t) \cdot dx + \frac{\rho_a}{\alpha_p} \int_0^{x_f(t)} C_{a,j}(x,t) \cdot dx + \frac{\rho_a}{\alpha_p} \int_{x_f(t)}^{x_{f^0}} C_{a,j}'(x) \cdot dx$$

$$= \int_0^{x_{f^0}} C_{p,j}(x,0) \cdot dx + \frac{\rho_a}{\alpha_p} \int_0^{x_{f^0}} C_{a,j}(x,0) \cdot dx + \dots (59)$$

$$= \int_0^{\epsilon_w} C_{p,j}(x,t_w) \cdot dx + \frac{\rho_a}{\alpha_p} \int_0^{\epsilon_w} C_{a,j}(x,t_w) \cdot dx + \frac{\rho_a}{\alpha_p} \int_{\epsilon_w}^{x_{f^0}} C_{a,j}'(x) \cdot dx$$

donde  $C_{a,j}'$  es la concentración en la superficie del soluto  $j$  remanente en la pared del tubo, va sin agua y  $t_w$  es el tiempo para el cual el menisco en movimiento alcanza  $\epsilon_w$ , esto es para cuando se considera completo el proceso de secado.

Por ahora no se considera la precipitación de solutos durante esta etapa. El apoyo a esta consideración estriba en que a menudo la concentración del soluto no excede su punto de saturación. Por ejemplo, para una solución de ácido cítrico acuosa, el valor de saturación es de 3.6 mol/L y para una solución de ácido cloroplátnico, la concentración de saturación puede considerarse como infinita, ya que la forma sólida del ácido deliquesce aún en aire húmedo.

Cuando  $x_f = \epsilon_w$ , al final del secado, se considera que el soluto restante se deposita uniformemente en la boca del tubo en un área muy pequeña.

La forma final de las ecuaciones (53) a (58) se obtiene transformando esta en su forma adimensional, usando el procedimiento descrito en el apéndice B mas las características proporcionadas por los parámetros adimensionales utilizados en el balance de calor.

Como se puede observar para las ecuaciones (53), estas corresponden a una geometría cartesiana con el término convectivo añadido lo que simplifica su tratamiento con respecto a la geometría cilíndrica.

## C A P I T U L O 4

## RESULTADOS

### IMPREGNACION CON UN COMPONENTE

De los resultados del modelo para un componente, se pudo observar que la forma de los perfiles de distribución interna tomaban siempre un patrón de penetración, tal como el observado en la Fig. 13, el que concuerda con los reportados en la literatura [45], [66] y otros. Donde el precursor entra a la pastilla y se deposita en la parte externa como una capa, la que se vuelve más rala en el borde de penetración del precursor. A medida que pasa el tiempo, el precursor penetra por difusión hacia el interior depositándose en aquellos sitios activos que encuentra, proceso como ya se dijo al equilibrio, los que se encuentran desocupados hacia el centro de la pastilla, este equilibrio se ve constantemente alterado por el cambio de concentración del precursor en el líquido que llena poros provocado por los gradientes de concentración de la solución externa impregnante con respecto a la de la pastilla en cualquier punto interno, lo que causa la difusión del precursor, esto provoca el movimiento permanente de perfiles en el tiempo, y como puede observarse en la Fig. 13, decae en su parte más externa a la par que decae la concentración de la solución externa impregnante, hasta que el proceso alcanza un equilibrio total, cuando cesa la difusión, y sólo se mantiene el equilibrio local para cada punto de la pastilla.

Durante esta parte del trabajo, nunca se pudo observar perfiles con forma de pico, Vincent y Merrill [57], observaron un pico pequeño hacia el exterior de la pastilla, pero lo atribuyeron a la pérdida de precursor durante el manipuleo de las pastillas en las etapas posteriores a la impregnación. Esto no se observa en las pastillas impregnadas con potasio [66], proceso llevado a cabo en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química UNAM, y discutida la concordancia del modelo con estos resultados más adelante.

Ya que la difusión es el paso dominante del modelo, es por lo que se pensó en manipular los parámetros, sobre todo el de concentración de la solución externa impregnante, a fin de provocar los perfiles en forma de pico del tipo clara de huevo, lo que se consiguió sólo mediante la suposición de emplar pasos de impregnación secuenciales, tal como se describe en los siguientes ejemplos:

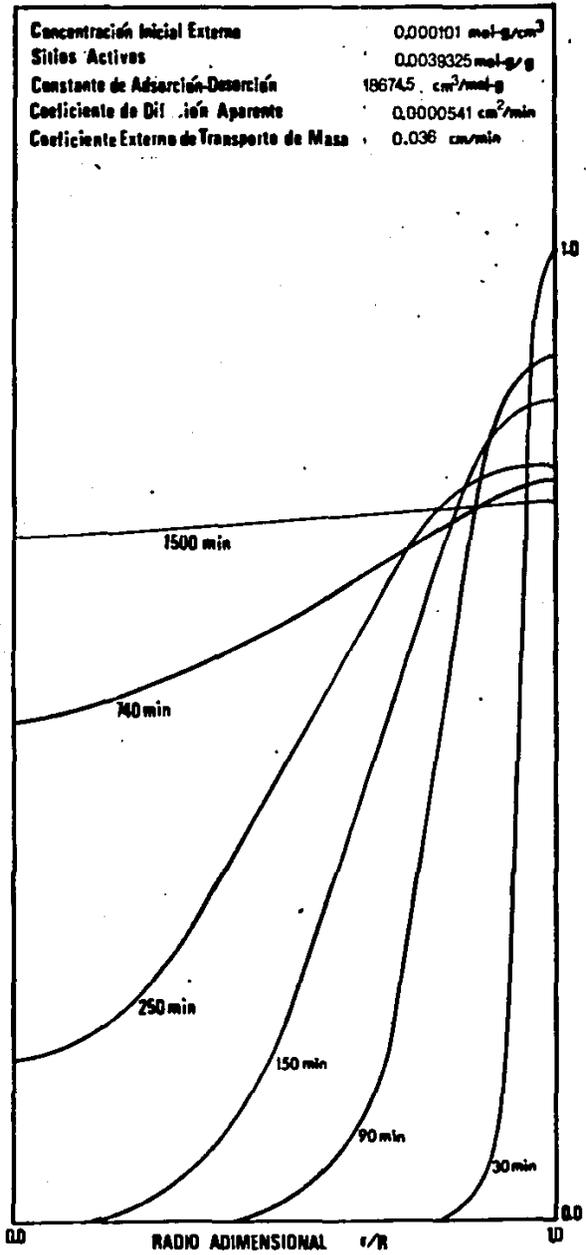
**PRIMER CASO:** Si se desea una banda sub-superficial se plantea el siguiente procedimiento.

- 1).- Impregnar las pastillas hasta un tiempo fijado, con los valores paramétricos dados en la Fig. 13, este podría ser 250 minutos.
- 2).- Se desaloja la solución impregnante y se colocan las pastillas en solvente puro o de muy baja concentración de soluto, esto provoca ahora un movimiento de soluto de la pastilla hacia el exterior debido al gradiente de concentración, moviendo los perfiles conforme cambia el equilibrio local en cada punto de la pastilla, sobre todo abatiendo la concentración en el borde externo de la pastilla, y forma picos del tipo clara de huevo muy cerca de la superficie externa en tiempos cortos, decreciendo estos posteriormente conforme el soluto sale de las pastilla y localizándose más hacia el centro de la pastilla. Estos perfiles se pueden observar en la Fig. 14.

En ocasiones la impregnación tiene como propósito restar actividad catalítica, impregnando un compuesto que se adhiere a sitios activos que de otra manera serían utilizados por alguna reacción lateral no deseada. Tal es el caso de las reacciones de tiolación de etanol estudiadas por J. Ramírez, E. Romero y A. F. Aguilera [66]. Por lo que podría presentarse un;

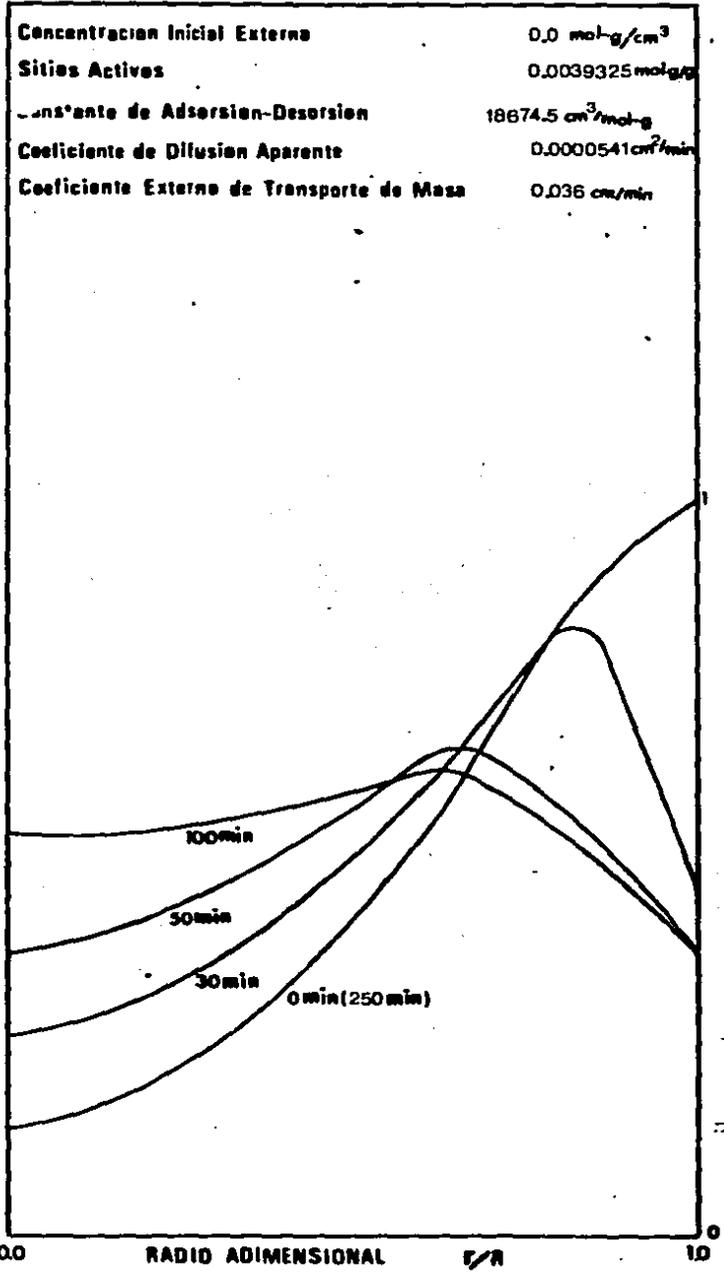
**SEGUNDO CASO:** Si se desea una depresión subsuperficial se plantea el siguiente procedimiento:

- 1).- Se impregna la pastilla hasta una distribución homogénea, tal como la mostrada en la Fig. 13 para un tiempo de 1500 min.
- 2).- Se desaloja la solución y se procede tal como en el punto 2) del caso anterior, y como se ha dicho en otra parte de este trabajo, el gradiente de concentración provoca ahora la difusión del precursor hacia la solución externa cuya concentración es menor, cayendo el perfil hacia el exterior de la pastilla, lo que se puede observar en la Fig. 15 con los perfiles de línea continua para 50 y 75 min. de este paso.
- 3).- Nuevamente se desaloja la solución y se procede a vaciar al recipiente que contiene las pastillas, una solución de concentración alta, de nuevo alterando los gradientes de concentración, con difusión ahora hacia el interior de las pastillas, lo que causa una elevación en la concentración cercana a la superficie. Esto requiere ya, de tiempos bajos, lo que puede verse en la Fig. 15 con la línea discontinua a 25 min. de haber empezado este último paso.



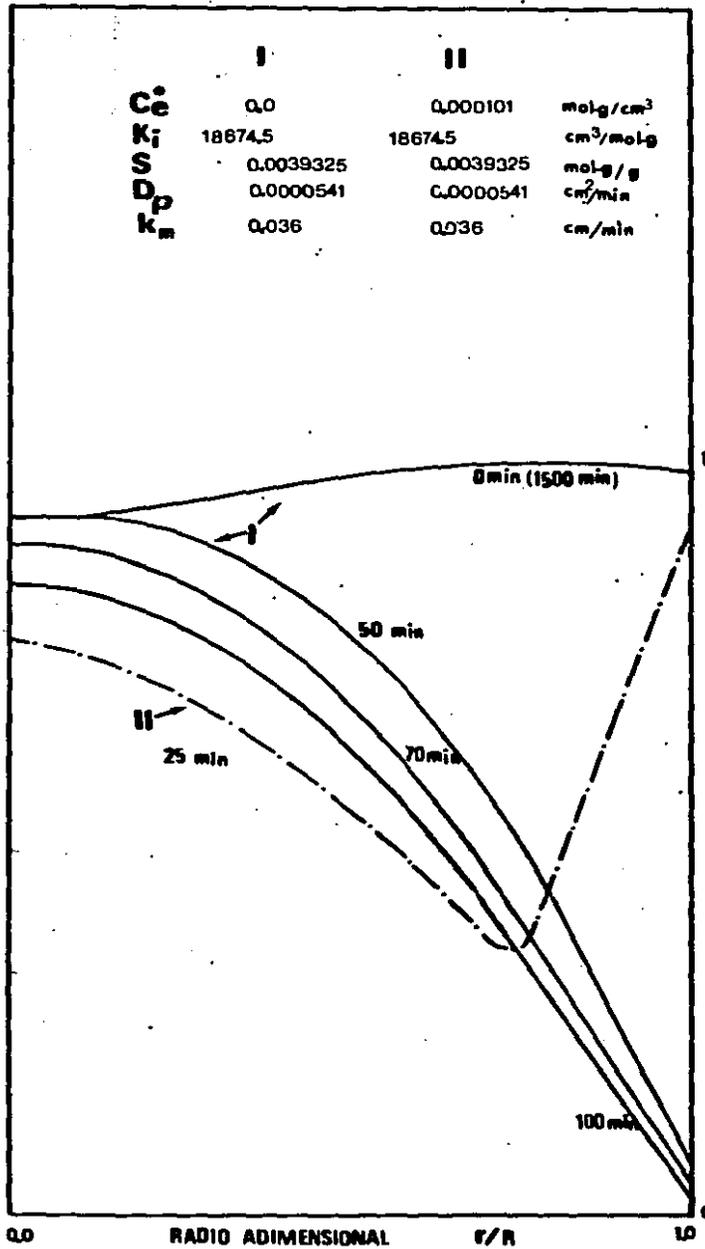
CONCENTRACION ADIMENSIONAL DEPOSITADA SOBRE SOPORTE.

Fig.13



CONCENTRACION ADIMENSIONAL DEPOSITADA SOBRE SOPORTE

Fig. 14



CONCENTRACION ADIMENSIONAL DEPOSITADA SOBRE SOPORTE

Fig. 15

### IMPREGNACION CON DOS COMPONENTES

Como se ha mencionado anteriormente y lo han demostrado varios autores [23,32,38]. Colocando un competidor durante la impregnación se forman bandas del tipo clara de huevo. Dentro del análisis paramétrico se buscarán aquellas condiciones que correspondan a esta respuesta y a otras comúnmente encontradas. Para la búsqueda se elige un esquema de valores cambiantes de los parámetros, lo que nos lleva a apreciar la forma como los perfiles se presentan.

La tabla 9 esquematiza la variación paramétrica de los cuatro factores más importantes, dejando al último sin apreciable variación, debido a que como se puede apreciar en la Fig.8 y en el transcurso de los resultados obtenidos en este trabajo no influye apreciablemente en la obtención de esas bandas subsuperficiales.

Tabla 9

P A R A M E T R O	Componente 1		Componente 2					
	A L T A		B A J A					
Concentración Externa $C_e$	A L T A		B A J A					
Constante de Equilibrio $K_1$	Alta	Baja	Alta	Baja	Alta	Baja		
Coefficiente de Difusión $D_p$	Alta	Baja	Alta	Baja	Alta	Baja	Alta	Baja
Sitios Activos $S_1$	A l t a		B a j a					

## DESCRIPCION DE LA IMPREGNACION SIMULTANEA CON DOS COMPONENTES

Los valores de los parámetros considerados en la tabla 9, fueron especificados a partir de aquellos encontrados para la impregnación de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con potasio [66]. Esta impregnación es de carácter muy fuerte. Además de servir como base de variación de parámetros, los resultados que de aquí surjan, podrán ser utilizados en la interpretación de aquellos obtenidos experimentalmente, como posteriormente se hace al final de este capítulo con un caso específico.

Cada una de las siguientes gráficas representan los perfiles de los dos componentes para ciertos tiempos elegidos desde las corridas en la computadora, los cuales fueron también graficados. Sin embargo para cada corrida se dispone de datos numéricos para muchos otros valores del tiempo. La graficación en cada corrida permitía la rápida evaluación del efecto de los parámetros, lo que facilitaba la variación de estos, a valores que se pensase pudiesen afectar fuertemente los perfiles, con ello dejándonos ver los alcances de este modelo de una manera más eficiente y expedita.

Comúnmente en estas gráficas, el componente (1) se representa con una línea discontinua, y el componente (2) con una continua, a no ser que se especifique lo contrario.

## INTERPRETACION FISICA DE LA IMPREGNACION SIMULTANEA

Como se ha mencionado, comienza al colocar las pastillas en la solución impregnante que contiene los dos precursores, estos penetran a los poros por el mecanismo de difusión, y en competencia se quemisorben sobre los sitios activos, que al inicio están libres y en cantidad suficiente para ambos componentes, esto se observa comúnmente porque en los primeros tiempos, los perfiles de ambos componentes tienden a caer

## DESCRIPCION DE LA IMPREGNACION SIMULTANEA CON DOS COMPONENTES

Los valores de los parámetros considerados en la tabla 9, fueron especificados a partir de aquellos encontrados para la impregnación de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con potasio [66]. Esta impregnación es de carácter muy fuerte. Además de servir como base de variación de parámetros, los resultados que de aquí surjan, podrán ser utilizados en la interpretación de aquellos obtenidos experimentalmente, como posteriormente se hace al final de este capítulo con un caso específico.

Cada una de las siguientes gráficas representan los perfiles de los dos componentes para ciertos tiempos elegidos desde las corridas en la computadora, los cuales fueron también graficados. Sin embargo para cada corrida se dispone de datos numéricos para muchos otros valores del tiempo. La graficación en cada corrida permitía la rápida evaluación del efecto de los parámetros, lo que facilitaba la variación de estos, a valores que se pensase pudiesen afectar fuertemente los perfiles, con ello dejándonos ver los alcances de este modelo de una manera más eficiente y expedita.

Comúnmente en estas gráficas, el componente (1) se representa con una línea discontinua, y el componente (2) con una continua, a no ser que se especifique lo contrario.

## INTERPRETACION FISICA DE LA IMPREGNACION SIMULTANEA

Como se ha mencionado, comienza al colocar las pastillas en la solución impregnante que contiene los dos precursores, estos penetran a los poros por el mecanismo de difusión, y en competencia se quemisorben sobre los sitios activos, que al inicio estan libres y en cantidad suficiente para ambos componentes, esto se observa comúnmente porque en los primeros tiempos, los perfiles de ambos componentes tienden a caer

pronunciadamente hacia el interior de las pastillas. Unos momentos después que se ha formado el cascarón externo, que debe ser delgado, comienzan a manifestarse de lleno, dependiendo de los valores de los parámetros usados, las características de la impregnación simultánea en competencia de los dos precursores.

Una forma de explicar la formación de los picos, se dá al considerar precisamente la parte de adsorción-desorción de este modelo, y que puede analizarse a partir de las ecuaciones (13)-(17). De la ecuación (16), si planteamos:

$$\frac{Ca_1}{S} = \theta_1 \quad \dots (60)$$

nos resulta el sistema;

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{1}{K_1 C_{p1}}\right) \cdot \theta_1 + \theta_2 &= 1 \\ \theta_1 + \theta_2 \cdot \left(1 + \frac{1}{K_1 C_{p2}}\right) &= 1 \end{aligned} \quad \dots (61)$$

donde  $\theta_i$  es la cobertura de cada especie sobre la superficie y:

$$\Sigma \theta_i + \theta_v = 1 \quad \dots (62)$$

resolviendo el sistema (61), resulta;

$$K_1 = \frac{\theta_1}{(1 - \theta_1 - \theta_2) \cdot C_{p1}} \quad \dots (63)$$

$$K_2 = \frac{\theta_2}{(1 - \theta_1 - \theta_2) \cdot C_{p2}} \quad \dots (64)$$

que son las constantes de Langmuir en función de la cobertura y de la concentración de los componentes en el líquido que llena poros.

Analizando de esta manera cualquiera de las Figuras, por ejemplo la Fig. 16, observamos la formación de un pequeño pico para el componente (2), esto nos lleva a considerar que para este momento y en esta posición, aumenta la cobertura  $\theta_2$ ,  $K_2$  debe permanecer como una constante, por lo que el denominador de la ecuación (64) debe aumentar también. De la Fig. 32 observamos que los perfiles de concentración en el líquido que llena poros, nunca forma picos, siempre decae hacia el interior de la pastilla para ambos componentes, sin embargo para este ejemplo, la mayor difusión del componente (2) permite una penetración más rápida y por lo tanto un declive menos pronunciado, lo que significa que la especie (2) alcanzó primero esta posición sin encontrar competencia del componente (1), por lo que incrementó su concentración depositada, este fenómeno lo podemos observar mucho más pronunciado en la Fig. 19, donde la difusión del componente (2) es muy alta. Arriba posteriormente a esta posición el componente (1), modificando la concentración en el líquido que llena poros, y con ello el equilibrio y como  $K_2$  es más pequeña que  $K_1$ , la fuerte competencia del componente (1), hace que el componente (2) se retire hacia el interior, disolviendo el pico pequeño ya formado.

El área superficial interna como es de suponer, se encuentra mayoritariamente hacia el exterior de la pastilla, de modo que conforme algún perfil se encuentra cerca del centro, también el porcentaje de cobertura para esas posiciones baja considerablemente, por ello la mayoría de las características de la impregnación simultánea se encuentra donde está la mayor área de competencia, cerca del exterior.

Para el caso de la Fig. 16, la formación del pico de 600 min. del componente (1), nos indica que la cobertura  $\theta_1$  aumenta,  $K_1$  tiene un valor mayor, por lo que no será retirado por el componente (2),  $K_1$  debe mantenerse constante, por lo que el denominador de la ecuación (63) debe también aumentar,  $C_{p1}$  como ya se mencionó no aumenta tanto, por lo que  $\theta_2$  debe disminuir, lo que significa que el componente (2) se retira de esta posición, esto se confirma por su mayor difusión, disminuyendo por lo tanto  $C_{p2}$  y manteniendo constante  $K_2$ . Para estos tiempos se ha dado la mayor competencia en mucha del área superficial interna, quedando solamente la parte cenral de la pastilla, y como puede observarse en la

Fig. 16, el centro ya fué alcanzado a los 600 min. por el componente (1). El mayor valor de  $K_1$  le permite al componente (1) tomar la pequeña porción del área superficial del centro de la pastilla, levantando apreciablemente el perfil de concentración depositada en este punto, lo que como ya se mencionó dada la poca participación en el centro del fenómeno de competencia, no altera casi nada las características de la impregnación hacia el exterior.

La rapidéz con la que se alcanza el centro de la pastilla por los factores mencionados para el componente (1) del caso anterior, tiene que ver con la concentración inicial de la solución externa, entré mayor sea ésta con respecto al otro componente, más rápido se alcanza el centro y desde posiciones más alejadas de él, esto se observa en la Fig. 17, y más aún cuando se le impone al modelo la característica de que la competencia no se dá sobre toda el área superficial interna para ambos componentes, sino que el componente (1) dispone de más área de quemisorción que el componente (2), lo que puede observarse en la Fig. 25.

A continuación se resume la influencia de cada uno de los parámetros por separado con respecto a la serie de gráficas presentadas.

**Nota:** A continuación se da referencia a algunas gráficas las que pueden observarse después de las conclusiones

ACTIVADOR 1 - - - - - ACTIVADOR 2 ———

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA : Gmol/cm <sup>3</sup>	0.0001010	0.0001010
SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE : Gmol/G	0.0039325	0.0039325
CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION : cm <sup>3</sup> /Gmol	35000.00000	18674.50000
COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE : cm <sup>2</sup> /min	0.000025	0.0000581
COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA : cm/min	0.39471	0.39471

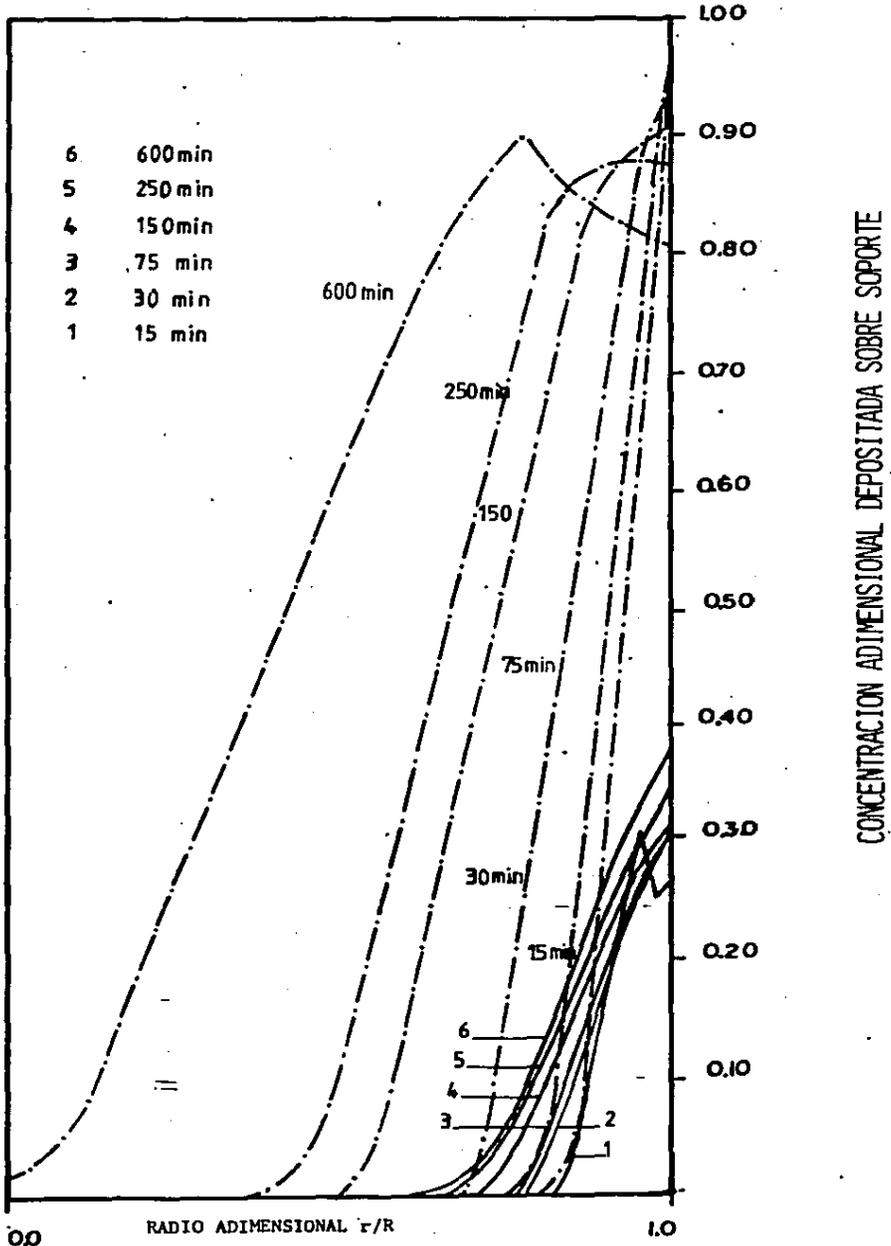


Fig. 16

## ANALISIS PARA LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Para un valor alto de esta constante impuesta al primer componente se consigue un frente de penetración rápido seguida de un declive muy pronunciado, estos valores altos parecen tomar un papel importante en la formación de picos; porque como se explicó en el ejemplo, una vez que ha dominado en la competencia, desaloja al otro componente y se acumula, presentando los picos, pero esto sólo ocurre si su difusión es menor. Cuando la difusión de este componente tiende a ser mucho menor que la del segundo, el que forma picos es el otro componente, bajo el mecanismo explicado en el ejemplo. Las impregnación con valores altos de esta constante se puede apreciar en las figuras 16, 18. 22 y 26

Conforme disminuyen los valores de esta constante, la especie activa cuyo valor de constante es menor comienza a formar bandas o picos no importando si su concentración es mayor o menor que la del otro componente activo, siempre y cuando la difusión de este sea mayor, lo que se observa en las Figs. 18-21 y 23-28.

Cuando las constantes de equilibrio son pequeñas, domina la difusión de las especies, penetrando ambas sin la visible formación de picos, esto puede observarse en la Fig. 29.

## ANALISIS PARA EL COEFICIENTE EFECTIVO DE DIFUSION

Este coeficiente parece ser de gran importancia, puesto que dependiendo de su valor relativo, es la penetración, la forma y la altura de los picos formados. Tomando valores reportados en la literatura, Tablas 2 y 3 y que aproximadamente tienen el valor de  $1 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/min.. Se puede observar en las Figs. 20, 21, 23-25, 27 28, 30-31 que cumpliendo con estos valores, los picos formados se encuentran relativamente cerca de la superficie externa de la pastilla. Esto también sucede con los trabajos de Hegedus et al. [32], Lee y Aris [60], Melo et al. [45], cuyos valores de la constante de equilibrio son pequeñas, por lo tanto no reporta picos internos. Los trabajos

experimentales de impregnación desafortunadamente no reportan valores para estos coeficientes. Por lo que la restricción impuesta al modelo de la independencia de estos coeficientes pueda no ser del todo correcta y deba llevarse a un análisis más profundo de las características de esta variable o por lo menos, al momento de utilizar el modelo para que, a partir de datos experimentales se encuentren los valores de estos coeficientes, no se hagan independientemente, sino que simultáneamente se lleve a cabo su cálculo.

Al aumentar el valor de este coeficiente sobre todo para el segundo componente activo, se puede observar la formación de picos internos. Conforme la diferencia para los valores del coeficiente de difusividad se hace mayor entre ambos componentes, la penetración del pico es rápida, lo cual se puede apreciar sucesivamente en las Figs. 18, 19, 17 y 26, entre mayor se presenta esta diferencia más rápida y profunda la formación del catalizador tipo yema de huevo, Figs. 18 y 26

Considerando el coeficiente de difusión para cuando las constantes de equilibrio tienen valores más pequeños, se pueden observar picos altos que van engrosándose conforme se lleva a cabo el proceso de impregnación. La Fig. 23 se explica, observando que para el componente (1) con una difusión mayor que el componente (2) pero con  $K_1 < K_2$ , la concentración inicial de la solución externa es mayor para el componente (1), formando los picos, pues el componente (1) con su mayor difusión arriba primero a los sitios vacantes, habiendo perdido la competencia con el componente (2) con su mayor  $K_2$  y menor difusión, lo que no le permite a este moverse de los sitios ya ocupados y que no puede tomar el componente (1), por lo tanto este penetra más engrosando los picos y continuando con el proceso como fué descrito antes.

Los valores de la constante de Langmuir para las Fig. (23)-(27), en el caso de la más pequeña indica que aún es suficiente para la formación de picos, lo que no sucede con aquellos de la Fig. 29.

## ANÁLISIS PARA LA CONCENTRACION DE SITIOS ACTIVOS Y CONCENTRACION INICIAL DE LA SOLUCION IMPREGNANTE

Existe una relación entre la concentración de los componentes en la solución al principio de la impregnación, que podemos plantear como:

$$\frac{p \cdot S}{\Delta \cdot C^0 p_s} = n_s \quad \dots (65)$$

Los valores para este parámetro con los cuales se trabajó, correspondieron para ciertos casos a magnitudes mucho mayores de la unidad. Con variaciones no muy apreciables, se puede observar que conforme este parámetro se hace mayor, la altura de los picos formados es mayor, esto puede observarse en las Figs. 20, 21 y 30 y las Figs. 22 y 31.

Para valores de este parámetro acercándose a la unidad, la penetración de las especies es mucho más rápida disminuyendo de la misma forma la altura de los picos. Esto resulta congruente con la noción de una mayor cantidad de sitios activos disponibles, disminuyendo por lo tanto la competencia en las especies. Existen por lo tanto dos formas de lograr esta rápida penetración; la primera es disponiendo de un soporte con una gran cantidad de sitios activos, lo que no siempre pueda ser posible y la segunda, impregnando a concentraciones bajas, lo que redundaría en una menor carga de catalizador admitida. Puede esto observarse en las Figs. 33, 34 y 35.

La Fig. 32 corresponde a la concentración de los componentes activos en el líquido que llena poros para las mismas condiciones especificadas en la Fig. 25. Como puede observarse no hay formación de picos en este medio, lo que indica la influencia de una impregnación del tipo donde existe competencia y que de manera adecuada esta representada por Langmuir.

Además no representado en las figuras por estar estas normalizadas se puede apreciar en la respuesta de las corridas computacionales la mayor aceptación de los componentes por parte del soporte poroso.

## COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA

A partir de corridas establecidas para evaluar el efecto de este parámetro, se puede observar que a diferencia de otros parámetros, tal como la constante de Langmuir que al duplicarse su valor, el efecto en los perfiles era drástico, éste podía aumentarse hasta en dos órdenes de magnitud, sin casi afectar la forma de las distribuciones internas. Se impuso un valor igual para ambos componentes, ya que éste depende de las condiciones de agitación externa y se manifiesta igual a los dos componentes. El efecto inmediato observado es la menor diferencia entre las concentraciones a cada tiempo que tiene la solución externa impregnante la concentración del líquido que llena poros cuando  $r=R$ , esto a su vez provoca un mayor gradiente de concentración, sin embargo se mantienen las características de formación de perfiles dados para cada caso y que puedan ser analizadas tal como el caso descrito al inicio de la presentación de la impregnación con dos componentes. Lo que sí se altera, es el valor absoluto de las concentraciones.

ACTIVADOR 1 --- ACTIVADOR 2 —

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA : Gmol/cm <sup>3</sup>	0.000175	0.000101
SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE : Gmol/G	0.0039325	0.0039325.
CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION : cm <sup>3</sup> /Gmol	35000.0000000	18674.50000
COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE : cm <sup>2</sup> /min	0.00007500	0.02000
COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA : cm/min	0.3947100	0.394710

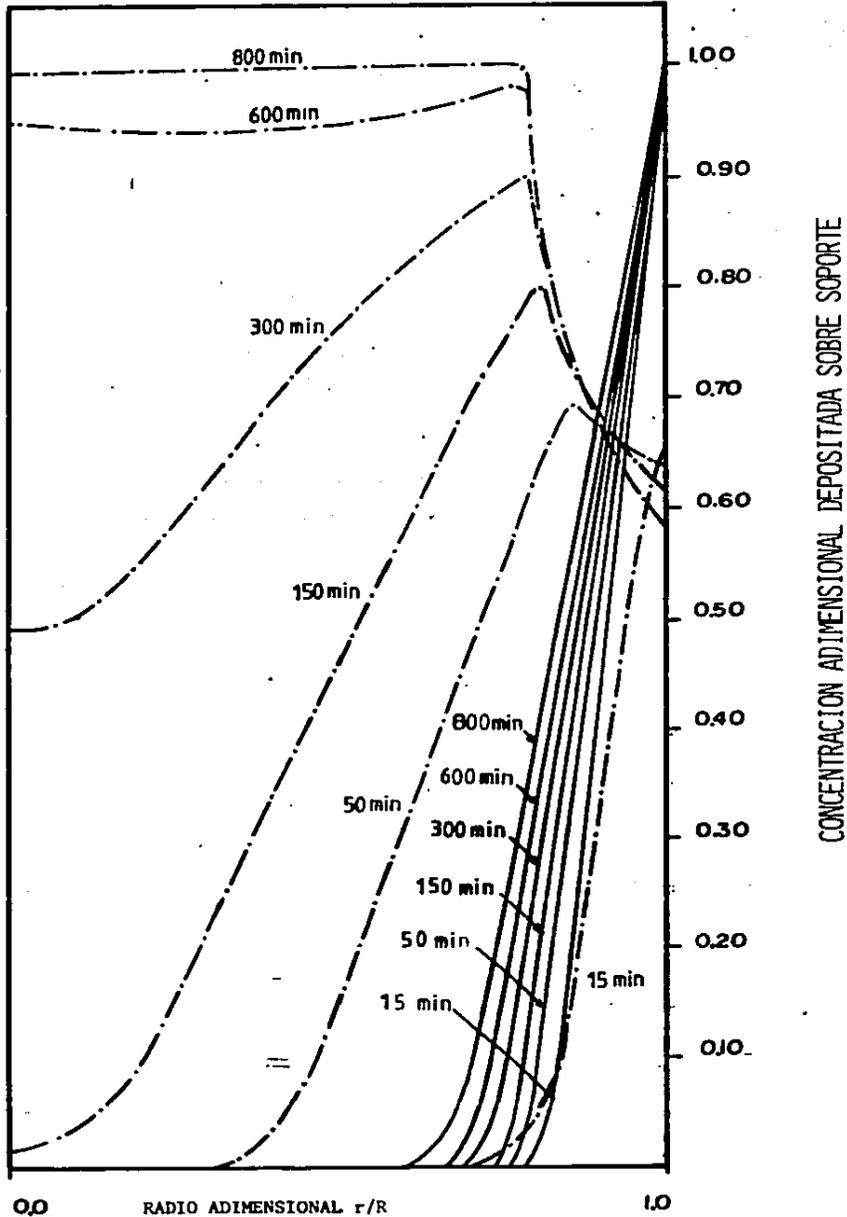


Fig 17

ACTIVADOR 1 --- ACTIVADOR 2 ---

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA : Gmol/cm<sup>3</sup>  
SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE : Gmol/G  
CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION : cm<sup>3</sup>/Gmol  
COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE : cm<sup>2</sup>/min  
COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA : cm/min

0.000175	0.000101
0.0039325	0.0039325
35000.00000	18674.50000
0.00075	0.020000
0.39471	0.39471

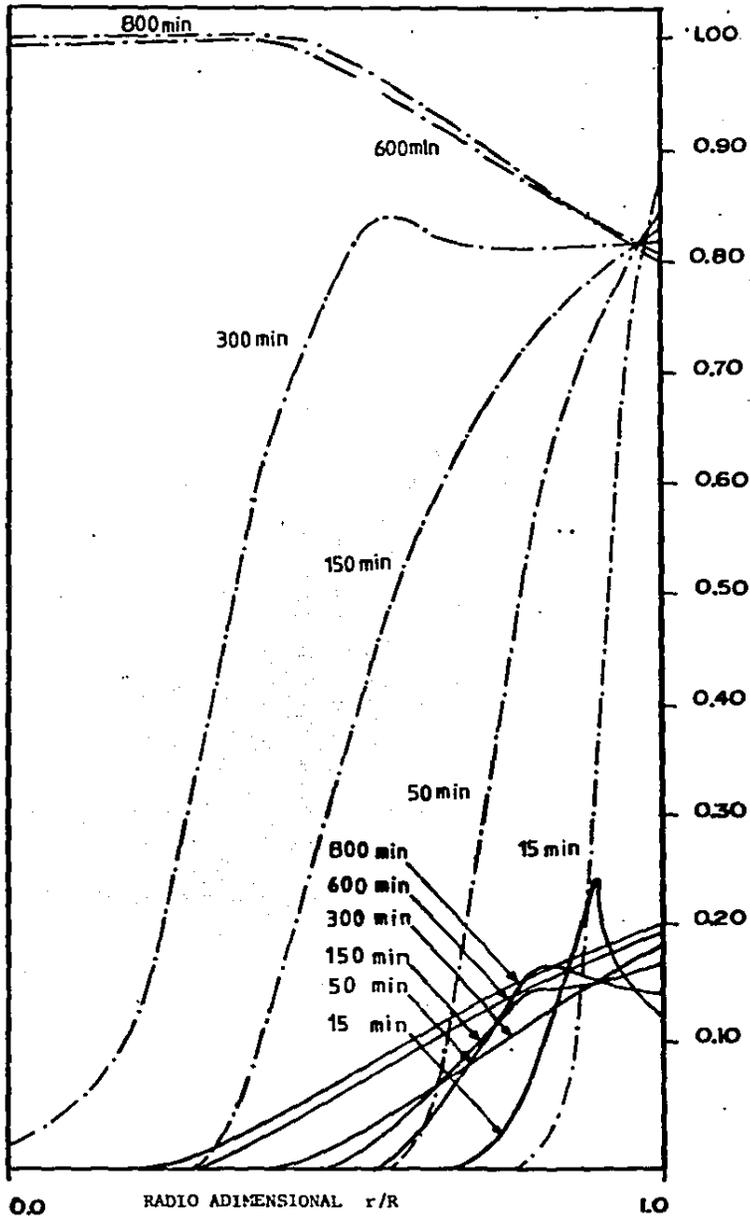


Fig. 18

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA :  $Gmol/cm^3$   
SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE :  $Gmol/G$   
CONSTANTE DE ADSORCION :  $cm^3/Gmol$   
COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE :  $cm^2/min$   
COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA :  $cm/min$

ACTIVADOR 1	ACTIVADOR 2
0.000175	0.000101
.0039325	0.0039325
35000.0000	18674.500000
0.000075	0.00200
0.39471	0.39471

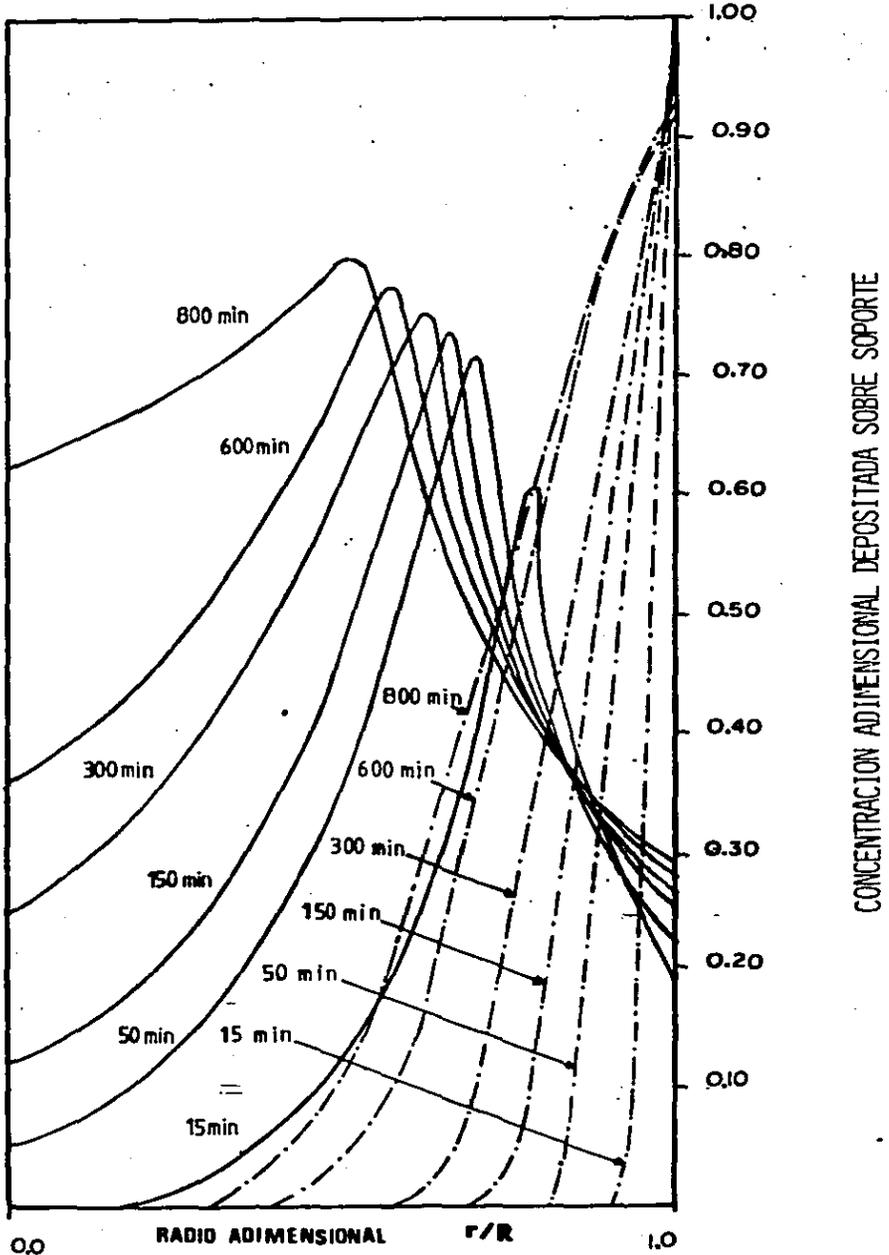


Fig. 19

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA :  $\text{Gmol/cm}^3$   
 SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE :  $\text{Gmol/G}$   
 CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION :  $\text{cm}^3/\text{Gmol}$   
 COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE :  $\text{cm}^2/\text{min}$   
 COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA :  $\text{Gm/min}$

ACTIVADOR 1	ACTIVADOR 2
0.0001750	0.00010100
0.0039325	0.0039325
35000.000000	18674.50000
0.0000075	0.000200
0.30471	0.39471

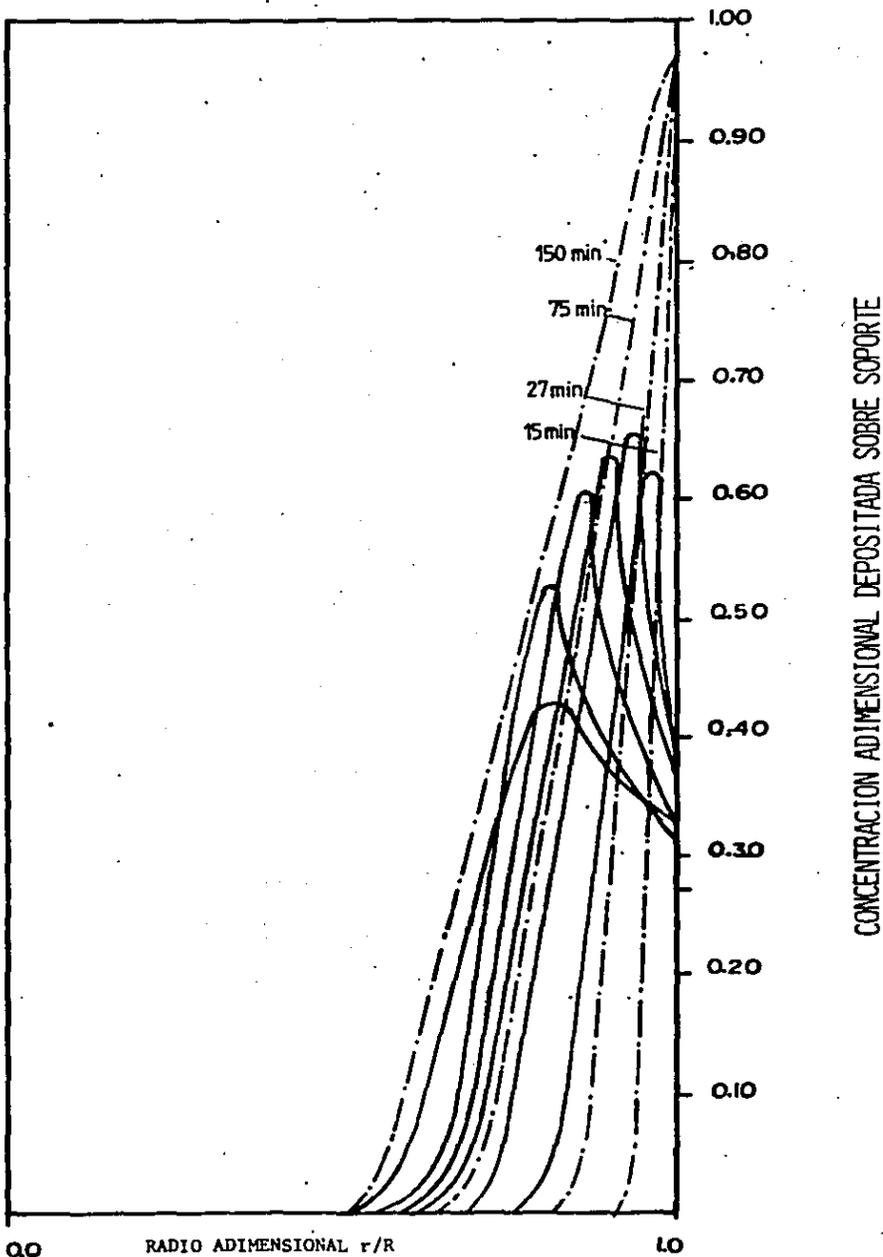


Fig. 20

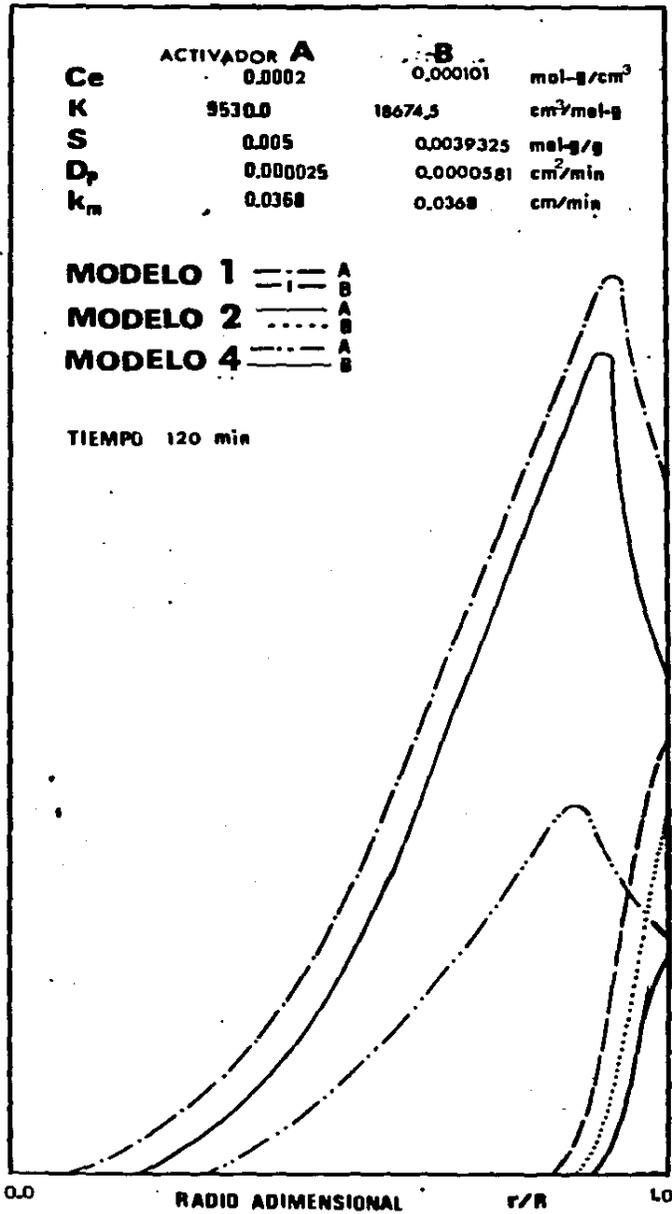
## ANALISIS PARA DIFERENTES MODELOS Y TIPOS DE SITIOS ACTIVOS

Otra parte importante de este trabajo fué el de estudiar como afecta a los perfiles los diferentes modelos de adsorción, en cuanto al tipo de sitios activos implicados, esto puede observarse en la Tabla 6. Para esto se puede apreciar la relevancia de los diferentes tipos y en consecuencia su cantidad.

Tomando como caso de aplicación de los diferentes modelos un conjunto de parámetros ya probados, tal como la Fig. 27 y considerando un sólo tiempo tal como 100 min. se puede resumir lo siguiente:

- 1) Para un sólo tipo de sitio activo, se observa en la Fig. 36 cómo la competencia en toda la pastilla consigue producir crestas de mayor altura, aunque en general localizadas en la misma posición que cuando la competencia se lleva a cabo sobre una fracción de la pastilla.
- 2) Aplicando el modelo 4 del cuadro 6, se puede observar cómo las crestas se aplanan y disminuyen en magnitud indicando la menor disponibilidad de sitios a las especies debido a la cobertura por parte de las especies de algunos sitios que se encuentran aledaños a aquellos a los que se ha adsorbido una molécula de una especie, nuevamente se observa la mayor altura de la cresta cuando la competencia es en toda la pastilla.

Podemos entonces lograr distribuciones deseadas de catalizadores durante la impregnación húmeda. Queda entonces por indagar acerca de cuales serían estos activadores, que además deben poseer las características adecuadas, de acuerdo al análisis paramétrico, agregandose a los posibles pretratamiento que deba sufrir el soporte poroso a fin de obtener las cualidades necesarias que dejen en condiciones de llevar a cabo una impregnación controlada y que nos permita reproducir por medio de modelos la distribuciones de concentración de activadores que se forman durante la impregnación.



CONCENTRACION ADIMENSIONAL DEPOSITADA SOBRE SOPORTE

Fig. 36

## EFFECTO DEL PASO DE SECADO

De nueva cuenta es conveniente plantear resultados para donde se lleva a cabo la impregnación con un sólo componente, y del resultado observado, concluir e interpretar aquello obtenido para dos componentes.

### 1 COMPONENTE

La Fig. 37 muestra el caso de una impregnación donde la adsorción es fuerte. Se muestra el efecto del secado con los perfiles 0-4. El soluto al final de la impregnación húmeda se ha depositado como un catalizador del tipo casca ra o n de h ue vo con el borde interno difundiendo hacia el centro de la pastilla. Es en este borde interno donde más se puede observar la redistribución, ya que aquí se presenta una saturación parcial y donde el soluto remanente se difunde hacia el interior, engrosándose ligeramente la banda, pero permaneciendo perfectamente del tipo casca ra o n de h ue vo .

Por otra parte, cuando la adsorción es débil, representado esto por una constante de adsorción pequeña, la distribución del tipo casca ra o n de h ue vo al final de la impregnación, cambia apreciablemente en el secado produciendo un perfil decreciente, el que penetra más profundamente. La explicación a esto, es que no todas las moléculas del soluto se adsorben cuando se difunden más allá del perfil original. La difusión provoca una penetración del soluto al interior venciendo al flujo convectivo. Cerca de la boca, sin embargo, el efecto combinado del transporte convectivo y la evaporación es mayor que el de difusión. por lo que la concentración aumenta en esta región, elevándose notablemente hacia la boca del tubo, sobre todo al final del secado, ya que al existir una cantidad considerable de soluto no adsorbido, es por que se adsorbe en la boca. El secado por lo tanto, en el caso de una adsorción débil, afecta fuertemente los catalizadores del tipo casca ra o n de h ue vo . Esto se puede observar en la Fig. 38.

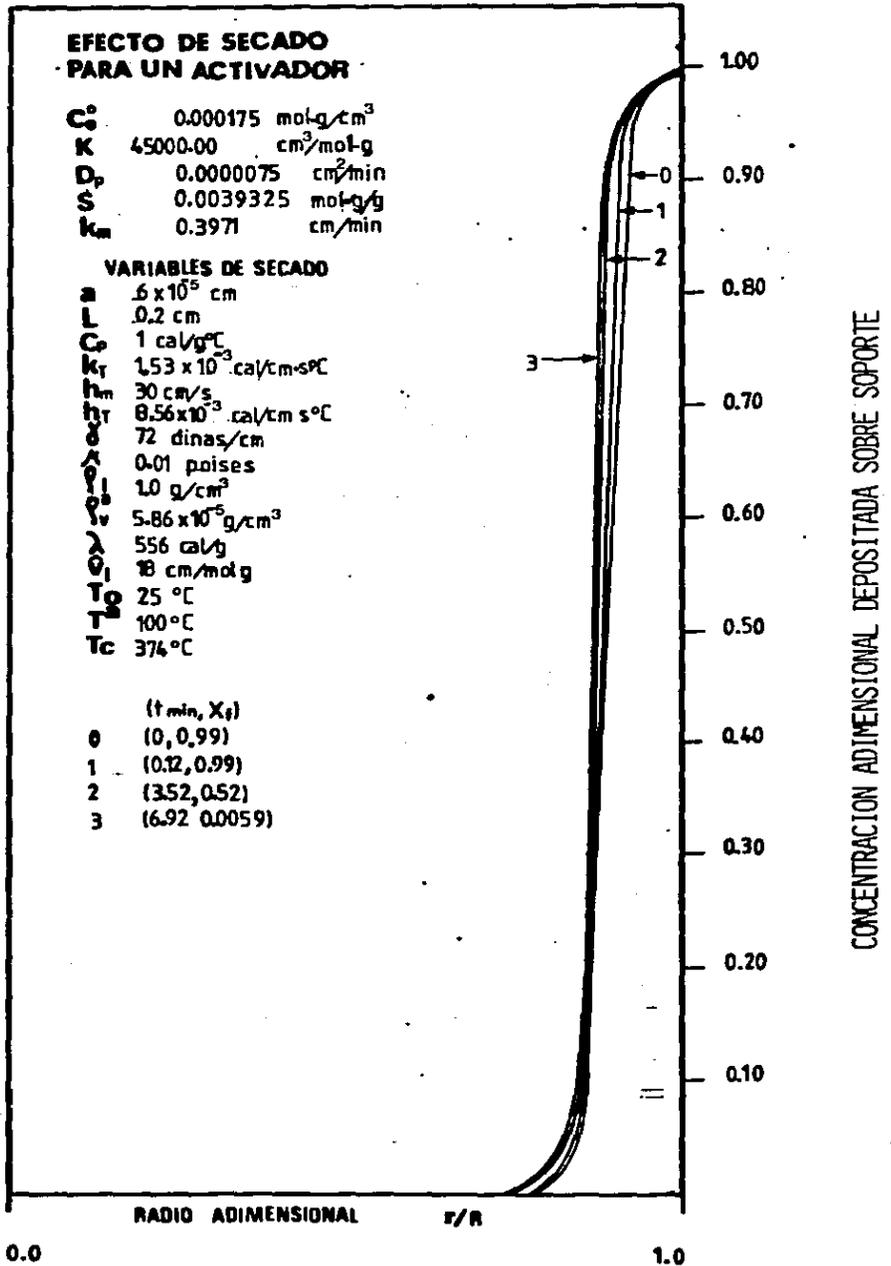


Fig.37

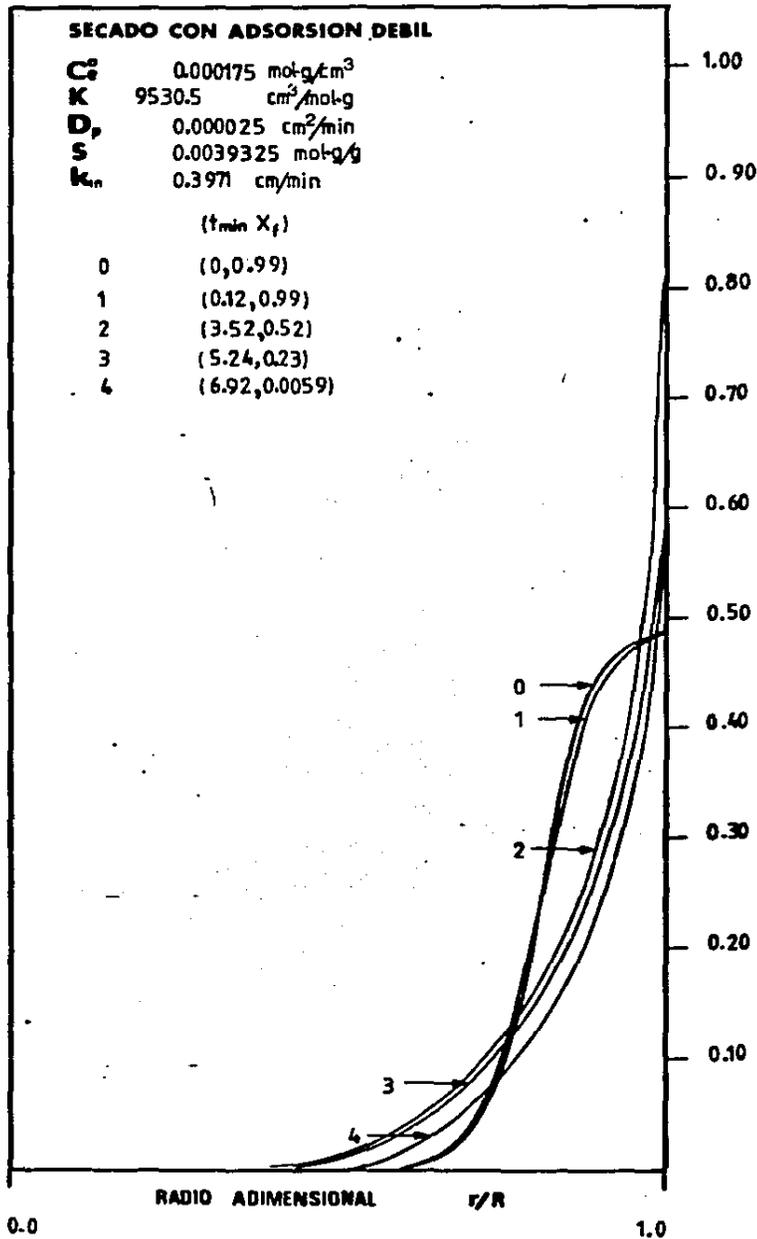


Fig.38

## 2 COMPONENTES

Como se ha mencionado para la impregnación, uno de los casos más interesantes es el de plantear las condiciones que nos lleven a perfiles del tipo clara de huevo, tal como la Fig. 19, donde existe una fuerte diferencia en los coeficientes de difusividad. La Fig. 39 muestra que después del secado, el pico reduce su altura y se ensancha desplazándose un poco hacia el interior, distinguiéndose perfectamente aún el pico. Esto se debe a la difusividad más grande del componente 1, el cual se mueve más rápidamente hacia el interior depositándose en los sitios disponibles antes que el componente 2. El transporte difusional es el régimen predominante para el componente 1, mientras que para el componente 2 prevalece el flujo convectivo, trayendo las moléculas de este soluto a la boca del poro, mientras que el componente 1 emigra en dirección opuesta. Al final del secado queda poco componente 1 en la solución y mucho del componente 2 permanece sin adsorberse. Por lo que en la boca del poro la concentración del componente 1 es pequeña y apreciable para el componente 2.



## COMPARACION CON DOS CASOS REALES

Podemos a la fecha comparar los resultados obtenidos del modelo con dos casos reales.

- 1).- Para un sólo componente, se llevó a cabo la impregnación de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con KOH [66] con el fin de utilizarla en la reacción de tiolación de etanol. Los resultados fueron muy satisfactorios del modelo par con lo observado en la realidad. La Fig. 40 manifiesta lo anterior.
- 2).- Para dos componentes se llevó a cabo la impregnación de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con una solución conteniendo  $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Los valores de las constantes de Langmuir y de la concentración de saturación se obtuvieron por el método tradicional de manera independiente, lo que llevó a valores notoriamente diferentes. La Tabla 10 nos indica esto. Los resultados analizados en el microscópio electrónico de barrido se pueden observar en la Fig. 41 y el resultado de la aplicación del modelo utilizando como valores de los parámetros, aquellos ya manejados anteriormente, en la Fig. 42. Estos últimos resultan por demás complicados, dadas las diferencias extremas de los valores antes citados. La falla tremenda del modelo la podemos atribuir a lo que ya se ha mencionado anteriormente, acerca de la deficiencia de encontrar valores del modelo de Langmuir (K y S) de manera independiente. Por ahora el beneficio obtenido del modelo, es el que nos lleva a sugerir que la experimentación para la consecución de estos valores deba ser con la impregnación simultánea de ambos componentes.

Tabla 10

Componente activo	$C_e^0$ (gmol/cm <sup>3</sup> )	$K_1$ (cm <sup>3</sup> /gmol)	S (gmol/g)
$(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.0720972	190,441.31	0.0003705
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0509342	803.343	0.0185936

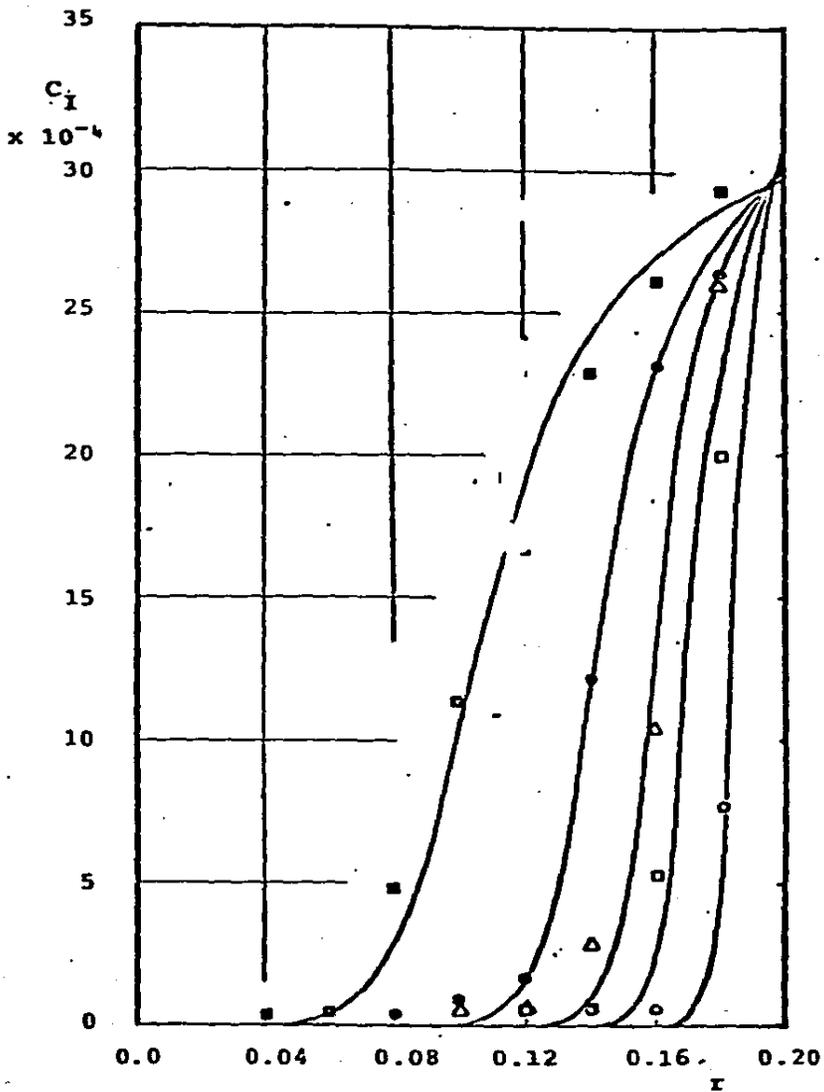


FIGURA 40.- Perfiles experimentales radiales de potasio a varios tiempos de impregnación comparados con la predicción teórica del modelo (—). (○) 60 min., (□) 180 min., (△) 320 min., (●) 600 min., (■) 1440 min.,  $C_k^0 = 0.2$  g.mol/l. Tomado de la referencia 66.

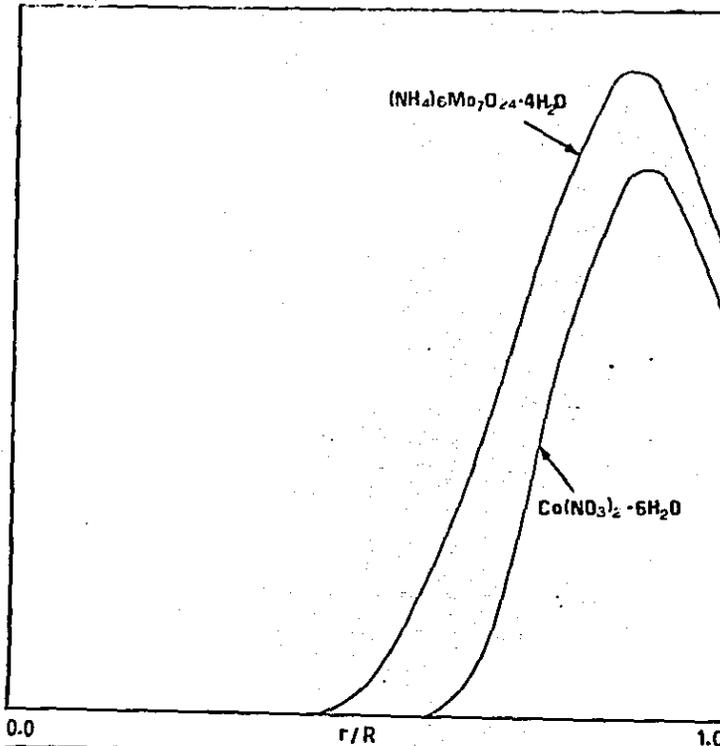


Fig 41

CONCENTRACIÓN ADIMENSIONAL DEPOSITADA SOBRE SOPORTE.

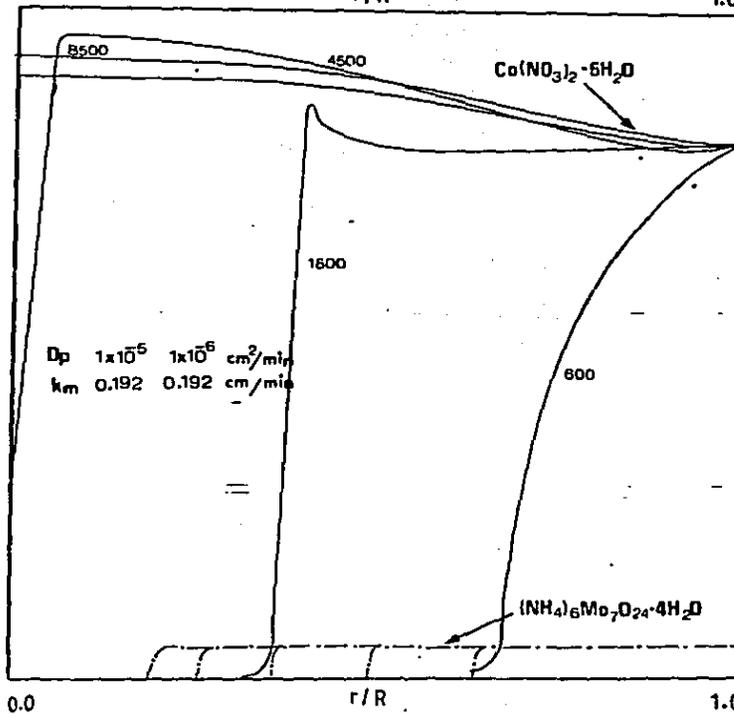


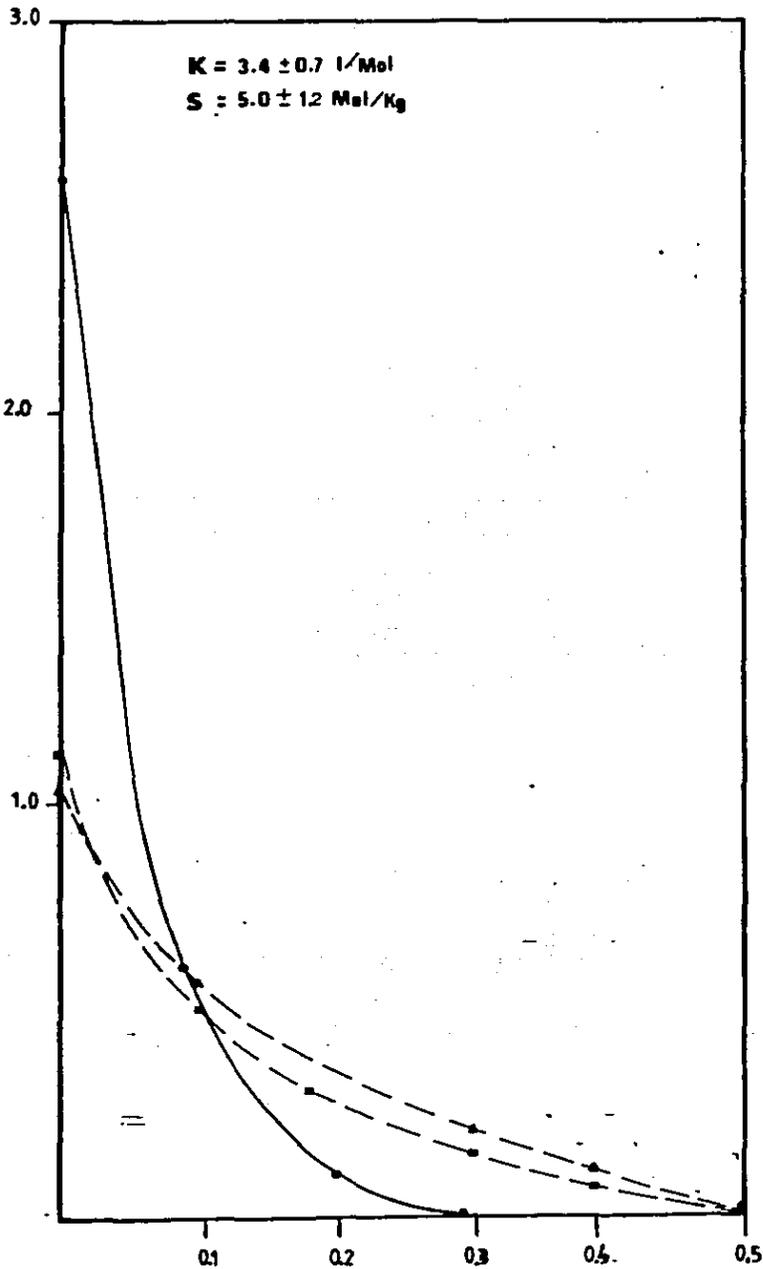
Fig 42

CONCENTRACIÓN ADIMENSIONAL DEPOSITADA SOBRE SOPORTE.

## SECADO DE UN CASO REAL

De la impregnación de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{CuCl}_2$ , llevada a cabo por el Dr. Jorge Ramírez, se dispone de la gráfica de los perfiles de distribución interna, donde puede observarse el calculado por el modelo, línea continua de la Fig. 43, que representa el perfil de concentración al final de la impregnación húmeda y las de línea discontinua, después de haber secado las pastillas, procedimiento llevado a cabo bajo dos esquemas diferentes (- $\Delta$ -) sin fijar el  $\text{CuCl}_2$  y (- $\square$ -) fijando el  $\text{CuCl}_2$  con una solución de  $\text{NaOH}$  0.2 M., la cual precipita la  $\text{CuCl}_2$ .

Como puede observarse de los perfiles que representan el secado, éstos penetraron más hacia el interior de la pastilla de lo que el modelo predice al final de la impregnación húmeda, indicando un carácter más bien débil de la impregnación, esto lo corrobora la línea con el símbolo (- $\Delta$ -), ya que la concentración en la superficie externa es menor, cuando no se ha fijado el  $\text{CuCl}_2$ . El secado se llevó a cabo en un desecador, por lo que el movimiento del menisco interior del líquido que llena poros fue muy lento, permitiendo la distribución del  $\text{CuCl}_2$  hacia el interior dada su gran movilidad. Por otra parte no se observa la característica ya mencionada de que la concentración debe aumentar en la boca del poro, puesto que el líquido contenido en las pastillas se mueve hacia esa posición llevando consigo al soluto y depositándolo una vez que se evapora toda el agua. Esto es también un indicio de la sencillez del modelo, ya que no contempla fenómenos no bien comprendidos aún. Por otro lado faltaría experimentar en una estufa a temperatura mayor a la ambiente y observar el mecanismo de movimiento rápido del líquido que llena poros.



**FIG. 43** IMPREGNACION CON  $\text{CuCl}_2$  PERFILES DE DISTRIBUCION-INTERNA A  $\theta=0.1$ ; (—) PREDICION DEL MODELO, (---) EXPERIMENTAL SIN  $\text{OH}^-$  FIJADO, (-.-) EXPERIMENTAL  $\text{OH}^-$  FIJADO

**C A P I T U L O 5**

## CONCLUSIONES

El presente trabajo sigue la tendencia actual en los grupos de investigación de integrar el avance del conocimiento abordando problemas desde varios puntos de vista, los que en total consiguen objetivos en plazos de tiempo razonables, retroalimentando las habilidades de los diferentes participantes. Por los anteriores argumentos, creemos conveniente establecer las conclusiones dentro de tres aspectos importantes:

### A).- UTILIDAD DE LOS MODELOS MATEMATICOS Y SU SOLUCION EN COMPUTADORAS

- a.1).- El modelo de Adsorción-Difusión con una cinética irreversible de Langmuir ha sido convenientemente resuelto en este trabajo dando respuesta a diferentes casos que sobre la impregnación presenta la literatura.
- a.2).- La dificultad presentada por los modelos analizados aquí, requiere de sistemas computacionales que permitan una gran capacidad de memoria y una velocidad de cálculos respetable ya que conforme el número de componentes aumenta, y a fin de asegurar una respuesta adecuada como fué previamente discutido por el balance de masa, aumenta el tiempo en el que la máquina da su respuesta. Siendo la Bourrhogs 7800 un sistema establecido para necesidades de investigación, aún así ocasionalmente el tiempo requerido para dar una respuesta excedía las normas de este sistema, dejando la salida de la corrida incompleta.
- a.3).- Lo anterior se agravó aún más al establecer las corridas en el lenguaje FORTRAN con doble precisión, intentándose esto último para vencer algunas dificultades en la precisión de la respuesta.

- a.4).- Habiendose establecido un patron de tiempo para cada corrida, quedó establecido el número de subintervalos utilizados en método de CRANK-NICOLSON en aproximadamente 30 radiales. La respuesta del modelo con este número la consideramos satisfactoria en muchas de las corridas, que aunque ocasionalmente no alcanzaba el 1 % requerido del balance de masa, tampoco superaba el 10 %. Esto último dependió fuertemente de las condiciones elegidas para la impregnación y en especial de dos parámetros que son; el coeficiente de difusión aparente y la constante de Langmuir. Cuando estos parámetros tomaban valores extremos, era cuando la respuesta del modelo para 30 subintervalos dejaba de ser confiable, requiriendo de un número mucho mayor y como ya se mencionó, existen limitaciones. Lee y Aris [60] establecen 1000 subintervalos para la impregnación con dos componentes. Desde luego no especifican el tipo de máquina utilizada.
- a.5).- Para un sólo componente se cumplen perfectamente los requisitos del balance de masa con un máximo de 40 subintervalos.
- a.6).- Con la tendencia actual de hacer uso de microcomputadoras, fué por lo que este programa inició su construcción en una máquina de este tipo, CROMENCO, unidad del Programa Universitario de Cómputo. Razón por la cual se aplicó el criterio de ahorro de memoria. Para la máquina grande se continuó dicho criterio, el que contempla incluso en la etapa de secado el uso de subrutinas comunes, evitando con ello un mayor dispendio de memoria y de máquina.
- a.7).- El programa fué creado para propósitos generales, lo que incluye una amplia gama de elecciones en su uso, lo que puede observarse en el apéndice C.

## B).- CONCLUSIONES DE LA SIMULACION

El análisis de los modelos matemáticos descritos incluyó los efectos de:

- 1).- La constante de Adsorción-Desorción de Langmuir.
- 2).- La concentración superficial de saturación.
- 3).- La difusividad de los solutos.
- 4).- La concentración inicial de los solutos.
- 5).- El tiempo de impregnación.
- 6).- El transporte externo de masa.
- 7).- Diversos mecanismos de competencia en la impregnación simultánea.
- 8).- El efecto del secado.

Las conclusiones de la simulación son :

- b.1),- La literatura no reporta la formación de picos cuando la impregnación se lleva a cabo con un sólo componente. Vincent y Merrill [57] reportaron un pico poco pronunciado cerca de la superficie, pero atribuyeron éste al manipuleo de la pastilla posterior a la terminación de la impregnación, considerando la existencia de pérdidas. Por lo que resulta de gran interés el obtener bandas subsuperficiales para la impregnación de un sólo componente.

- b.2).- Aunque no es posible la formación de bandas subsuperficiales en un sólo paso de impregnación. Pueden estas formarse siguiendo varios pasos secuenciales, tal es el caso de un pico interno con dos etapas; una de impregnación con el comportamiento de Adsorción-Difusión tradicional, continuando con otra etapa en la cual se cambia el gradiente de concentraciones, ahora del interior hacia el exterior. Para el caso de una depresión subsuperficial, se llevan a cabo las dos etapas anteriores, mas una adicional en la cual se vuelve a cambiar el gradiente, del exterior hacia el interior.
- b.3).- Se puede observar que los picos formados no son muy prominentes, disminuyendo la altura de estos, conforme  $\eta = a\delta / \rho_{Ce^0} \rightarrow 1$ .
- b.4).- Se puede obtener un catalizador uniforme de las dos maneras siguientes:
- b.4.1).- Eligiendo un precursor catalítico de un adsorción muy débil y/o lenta.
- b.4.2).- Diseñando la impregnación para un parámetro  $\eta \ll 1$

## PARA DOS COMPONENTES

Habiendose originado este trabajo bajo la idea de plantear un modelo que explicase las bandas o picos sub-superficiales, observados en la preparación de catalizadores por el método de impregnación, es por lo que estas conclusiones se plantean mayoritariamente sobre este respecto.

- b.5).- Pueden producirse catalizadores del tipo yema de huevo y clara de huevo por la impregnación con dos componentes, si el componente 2 se adsorbe más fuertemente que el componente 1.
- b.6).- La formación de picos bien definidos se da cuando se cumple la condición de que la difusividad del componente 1 sea mayor que la del componente 2 y que el parámetro  $\Omega_2$  sea mayor que el parámetro  $\Omega_1$ .
- b.7).- Los picos se definen mejor y penetran más profundamente con un mayor tiempo de impregnación.
- b.8).- La formación de picos bien definidos localizados lejos de la superficie se da con una difusividad relativamente alta del componente 1. Cuando no es así, los picos sólo se forman cerca de la superficie y la posición de estos con respecto al tiempo y al radio adimensional cambia relativamente poco.
- b.9).- Al permitirse tiempos cada vez mayores de impregnación, los picos alcanzan el centro de la pastilla formando catalizadores del tipo yema de huevo al ser empujado el componente 1 por la penetración y adsorción del componente 2.
- b.10).- Cuando los parámetros  $\Omega_1$  y  $\Omega_2$  tienden a la unidad e incluso a valores menores, los picos penetran más profundamente pero se reduce apreciablemente su altura.

b.11).- Puede aplicarse una impregnación de dos componentes para obtener una distribución catalítica más uniforme, para lo cual la adsorción del co-impregnante no debe ser menor que la del precursor catalítico y los parámetros  $\eta_1$  y  $\eta_2$  deben ser de valor cercano. Entre más alta sea la concentración del co-impregnante, más uniforme es la distribución del catalizador resultante.

#### SECADO

b.12).- Un secado intenso y rápido, además de una adsorción alta y un valor de  $\eta$  grande, contribuyen a la supresión de la redistribución de las especies activas durante este paso.

### C. APLICACION DEL MODELO A SITUACIONES REALES

- c.1).- Para el caso de un sólo componente, el modelo predice con la exactitud requerida los perfiles internos experimentales como puede apreciarse en la Fig. 40, correspondiente al trabajo presentado por Romero, Ramirez y Aguilera [66] en el caso de catalizadores de  $Al_2O_3$  impregnados con KOH.
- c.2).- La impregnación de  $\gamma-Al_2O_3$  con  $(NH_4)_4Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  y  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  comprueba por los resultados obtenidos con el microscópio electrónico de barrido y los resultados de la aplicación del modelo que la suposición de independencia en la obtención de los parámetros, esto es, la concentración de saturación y las constantes de Langmuir, puedan no ser correctas, dada la apreciable diferencia de valores. Se sugiere por lo tanto calcular estos valores a partir de una impregnación simultánea.
- c.3).- El secado es la parte de la preparación de catalizadores sobre la que debe seguirse trabajando, tanto lo teórico como lo experimental, a fin de mejorar los modelos hasta propuestos, al tener mayor posibilidad de comparación de resultados.

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA :  $Gmol/cm^3$   
 SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE :  $Gmol/G$   
 CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION :  $cm^3/Gmol$   
 COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE :  $cm^2/min$   
 COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA :  $cm/min$

0.000175	0.000101
0.003925	0.0039325
35000.0000	18674.50000
0.000075	0.00200
0.39471	0.39471

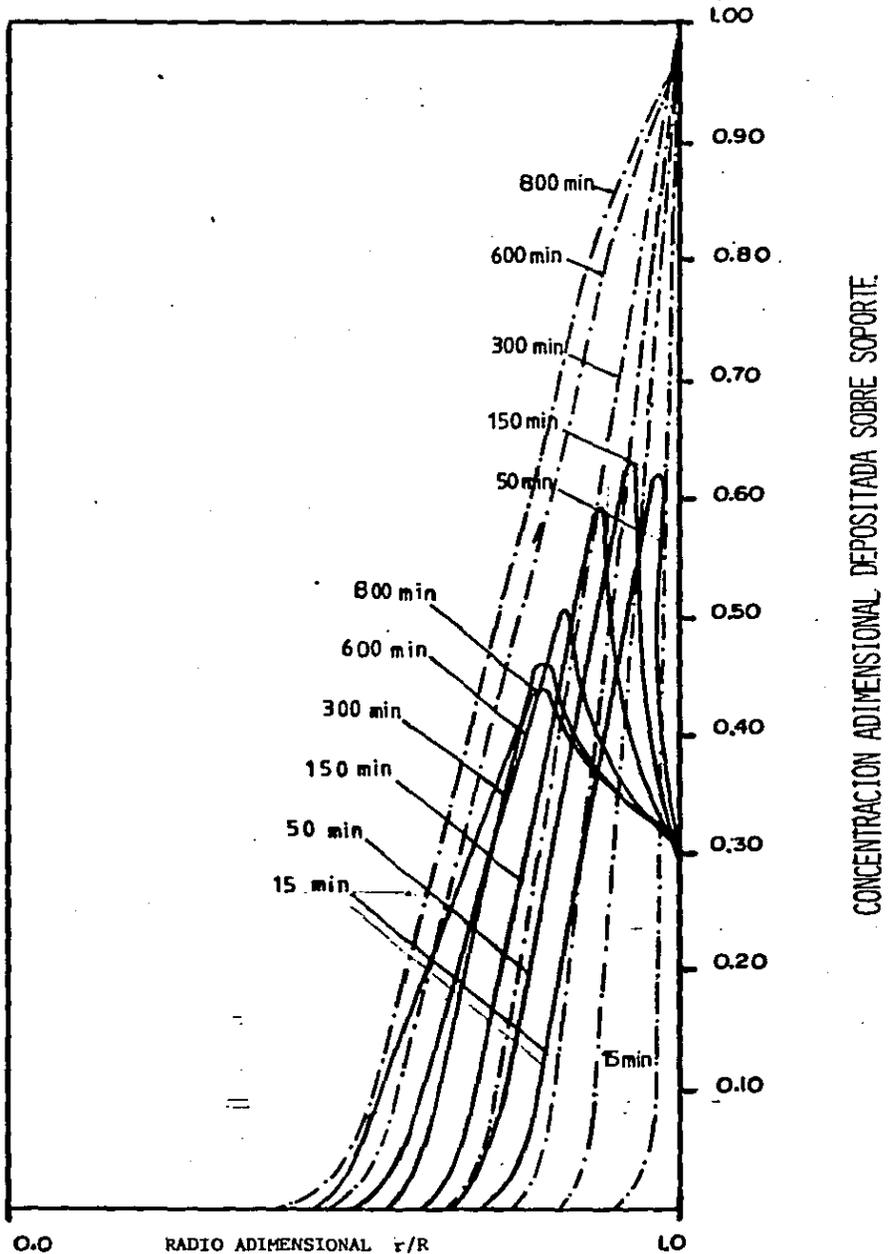


Fig. 21

ACTIVADOR 1---ACTIVADOR 2---

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA :	Gmol/cm <sup>3</sup>	0.000200	0.0001010
SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE :	Gmol/G	0.007865	0.0039325
CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION :	cm <sup>3</sup> /Gmol	37349.0000	18674.50000
COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE :	cm <sup>2</sup> /min	0.0005410	0.00058100
COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA :	cm/min	0.39471	0.39471

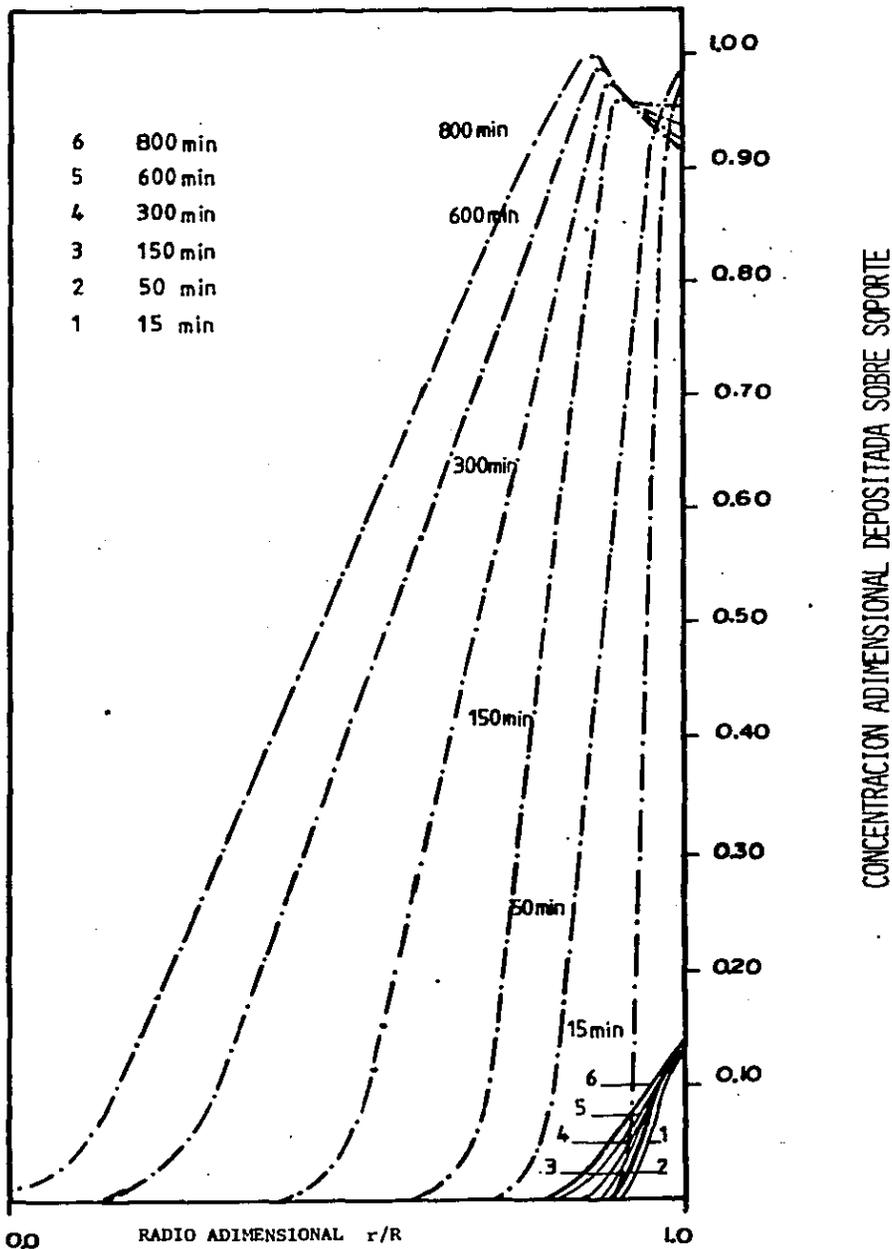


Fig 22

ACTIVADOR 1---ACTIVADOR 2---

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA : $Gmol/cm^3$	0.000200	0.0001010
SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE : $Gmol/G$	0.007865	0.0039325
CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION : $cm^3/Gmol$	37349.0000	18674.500000
COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE : $cm^2/min$	0.0005410	0.00058100
COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA : $cm/min$	0.39471	0.39471

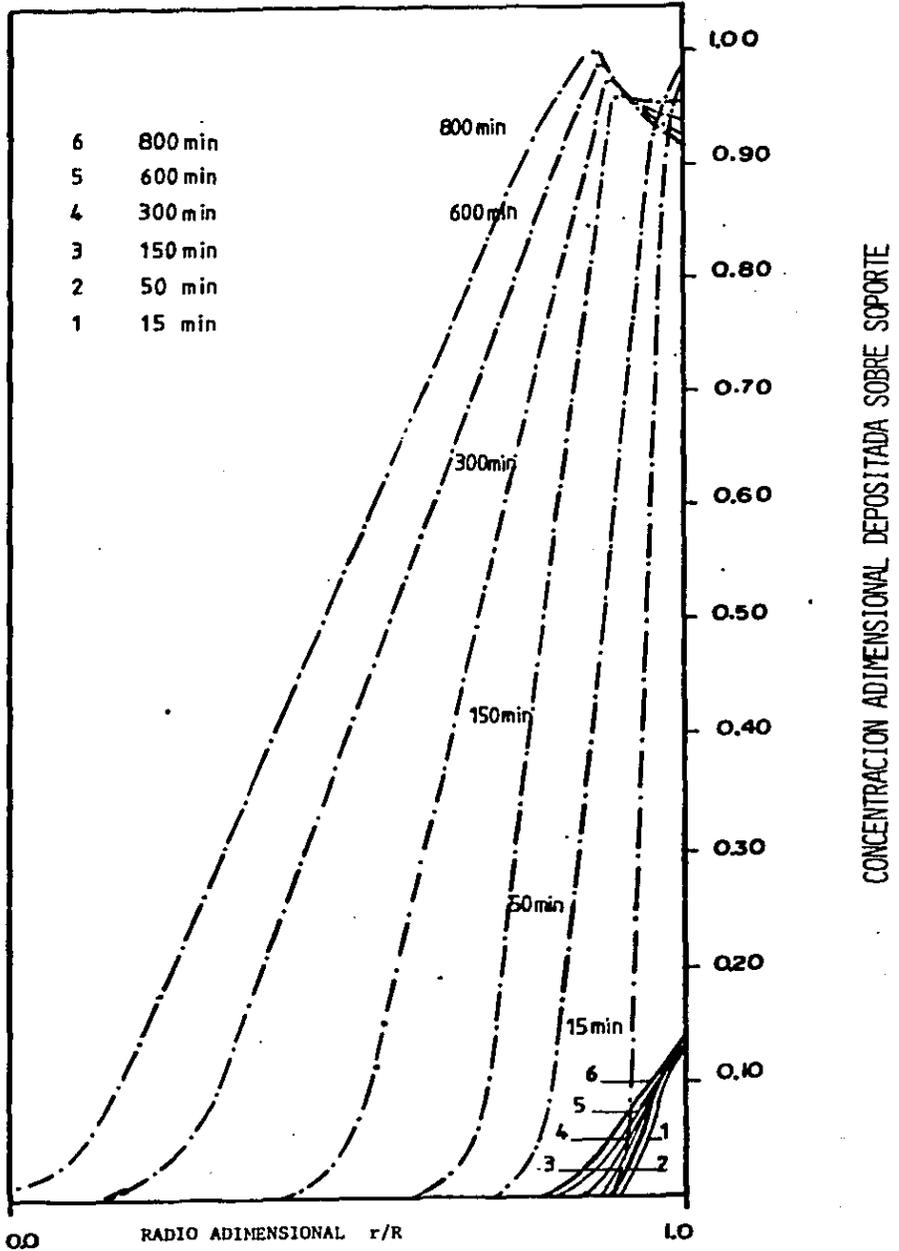


Fig 22

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA :  $Gmol/cm^3$   
 SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE :  $Gmol/G$   
 CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION :  $Cm^3/Goml$   
 COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE :  $Cm^2/min$   
 COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA :  $Cm/min$

ACTIVADOR 1	ACTIVADOR 2
0.000200	0.0001010
0.005000	0.0039325
9530.00000	18674.500000
0.0000950	0.00005810
0.394710	0.394710

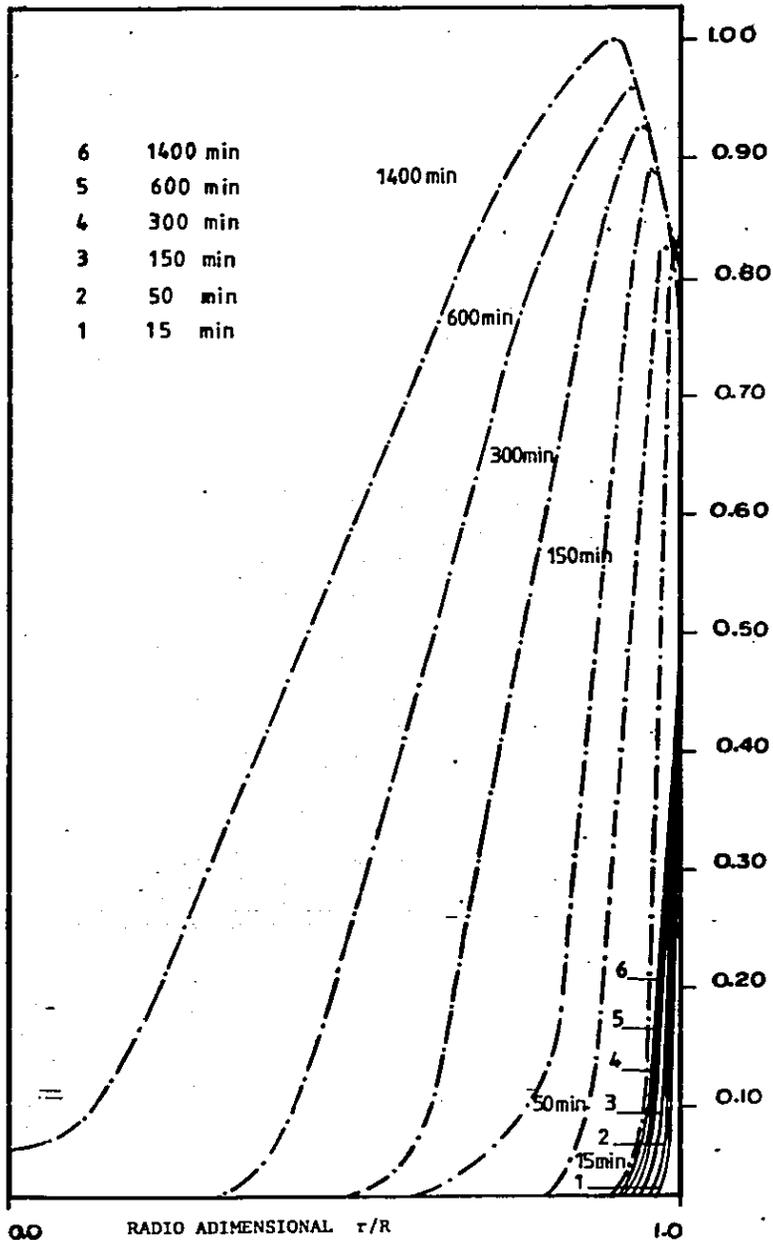


Fig 23

	ACTIVADOR 1	ACTIVADOR 2
CONCENTRACION INICIAL EXTERNA : Gmol/cm <sup>3</sup>	0.000101	0.000150
SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE : Gmol/G	0.00500	0.0039325
CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION : cm <sup>3</sup> /Gmol	9500.0000	18674.50000
COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE : cm <sup>2</sup> /min	0.00100	0.0004851
COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA : cm/min	0.39471	0.39471

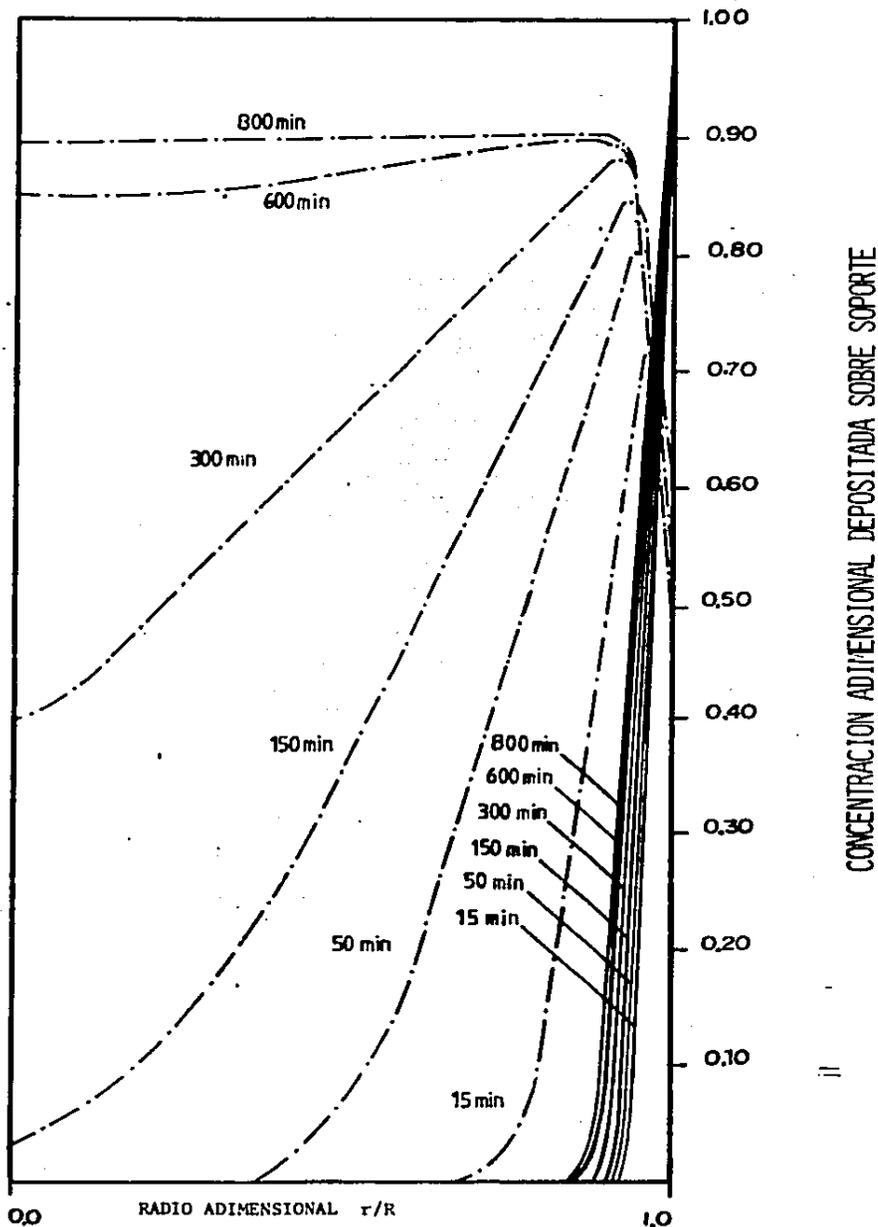


Fig 24

ACTIVADOR 1 --- ACTIVADOR 2 ---

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA : Gmol/cm <sup>3</sup>	0.000101	0.000150
SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE : Gmol/G	0.00500	0.0039325
CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION : cm <sup>3</sup> /Gmol	9500.0000	18674.50000
COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE : cm <sup>2</sup> /min	0.00100	0.0004851
COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA : cm/min	0.39471	0.39471

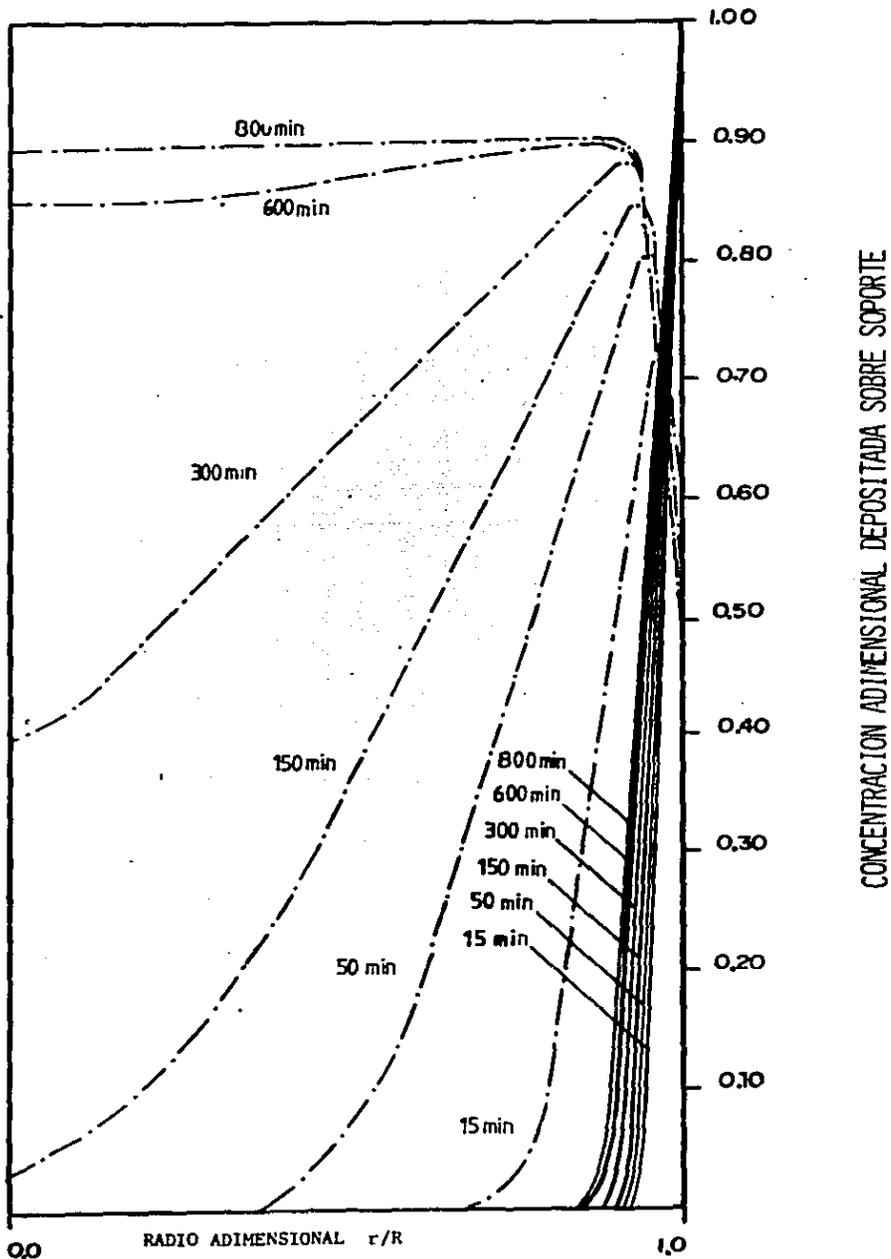


Fig 24

ACTIVADOR 1 --- ACTIVADOR 2 ---

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA : Gmol/cm<sup>3</sup>  
 SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE : Gmol/G  
 CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION : cm<sup>3</sup>/Gmol  
 COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE : cm<sup>2</sup>/min  
 COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTENO DE MASA : cm/min

0.0001010	0.0001500
0.00500	0.0039325
9500.0000	18674.50000
0.000100	0.00004851
0.39471	0.39471

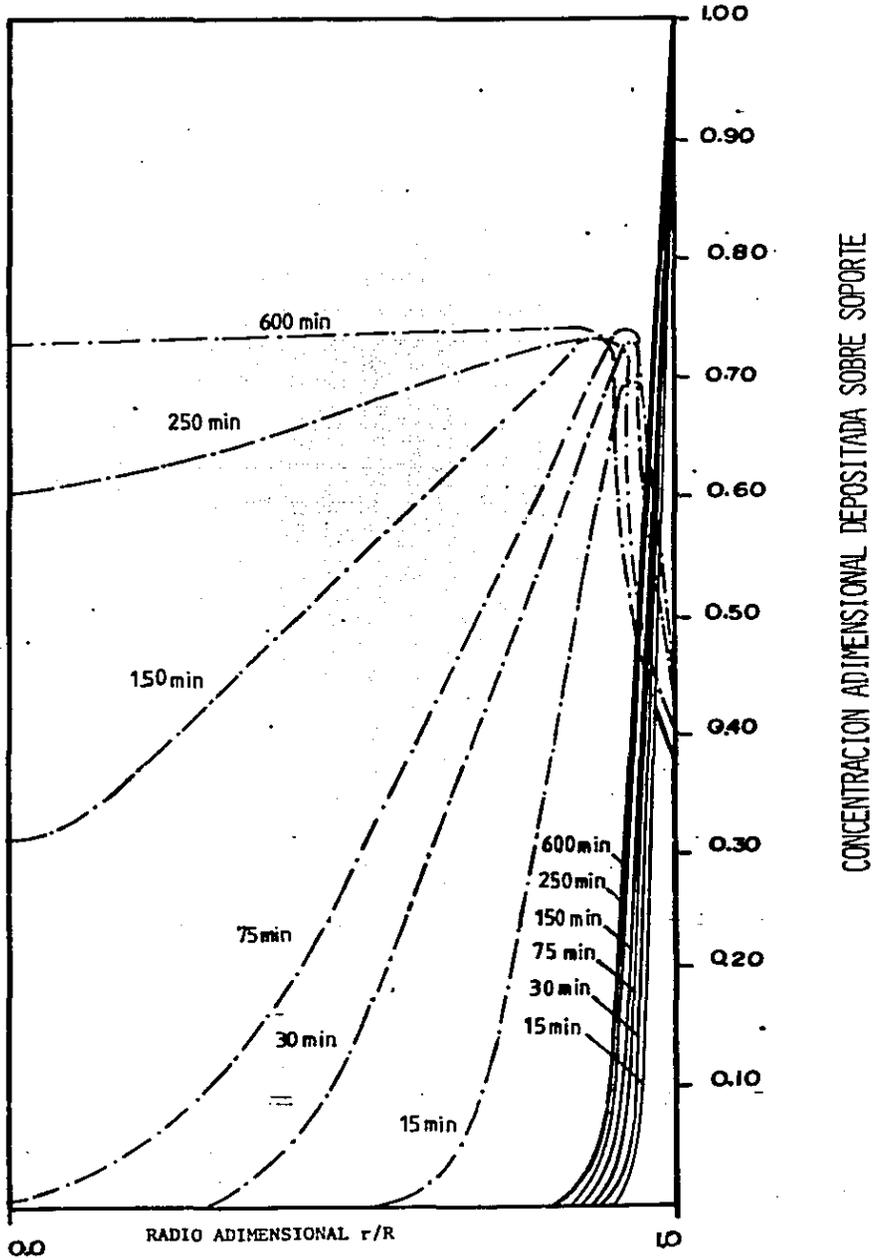


Fig 25

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA : Gmol/cm<sup>3</sup>  
SIIIOS ACTIVOS POR COMPONENTE : Gmol/G  
CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION : cm<sup>3</sup>/Gmol  
COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE : cm<sup>2</sup>/min  
COEFICIENTE DE TRANSPOR EXTERNO DE MASA : cm/min

0.000101	0.000150
0.00500	0.0039325
9500.00000	18674.50000
0.00100	0.010000
0.39325	0.39325

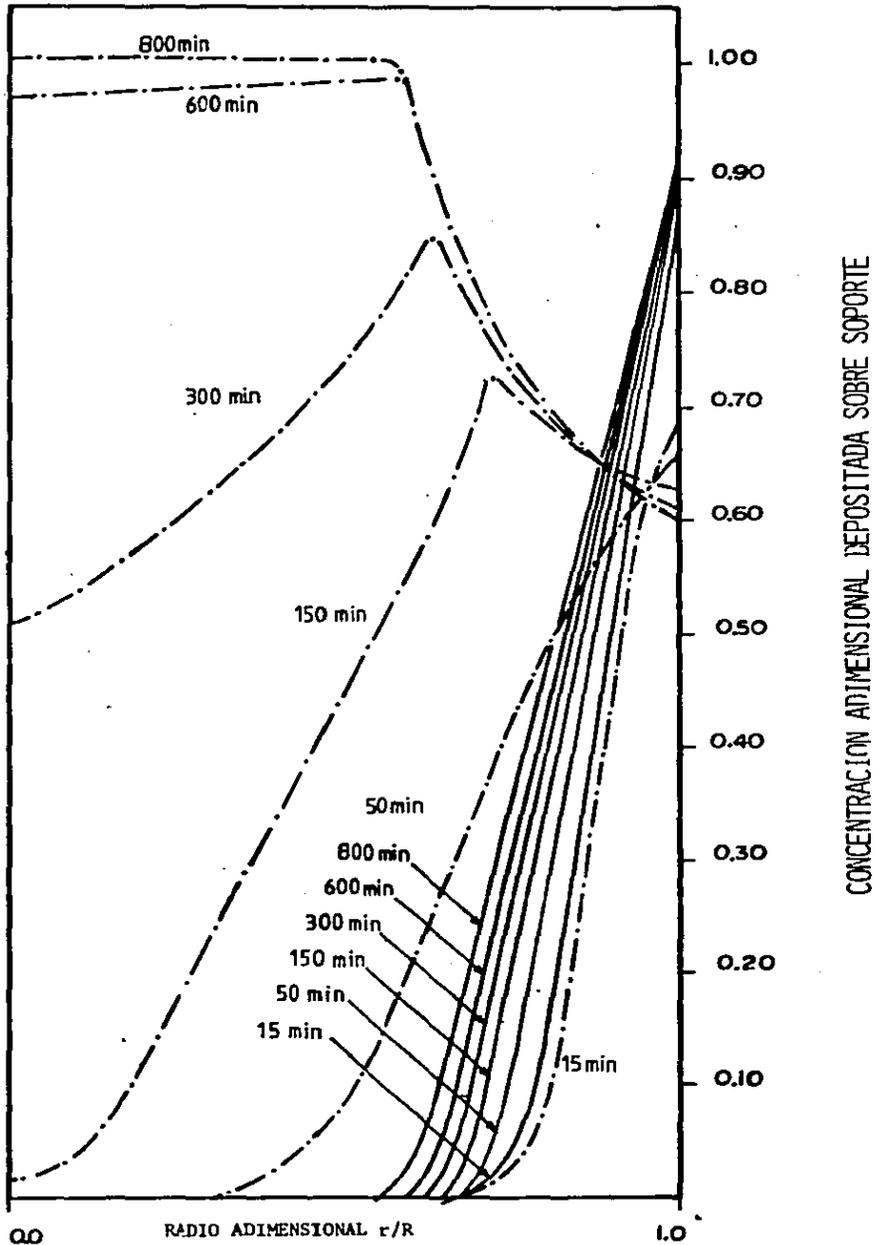


Fig 26

ACTIVADOR 1 - - - - - ACTIVADOR 2 —

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA : Gmol/cm<sup>3</sup>  
 SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE : Gmol/G  
 CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION : Cm<sup>3</sup>/Gmol  
 COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE : Cm<sup>2</sup>/min  
 COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA : GM/min

0.0002000	0.0010100
0.005000	0.0039325
9530.0000	18674.50000
0.000250	0.0005810
0.39325	0.39325

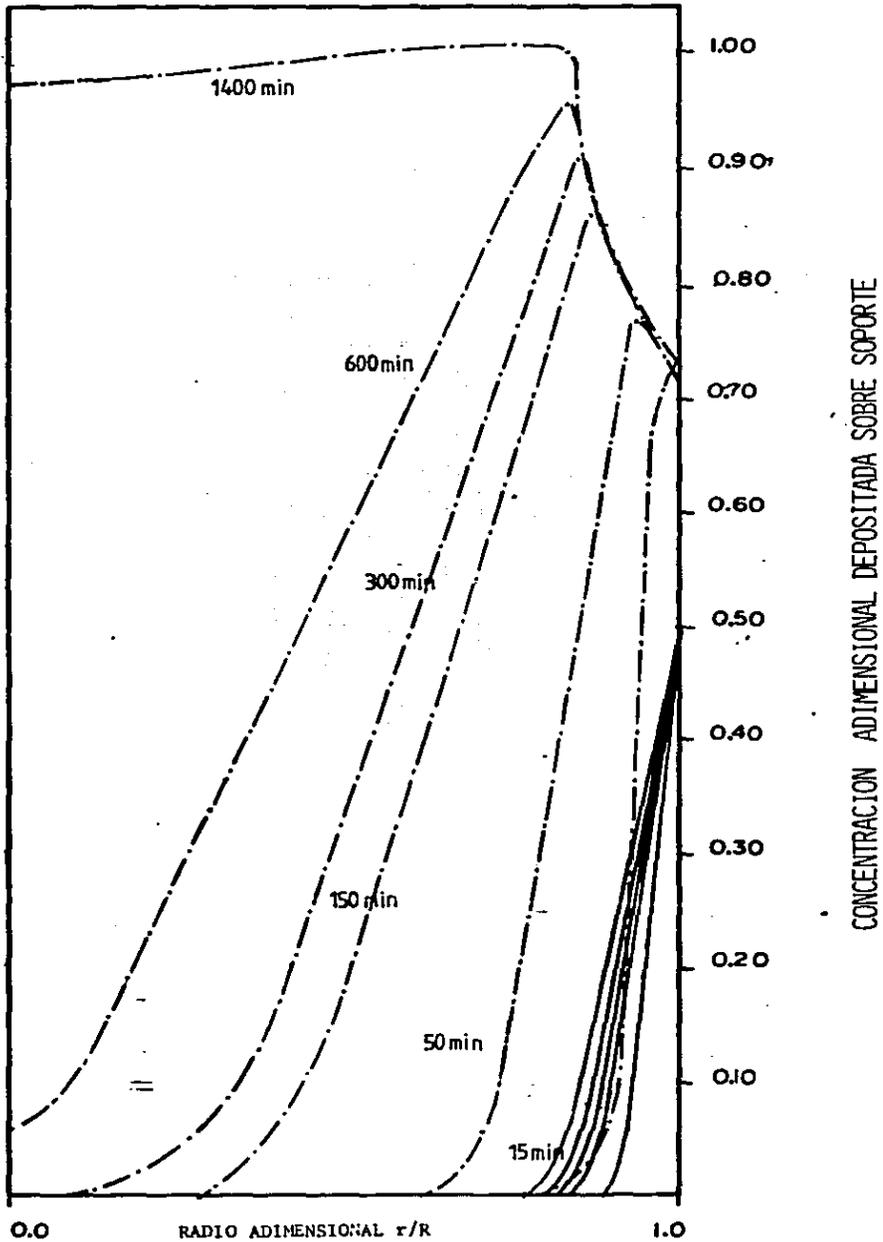


Fig. 27

ACTIVADOR 1 --- ACTIVADOR 2 ---

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA :  $Gmol/cm^3$   
 SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE :  $Gmol/G$   
 CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION :  $Cm^3/Gmol$   
 COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE :  $Cm^2/min$   
 COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA :  $Gm/min$

0.0002000	0.0001010
0.0050000	0.0039325
953.50000	18674.50000
0.00003500	0.00005810
0.394710	0.394710

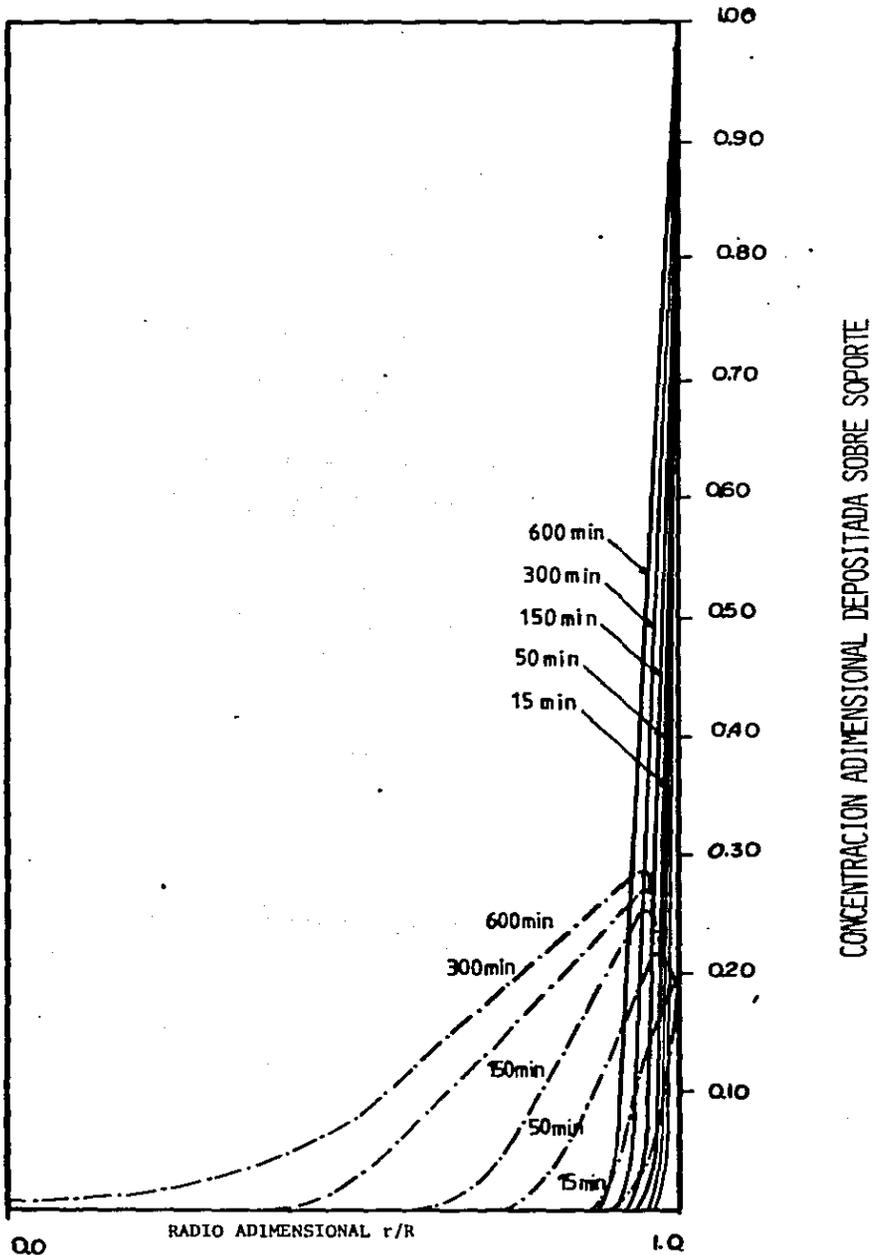


Fig. 28

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA :  $\text{Gmol/cm}^3$   
 SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE :  $\text{Gmol/G}$   
 CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION :  $\text{cm}^3/\text{Gmol}$   
 COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE :  $\text{cm}^2/\text{min}$   
 COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA :  $\text{GM}/\text{min}$

ACTIVADOR	1	ACTIVADOS 2
	0.000200	0.0001010
	0.005000	0.0039325
	953.50000	1867.450000
	0.0000200	0.0000581
	0.39471	0.39471

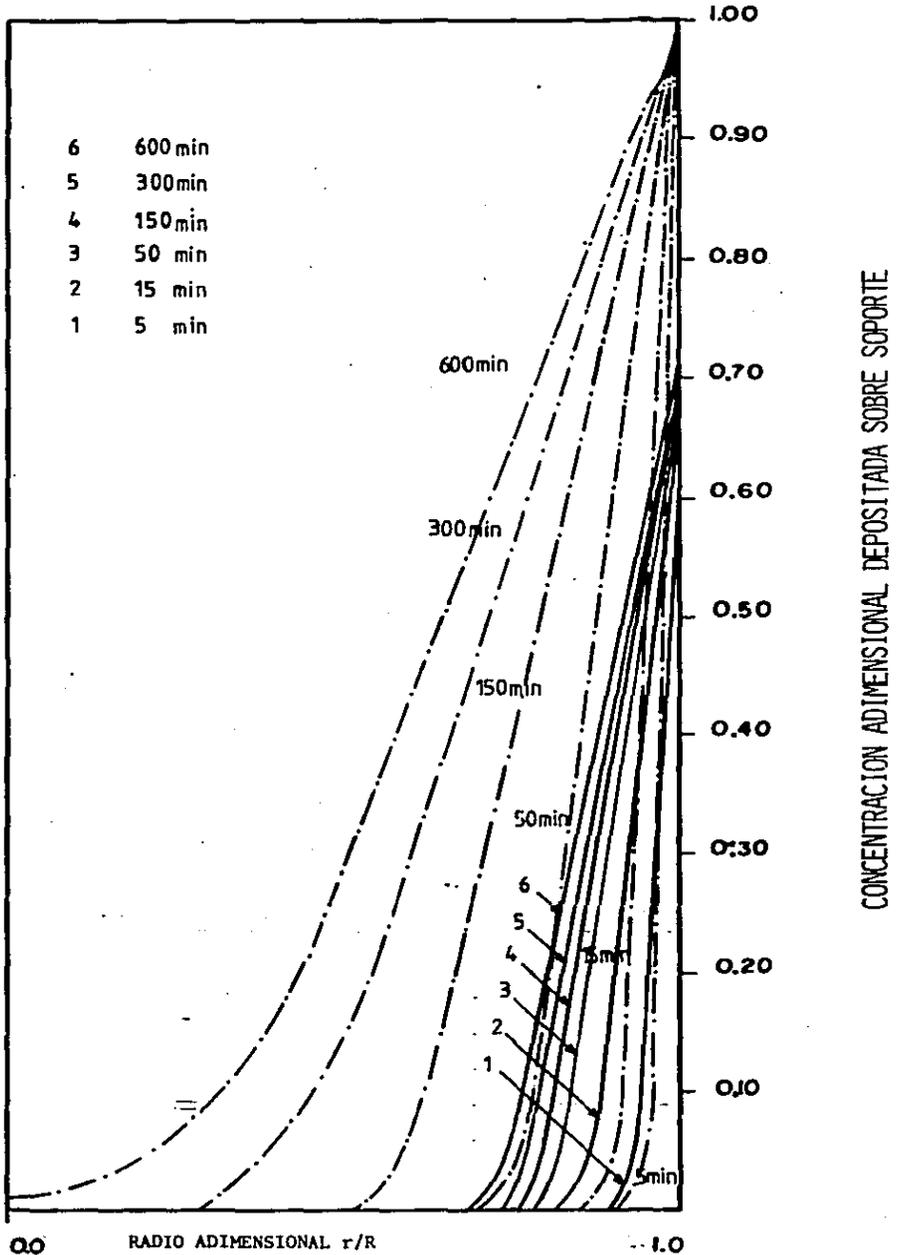


Fig. 29

ACTIVADOR 1 — ACTIVADOR 2 —

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA : Gmol/cm <sup>3</sup>	0.0001750	0.0001010
SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE : Gmol/G	0.0078650	0.0078650
CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION : cm <sup>3</sup> /Gmol	35000.00000	18674.500000
COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE : cm <sup>2</sup> /min	0.000075	0.002000
COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA: cm/min	0.394710	0.39471

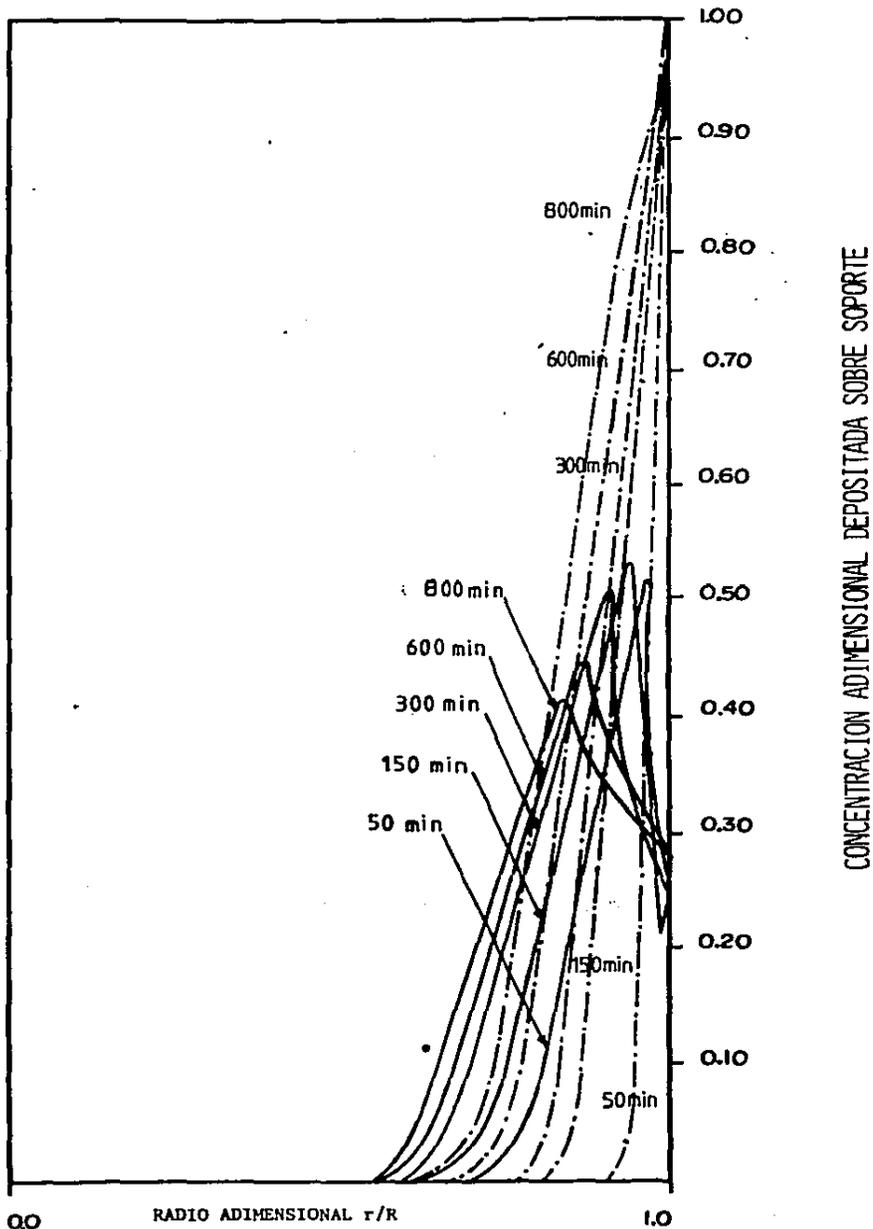


Fig. 30

ACTIVADOR 1 --- ACTIVADOR 2 ---

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA : Gmol/cm<sup>3</sup>  
 SITOS ACTIVOS POR COMPONENTE : Gmol/G  
 CONSTANTE DE ADORCION-DESORCION : cm<sup>3</sup>/Gmol  
 COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE : cm<sup>2</sup>/min  
 COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA : CM/min

0.000200	0.000101
0.0078650	0.0078650
37349.000	18674.5000
0.00005410	0.0000581
0.3947100	0.39471.

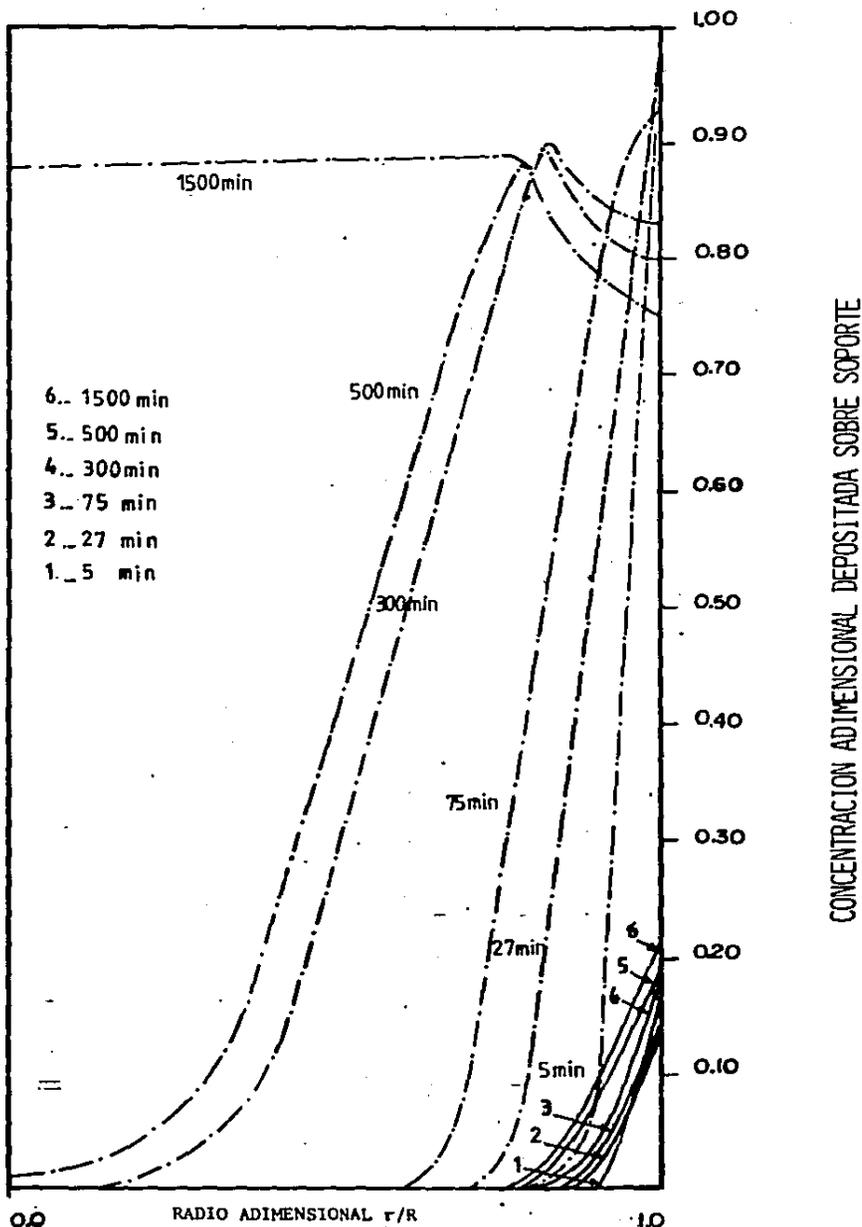


Fig. 31

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA : Gmol/cm<sup>3</sup>  
 SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE : Gmol/G  
 CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION : cm<sup>3</sup>/Gmol  
 COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE : cm<sup>2</sup>/min  
 COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA : cm/min

0.000101	0.0001500
0.00500	0.0039325
9500.0000	18674.50000
0.000100	0.00004851
0.39471	0.39471

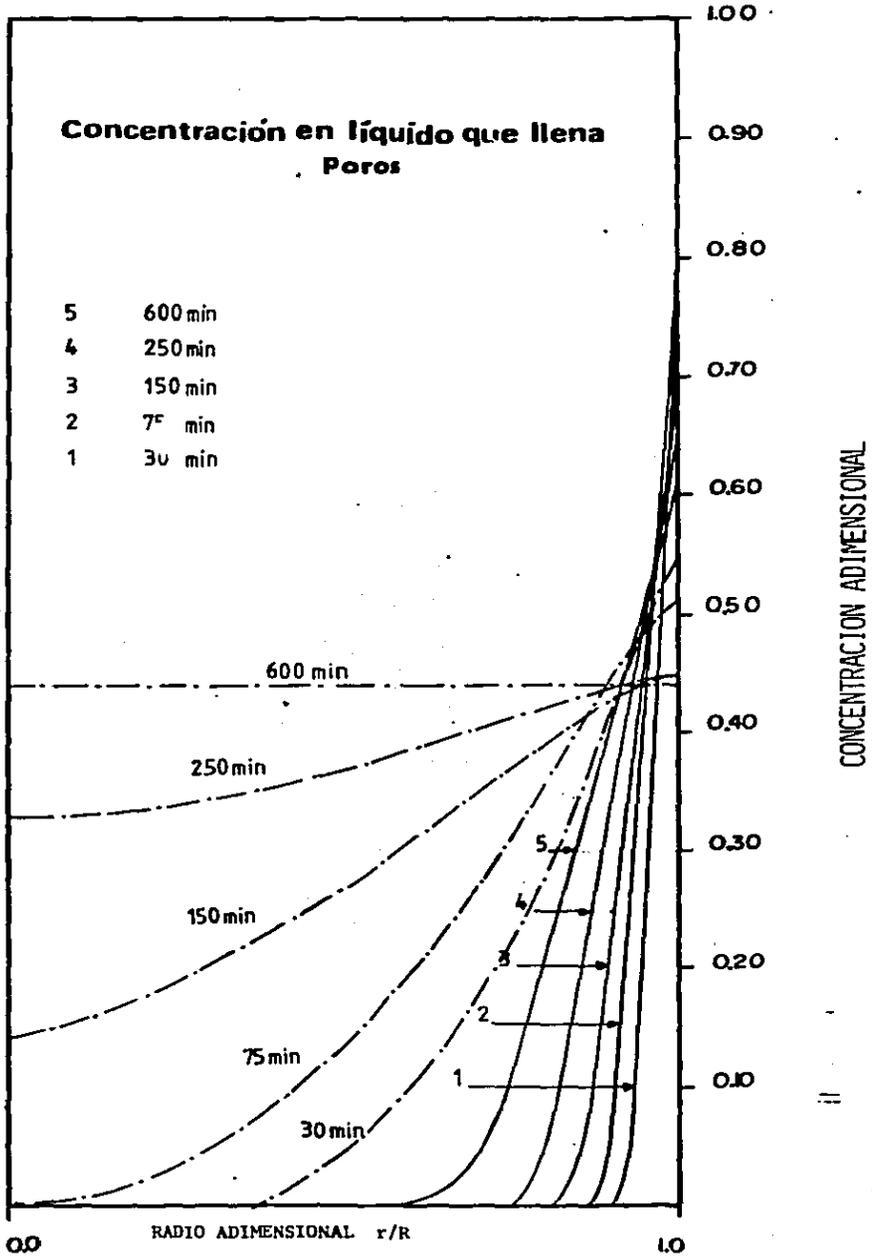
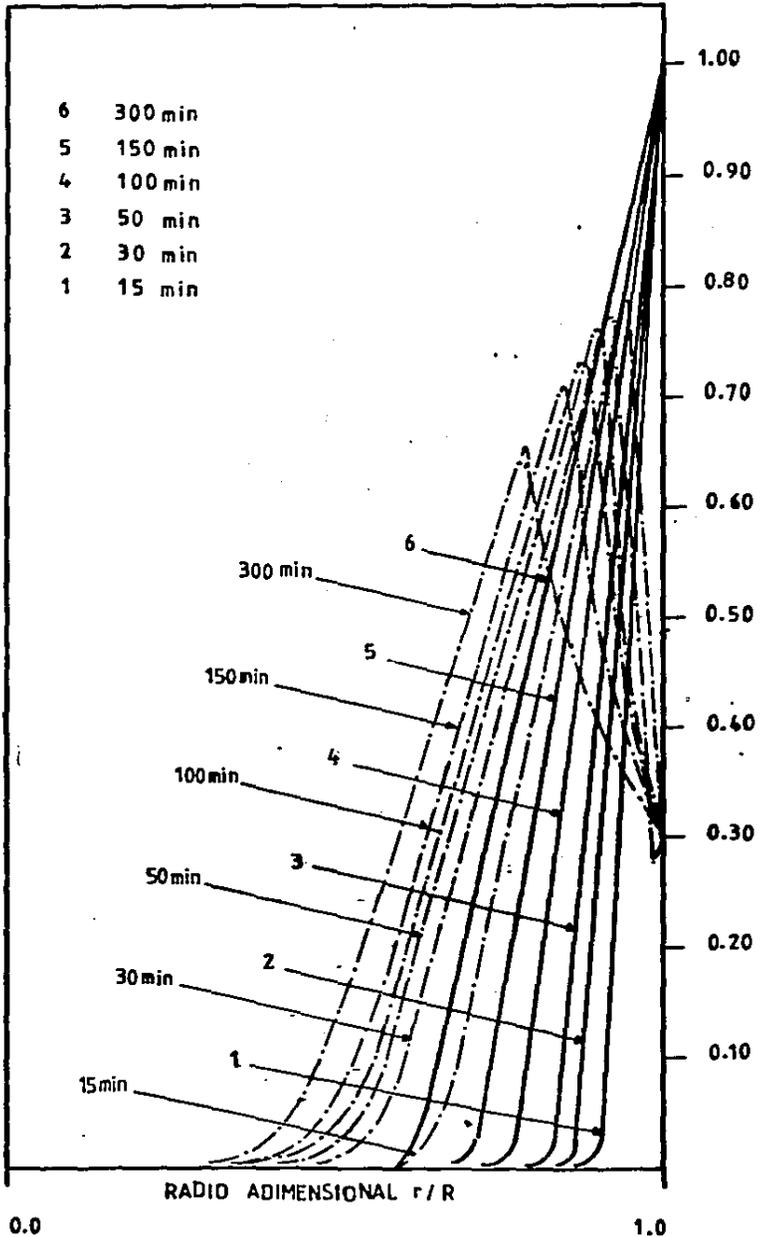


Fig 32

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA :  $\text{Gmol/cm}^3$   
 SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE :  $\text{Gmol/G}$   
 CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION :  $\text{cm}^3/\text{Gmol}$   
 COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE :  $\text{cm}^2/\text{min}$   
 COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA :  $\text{Gm/min}$

ACTIVADOR 1 —	ACTIVADOR 2-----
0.000175	0.000101
0.00039325	0.00039325
35000.00	18674.50
0.0000075	0.0002
0.39471	0.39471



CONCENTRACION ADIMENSIONAL DEPOSITADA SOBRE SOPORTE

Fig 33

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA : Gmol/cm  
SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE : Gmol/G  
CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION : Cm<sup>3</sup>/Gmol  
COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE : Cm<sup>2</sup>/min  
COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA : Gm/min

	ACTIVADOR 1 —	ACTIVADOR 2 ---
CONCENTRACION INICIAL EXTERNA	0.0025	0.0101
SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE	0.0039325	0.0039325
CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION	35000.00	18674.50
COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE	0.000075	0.0002
COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA	0.39471	0.39471

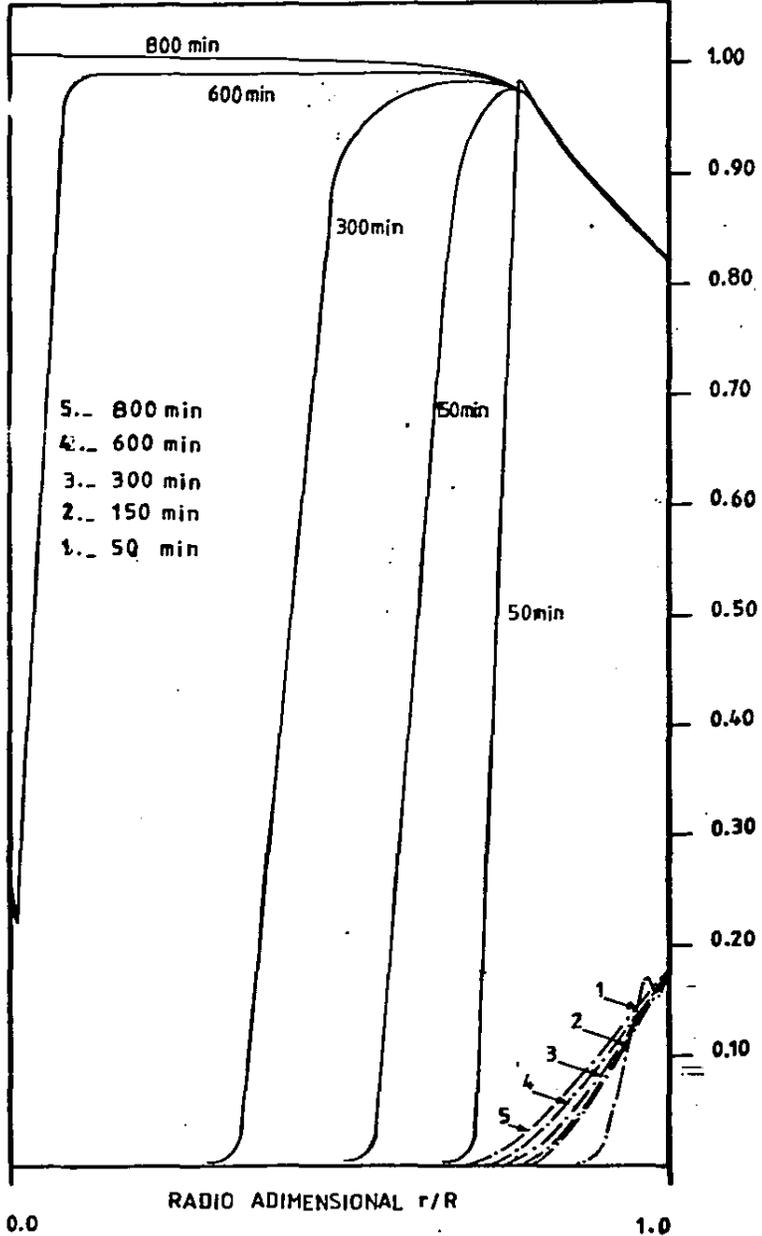
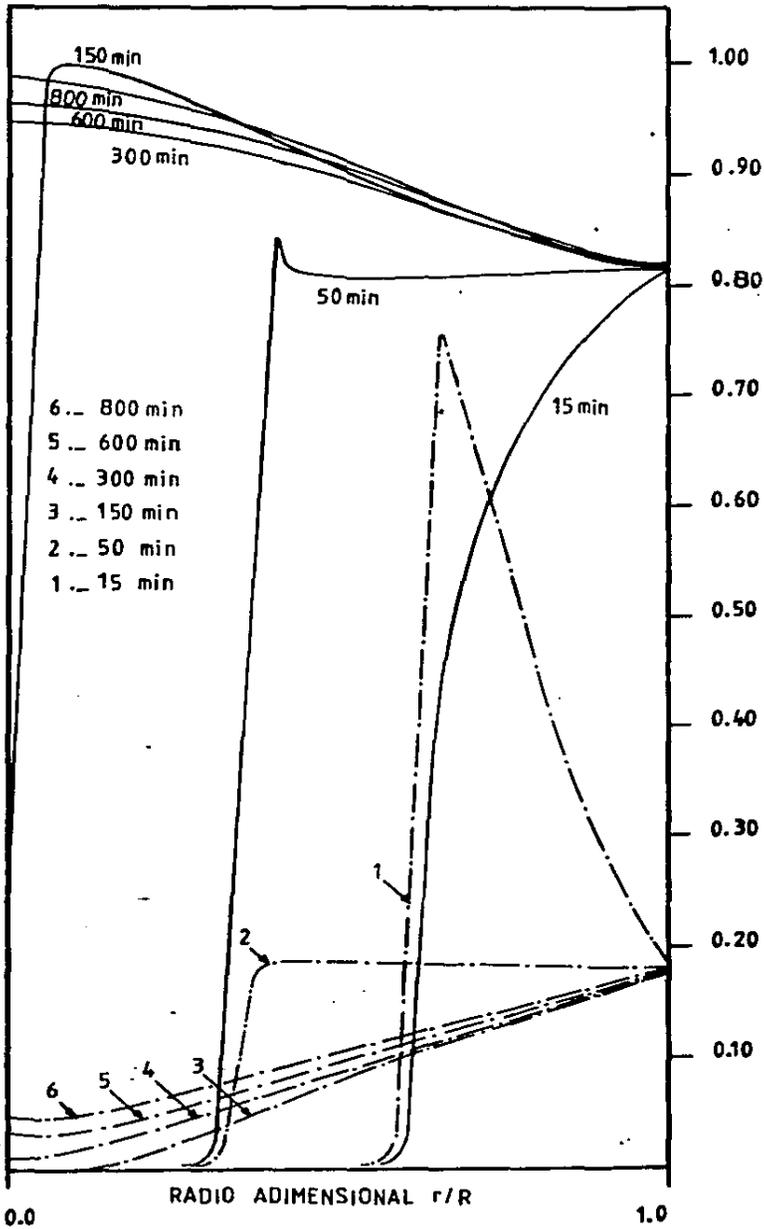


Fig.34

ACTIVADOR 1 ——— ACTIVADOR 2 - - - -

CONCENTRACION INICIAL EXTERNA :  $Gmol/cm^3$   
 SITIOS ACTIVOS POR COMPONENTE :  $Gmol/G$   
 CONSTANTE DE ADSORCION-DESORCION :  $Cm^3/Gmol$   
 COEFICIENTE DE DIFUSION APARENTE :  $Cm^2/min$   
 COEFICIENTE DE TRANSPORTE EXTERNO DE MASA :  $Gm/min$

0.0250	0.0101
0.0039325	0.0039325
35000.00	18674.50
0.000075	0.0020
0.39471	0.394710



CONCENTRACION ADIMENSIONAL DEPOSITADA SOBRE SOPORTE

Fig. 35

## NOTACION

a	Radio de tubo capilar o de un poro.
$\tilde{a}$	Radio de curvatura del menisco en la porción abierta del tubo capilar o poro.
A'	Area superficial externa de la pastilla esférica.
b	$1/(1+\sigma)$ .
$Bi_j^m$	Número de Biot para transporte de masa $k_j^m R \rho_g / Dp_j$ .
$Bi^T$	Número de Biot para transporte de calor $h_T L / k_T$ .
$Ca_j$	Concentración superficial del componente adsorbido j.
$Cp_j$	Concentración del componente j en la solución impregnante.
$Ce_j^0$	Concentración inicial del componente j en la solución impregnante externa
$Ce_j$	Concentración del componente j en la solución impregnante para todo tiempo.
$C_p$	Calor específico.
$d_p$	Diámetro de propela.
$D_c$	Diámetro de la cama.
$Dp_j$	Coefficiente de difusión aparente.
$D_T$	Difusividad termal adimensional, $\tilde{\alpha}_{Tt} / L^2$
$h_m$	Coefficiente de transporte de masa del vapor de agua.
$h_T$	Coefficiente de transporte de calor convectivo.
$H_m$	Coefficiente de transporte de masa adimensional. $h_m \rho_v = \hat{V} \rho_g$
$K_j$	Constante de equilibrio de adsorción-desorción de Langmuir.
$k_T$	Conductividad calorífica.
$k_j^m$	Coefficiente de transporte de masa externo.
L	Longitud del tubo capilar o del poro.
N	Numero de pastillas esféricas a impregnar.
$N_p$	Número de revoluciones por minuto de la propela.
P	Presión.
$P_a$	Presión atmosférica.
Q	Descarga volumétrica en el impregnador.
r	Posición Radial.
R	Radio del soporte catalítico esférico.
$S_g$	Area superficial específica del soporte catalítico.

t	Tiempo.
$\tilde{t}$	Tiempo característico, $\theta \rho L^2 / a^2 P a$ para un tubo capilar.
$t_0$	Tiempo de llenado de poros en impregnación seca.
$t_{j=0}$	Constante temporal de adsorción del componente j.
$t_{j=\infty}$	Constante temporal de desorción del componente j.
T	Temperatura.
$T^*$	Temperatura del medio secante.
$T_c$	Temperatura crítica.
$T_0$	Temperatura inicial en el paso de secado.
$T^*$	Temperatura adimensional, $(T - T_0) / (T^* - T_0)$ .
U	Velocidad a través del lecho de pastillas en el impregnador.
v	Velocidad lineal en el movimiento del líquido dentro del tubo capilar.
$v^*$	Velocidad adimensional lineal $v / \hat{v}$
$\hat{v}$	$L / \tilde{t}$ .
$\tilde{v}$	$k_T (T^* - T_0) / \lambda \rho_l L$ .
V	Volumen de la solución impregnante.
$V_0$	Velocidad axial de descarga en el impregnador.
$V_m$	Volumen hueco específico del soporte catalítico.
$\hat{V}_l$	Volumen molar del líquido.
x	Coordenada espacial del tubo capilar.
X	Coordenada espacial adimensional del tubo capilar $x/L$ .
Y	$X/X_*$ .

### SIMBOLOS GRIEGOS

$\alpha_p$	Porosidad del soporte catalítico.
$\alpha_T$	Difusividad térmica, $k_T / \rho_l C_p$ .
$\gamma$	Tensión superficial.
$\lambda$	Calor específico de evaporación.
$\nu$	Viscosidad.
$\rho_a$	Densidad aparente del soporte catalítico.
$\rho_l$	Densidad del líquido.
$\rho_v$	Densidad del vapor.
$\rho_{v^*}$	Densidad del vapor en el medio secante.
$\rho_{v\infty}$	Densidad de vapor saturado sobre una superficie líquida plana

- $\epsilon$  Presión capilar adimensional,  $2\gamma \cos\theta/aP_a$ .
- $\tau$  Tiempo adimensional,  $t/\tilde{t}$ .
- $n_j$  Capacidad de adsorción relativa del componente  $j$   $\rho_{aS}/\alpha_{p,Ce_j}^\circ$ .
- $\epsilon$  Grado de aproximación a la convergencia.
- $\theta$  Tiempo adimensional.
- $\theta_i$  Cobertura por cada especie del área superficial interna.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] F. G. Ciapetta and C.J. Plank, in Catalysis, Vol. 1 (P. H. Emmett, ed.), Reinhold, New York, 1954.
- [2] W. B. Innes, in Catalysis, Vol. 1 (P. H. Emmett, ed.) Reinhold, New York, 1954.
- [3] F. G. Ciapetta, C. D. Helm, and L. L. Baral, in Catalysis in practice (C. H. Collier, ed.) Reinhold, New York, 1957.
- [4] S. P. S. Andrew, in Catalysis Handbook (ICI, ed.), Springer-Verlag, New York, 1970.
- [5] J. R. Anderson, Structure of Metallic Catalysts, Academic, New York, 1975.
- [6] R. L. Moss, in Experimental Methods in Catalytic Research, Vol. 2 (R. B. Anderson, ed.), Academic, New York, 1976.
- [7] G. Berrebi and Ph. Bernusset, in Preparations of Catalysts I, (B. Delmon, P. A. Jacobs, and G. Poncelet, eds), Elsevier, Amsterdam, 1976, p, 13.
- [8] S. P. S. Andrew, Chem. Eng. Sci., 36 , 1431 (1981).
- [9] B. Delmon and M. Houlla, in ref. 59, p, 439.
- [10] A. V. Neimark, L. I. Kheifez, and V. B. Fenelov, in Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 20 , 439 (1981).
- [11] Y. S. Shyr and W. R. Ernest, J. Catalysis, 63 , 425, (1980).
- [12] S. Kasaoka and Y. Sakata, J. Chem. Eng. Jpn., 1 , 138, (1968).
- [13] T. G. Smith, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 15 , 388, (1976).
- [14] J. Villadsen, Chem. Eng. Sci., 31 , 1212 (1976).
- [15] S. Minhas and J. J. Carberry, J. Catal., 14 , 270 (1969).
- [16] C. Horvath and J. M. Engasser, Ind. Chem. Eng., Fund., 12 , 229 (1973).
- [17] J. F. Roth and T. E. Reichard, J. Res. Inst. Catal., Hokaido, Univ., 20 , 85 (1972).

- [18] H. -D. Juang and H. -S. Weng, Ind. Eng. Chem., Fundam., 22 , 224 (1983).
- [19] M. Morbidelli, A. Servida, and A. Varma, Ind. Eng. Chem., Fundam., 21 , 278 (1982).
- [20] M. Morbidelli and A. Varma, Ibid., 21 , 284 (1982).
- [21] E. R. Becker and J. Wei, Proceedings of the Fourth International Symposium on Chemical Reaction in Engineering, DECHEMA, Frankfurt, 1976, p. VII-300.
- [22] E. R. Becker and J. Wei, J. Catal., 46 , 365 (1977).
- [23] E. Michalko, U. S. Patent 3, 259, 589 (July 5, 1966).
- [24] J. C. Summers and L. L. Hegedus, J. Catal., 51 , 185 (1978).
- [25] J. J. F. Shoten and A. Van Montfoort, Ibid., 1 , 85 (1962).
- [26] H. A. Benessi, R. M. Curtis and H. P. Studer, Ibid., 10 , 328 (1968).
- [27] G. B. Delancey, Chem. Eng. Sci., 28 , 105 (1973).
- [28] F. S. Yasdi and E. E. Petersen, Chem. Eng. Sci., 27 , 227 (1972).
- [29] W. E. Corbett and D. Luss, Ibid., 29 , 1473 (1974).
- [30] E. R. Becker and J. Wei, J. Catal., 46 , 372 (1977).
- [31] L. L. Hegedus and J. C. Summers, Ibid., 48 , 345 (1977).
- [32] L. L. Hegedus, T. S. Chou, J. C. Summers, and N. M. Potter, in Ref. 59, p. 171.
- [33] E. R. Becker and T. A. Nutall, in Ref. 59, p. 159.
- [34] G. H. Van den Berg and H. Th. Rijnten, in Ref. 59, p. 265.
- [35] V. B. Fenelov, A. V. Neimark, L. I. Kheifets, and A. A. Samakhov, in Ref. 59, p. 233.
- [36] B. Delmon and M. Houalla, in Ref. 59, p. 439.
- [37] R. W. Maatman and C. D. Prater, Ind. Eng. Chem., 49 , 253 (1957).
- [38] R. W. Maatman, Ibid., 51 , 913 (1959).
- [39] P. Harriot, J. Catal., 14 , 43 (1969).
- [40] H. -C. Chen and R. B. Anderson, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 12 , 122 (1973).
- [41] H. -C. Chen and R. B. Anderson, J. catal., 43 , 200 (1976).
- [42] J. C. Summers and A. A. Ausen, Ibid., 52 , 445 (1978).

- [43] J. Cervello, J. F. G. de la Banda, E. Hermana, and J. F. Jimenez, Chem. Eng. Tech., 48 , 520 (1976).
- [44] H. -C. Chen. G. C. Gillies, and R. B. Anderson, J. Catal., 62 , 367 (1980).
- [45] F. Melo, J. Cervello, and E. Hermana, Chem. Eng. Sci., 35 , 2175 (1980).
- [46] M. Komiyama, R. P. Merrill, and H. F. Harnsberger, J. Catal. 63 , 35 (1980).
- [47] Y. -S. Shyr and W. R. Ernest, Ibid., 63 , 425 (1980).
- [48] G. R. Purdy and R. B. Anderson, in Experimental Methods in Catalytic Research, Vol. 2 (R. B. Anderson and P. T. Dawson, eds.), Academic Press, New York, 1976.
- [49] N. M. Potter and W. H. Lange, Am. Lab., p. 81 (January 1981).
- [50] P. B. Weiz and J. S. Hicks, Trans Faraday Soc., 63 , 1807 (1967).
- [51] P. B. Weiz H. Zollinger, Ibid., 63 , 1815 (1967).
- [52] E. Santacesaria, S. Carra, and I. Adami, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 16 , 41 (1977).
- [53] E. Santacesaria, D. Gelosa, and S. Carra, Ibid., 16 , 45 (1977).
- [54] R. F. Gould (ed.), Adsorption from Aqueous Solution, advances in Chemistry Series, No. 79, ACS Publications, Washington D. C., 1968.
- [55] J. M. Thomas and W. J. Thomas, Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, Academic, New York, 1967, p. 34.
- [56] Alba de Alba Benjamin, Tesis Profesional, UNAM, Mexico, 1981.
- [57] R. C. Vincent and R. P. Merril, J. Catal., 35 , 206 (1974).
- [58] G. Poncelet, P. Grange, and P. A. Jacobs (eds.), Preparation of Catalyst III, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [59] B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, and G. Poncelet (eds). Preparation of Catalysts II-Proceedings of the 2nd International Symposium on the Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Elsevier, Amsterdam, 1979.

- [433] J. Cervello, J. F. G. de la Banda, E. Hermana, and J. F. Jimenez, Chem. Eng. Tech., 48 , 520 (1976).
- [441] H. -C. Chen, G. C. Gillies, and R. B. Anderson, J. Catal., 62 , 367 (1980).
- [445] F. Melo, J. Cervello, and E. Hermana, Chem. Eng. Sci., 35 , 2175 (1980).
- [446] M. Komiyama, R. P. Merrill, and H. F. Harnsberger, J. Catal., 63 , 35 (1980).
- [473] Y. -S. Shyr and W. R. Ernest, Ibid., 63 , 425 (1980).
- [481] G. R. Purdy and R. B. Anderson, in Experimental Methods in Catalytic Research, Vol. 2 (R. B. Anderson and P. T. Dawson, eds.), Academic Press, New York, 1976.
- [497] N. M. Potter and W. H. Lange, Am. Lab., p. 81 (January 1981).
- [501] P. B. Weiz and J. S. Hic'ks, Trans Faraday Soc., 63 , 1807 (1967).
- [511] P. B. Weiz H. Zollinger, Ibid., 63 , 1815 (1967).
- [521] E. Santacesaria, S. Carra, and I. Adami, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 16 , 41 (1977).
- [531] E. Santacesaria, D. Gelosa, and S. Carra, Ibid., 16 , 45 (1977).
- [541] R. F. Gould (ed.), Adsorption from Aqueous Solution, advances in Chemistry Series, No. 79, ACS Publications, Washington D. C., 1968.
- [551] J. M. Thomas and W. J. Thomas, Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, Academic, New York, 1967, p. 34.
- [561] Alba de Alba Benjamin, Tesis Profesional, UNAM, Mexico, 1981.
- [571] R. C. Vincent and R. P. Merril, J. Catal., 35 , 206 (1974).
- [581] G. Poncelet, P. Grange, and P. A. Jacobs (eds.), Preparation of Catalyst III, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [591] B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, and G. Poncelet (eds). Preparation of Catalysts II-Proceedings of the 2nd International Symposium on the Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Elsevier, Amsterdam, 1979.

- [60] Sheng-Yi Lee y R. Aris, Catal. Rev. Sci. Eng., 207-340  
1985
- [61] R. B. Anderson, A. E. Hamielec y G. R. Stifel, Can. J. Chm.  
Eng., 46, 419 (1968).
- [62] J. Garmendia, F. L. Isunza y E. N. Martínez, Proceedings  
of the Sixth International Congress on Chemical Engineering,  
Praga, Checoslovaquia, 1978.
- [63] R. Lobo y J. Salmenes, Proceedings of the Sixth North  
American Meeting of Catalyst Society, Chicago, 1979.
- [64] J. Audrey, J. Ramirez, Solución a un modelo de impregnación  
por colocación Ortogonal, Congreso de IMIQ San Luis Potosi  
S.L.P. 1985.
- [65] A. F. Aguilera, J. Ramirez, E. Romero, Un Modelo de Impregnación  
de Catalizadores, VI Encuentro Nacional AMIDIQ, Puebla 1985.
- [66] E. Romero, J. Ramirez, A.F. Aguilera, Estudio de la  
Impregnación de un catalizador de alúmina en soluciones de  
KOH y su efecto sobre la tiolación de etanol, VI Encuentro  
Nacional AMIDIQ, Puebla, 1985.
- [67] Brice Carnahan, Applied Numerical Methods, John Wiley &  
Sons, Inc.
- [68] McKracken, Dorn, Métodos Computacionales
- [69] E. W. Washburn, Phys. Rev., 17, 273 (1921).
- [70] Manual de CANDE, Sistema Bourrhogs 7800, UNAM, 1982.
- [71] S. Whitaker, Adv. Heat Transfer, Vol. 13, Academic Press,  
1977.
- [72] N. Seki, S. Fukusako y M. Tanaka, Bull. JSME, 20, 1484  
(1977).
- [73] S. Whitaker, in Advances of Drying, Vol. 1 (A. S. Mujundar,  
ed.), Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
- [74] J. M. Coulson y J. F. Richardson, Chemical Engineering,  
Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1956.
- [75] R. Toei, in Advances in Drying, Vol. 2 (A. S. Mujundar, ed.)  
Hemisphere Publishing Corporation, 1983.
- [76] D. N. Travers, J. Pharm. Pharmacol., 27, 516 (1975).

- [77] D. Berger y D. C. T. Pei, Int. J. Heat Mass Transfer, 16 , 293 (1973).
- [78] J. F. Pearse, T. R. Oliver y D. M. Newitt, Trans. Inst. Chem. Eng., 27 1 (1949).
- [79] J. Van Brakel en Ref. 73.
- [80] D. M. Newitt, P. Na y A. L. Papadopoulos, Trans. Inst. Chem. Eng., 38 , 273 (1960).
- [81] J. W. Warren Jr. y J. C. Price, J. Pharm Sci., 66 , 1406, (1977).
- [82] J. M. Warren Jr. y J. C. Price, Ibid., 66 , 1409 (1977).
- [83] J. C. Samyn y K. S. Murthy, Ibid., 63 , 370 (1974).
- [84] D. N. Travers y S. H. E. Patel, Commun., J. Pharm. Pharmacol. 31 , 475 (1979).
- [85] K. Ridgway y M. H. Rubinstein, J. Pharm. Pharmacol., Suppl., 26 , 24p (1974)
- [86] S. H. Maron y C. F. Prutton, Principles of Physical Chemistry 4<sup>a</sup> ed., Mcmillan, New York, 1965.
- [87] S. J. Gregg y K. S. W. Sing, Adsorption, Surface area and Porosity, Academic, New York, 1967.

**A P E N D I C E S**

# A P E N D I C E A

## METODO DE DIFERENCIAS FINITAS

### A.1 APROXIMACION DE DERIVADAS POR DIFERENCIAS FINITAS

Supongamos por simplicidad que  $u=u(x,y)$ . Considerando que  $u$  posee un número suficiente de derivadas, los valores de  $u$  en los dos puntos  $(x,y)$  y  $(x+h,y+k)$  están relacionadas por la expansión de series de Taylor:

$$\begin{aligned}
 u(x+h,y+k) = & u(x,y) + \left(h \frac{\partial}{\partial x} + k \frac{\partial}{\partial y}\right) \cdot u(x,y) + \frac{1}{2!} \left(h \frac{\partial}{\partial x} + k \frac{\partial}{\partial y}\right)^2 \cdot u(x,y) + \dots \\
 & + \frac{1}{(n-1)!} \left(h \frac{\partial}{\partial x} + k \frac{\partial}{\partial y}\right)^{n-1} \cdot u(x,y) + R_n \quad \dots (a.1)
 \end{aligned}$$

donde el término remanente está dado por

$$R_n = \frac{1}{n!} \left(h \frac{\partial}{\partial x} + k \frac{\partial}{\partial y}\right)^n \cdot u(x+\xi, y+\xi \cdot k/h), \quad 0 < \xi < 1 \quad \dots (a.2)$$

Esto es,

$$R_n = O(|h| + |k|)^n \quad \dots (a.3)$$

Por (a.3) se quiere indicar que existe una constante positiva  $M$  tal que  $|R_n| \leq M(|h| + |k|)^n$  cuando tanto  $h$  como  $k$  tienden a cero.

El punto espacial  $(i \Delta x, j \Delta y)$ , también llamado punto de malla  $(i,j)$ , rodeado por una red de puntos aledaños tal como el mostrado en la Fig. A.1. Expandiendo las series de Taylor para  $u_{i-1,j}$  y  $u_{i+1,j}$  alrededor del valor central  $u_{i,j}$ , se obtiene,

$$u_{i-1,j} \approx u_{i,j} - \Delta x \cdot u_x + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \cdot u_{xx} - \frac{(\Delta x)^3}{3!} \cdot u_{xxx} + \frac{(\Delta x)^4}{4!} \cdot u_{xxxx}$$

$$u_{i+1,j} \approx u_{i,j} + \Delta x \cdot u_x + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \cdot u_{xx} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} \cdot u_{xxx} + \frac{(\Delta x)^4}{4!} \cdot u_{xxxx}$$

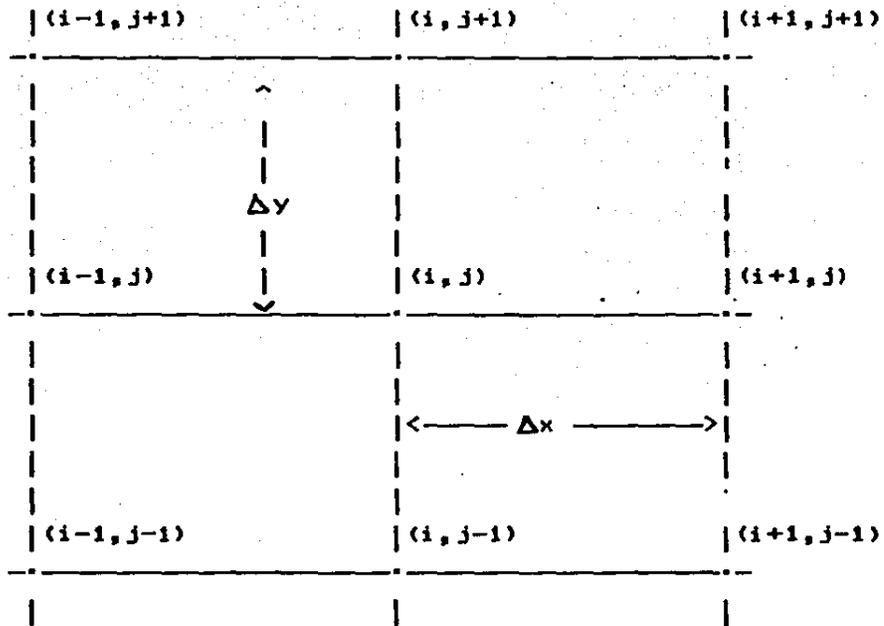


Fig. A.1 Arreglo de la malla de puntos

Aquí,  $u_x \equiv \partial u / \partial x$ ,  $u_{xx} \equiv \partial^2 u / \partial x^2$ , etc., donde todas las derivadas son evaluadas en los nodos de la malla  $(i, j)$ . Tomando estas ecuaciones una a la vez, y sumando o restando una de la otra, obtenemos las siguientes fórmulas de diferencias finitas para las derivadas de primero y segundo orden en  $(i, j)$ :

$$\frac{\partial^- u}{\partial x} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad \dots\dots (a.4)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad \dots\dots (a.5)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i-1,j}}{\Delta x} + O[(\Delta x)^2] \quad \dots\dots (a.6)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{\Delta x^2} + O[(\Delta x)^2] \quad \dots\dots (a.7)$$

Las fórmulas desde la (a.4) hasta la (a.7) se conocen como las formas de diferencias hacia adelante, hacia atrás y central respectivamente. Formas similares existen para  $\partial u / \partial y$  y  $\partial^2 u / \partial y^2$ . Es sencillo demostrar también que:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} = \frac{u_{i+1, j+1} - 2u_{i, j} + u_{i-1, j-1}}{4 \Delta y \Delta x} + O((\Delta y + \Delta x)^2) \dots (a.8)$$

Para una malla de puntos cuadrada ( $x = y$ ) y considerando una aproximación para el Laplaciano en dos dimensiones en donde el error de truncación se especificará provisto que sea resuelta la ecuación  $u_{xx} + u_{yy} = 0$ . La solución para una malla de nueve nodos se escribe como:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{\begin{bmatrix} u_{i-1, j+1} + 4u_{i, j+1} + u_{i+1, j+1} \\ +4u_{i-1, j} - 20u_{i, j} + 4u_{i+1, j} \\ u_{i-1, j-1} + 4u_{i, j-1} + u_{i+1, j-1} \end{bmatrix}}{6(\Delta x)^2} + O((\Delta x)^4) \dots (a.9)$$

Tomando más y más puntos aledaños, se pueden obtener un número ilimitado de otras aproximaciones, sin embargo las fórmulas anteriores son las más compactas.

A menudo se usa el operador de diferencias centrales  $\delta_x$ . Se define como:

$$\delta_x u_{i, j} = \frac{u_{i+k, j} - u_{i-k, j}}{2\Delta x} \dots (a.10)$$

$$\delta_x^2 u_{i, j} = \frac{u_{i-1, j} - 2u_{i, j} + u_{i+1, j}}{(\Delta x)^2} \dots (a.11)$$

La solución de las ecuaciones diferenciales por el método de diferencias finitas se aborda comúnmente por dos opciones:

- a.- Métodos explícitos.
- b.- Métodos implícitos.

Como ecuación diferencial ejemplo se planteará:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial x^2}, \text{ para } 0 < x < 1, 0 < t < T \quad \dots (a.12)$$

$$\begin{aligned} u(x, 0) &= f(x), & 0 \leq x \leq 1, \\ u(0, t) &= g_0(t) & 0 < t \leq T, \\ u(1, t) &= g_1(t) & 0 < t \leq T. \end{aligned} \quad \dots (a.13)$$

Aquí  $f(x)$  es la condición inicial, y  $g_0(t)$  y  $g_1(t)$  son las condiciones de frontera. Con el propósito de aproximar la solución de la ecuación (a.12) y (a.13) se establece una red de nodos a través de la región  $0 \leq x \leq 1, 0 \leq t \leq T$ , como se muestra en la Fig. A.2, con los

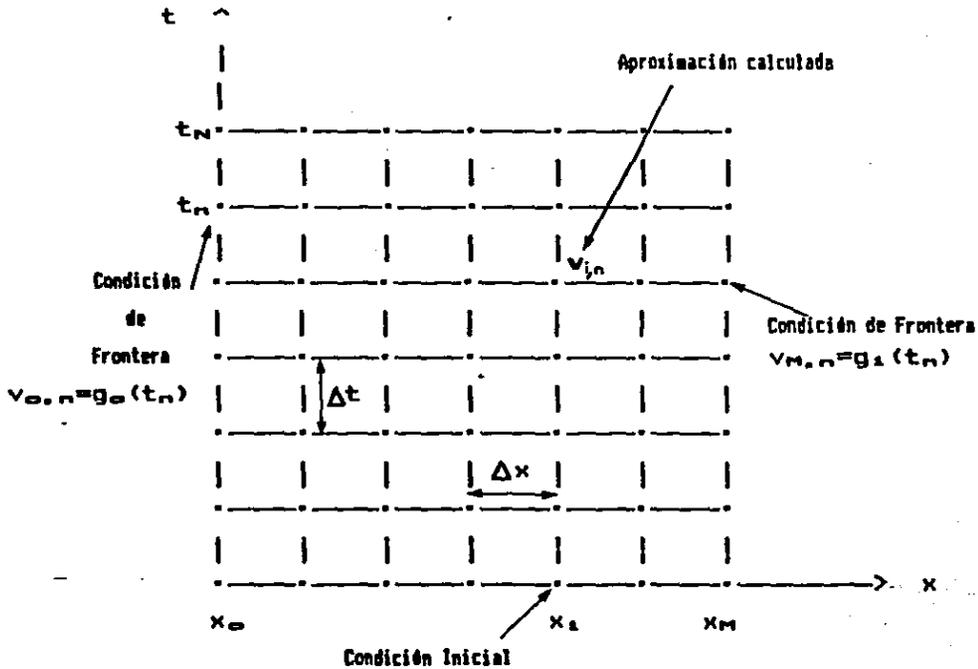


Fig. A.2 Esquema de diferencias

espaciamientos  $\Delta x = 1/M, \Delta t = T/N$ , donde  $M$  y  $N$  son enteros arbitrarios. En este problema es fácil asegurar que los puntos de malla se localicen en las fronteras de  $x$  y  $t$ . A veces esta correspondencia es rara vez posible cuando las fronteras tienen una forma irregular. Para cualquier malla de nodos  $(i, n)$  que no tenga  $i=0, i=M$  o  $n=0$ , las derivadas de (a.12) se seemplazan de acuerdo a las fórmulas (a.4) y (a.7):

$$\frac{v_{i,n+1} - v_{i,n}}{\Delta t} = \frac{v_{i-1,n} - 2v_{i,n} + v_{i+1,n}}{(\Delta x)^2}$$

o definiendo

$$\beta = \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \dots (a.14)$$

entonces

$$v_{i,n+1} = \beta v_{i-1,n} + (1 - 2\beta)v_{i,n} + \beta v_{i+1,n} \dots (a.15)$$

En la Fig. A.3 las cruces y los círculos indican aquellos nodos de malla involucrados en las diferencias de tiempo y espacio respectivamente.

Si todas las  $v_{i,n}$  fueran conocidas en cualquier tiempo  $t_n$ , la ecuación (a.15) permitiría el cálculo directo de  $v_{i,n+1}$  (esto es explícitamente) en cualquier tiempo  $t_{n+1}$  para  $1 \leq i \leq M-1$ . Para los puntos en la frontera  $i=0, i=M$ , se tiene también

$$\begin{aligned} v_{0,n+1} &= g_0(t_{n+1}) \\ v_{M,n+1} &= g_1(t_{n+1}) \end{aligned} \dots (a.16)$$

Ya que los valores iniciales de  $v$  fueron establecidos a  $t=0$  por

$$v_{i,0} = f(x_i) \dots (a.17)$$

Los valores de  $v$  pueden obtenerse evidentemente para todos los nodos de la malla por aplicación repetida de (a.15) y (a.16); debemos calcular todos los valores de  $v$  para cualquier tiempo antes de poder avanzar al siguiente tiempo.

Si las condiciones iniciales y de frontera no se ajustan a  $(0,0)$  y  $(1,0)$ ,  $u(x,t)$  será discontinua en esos bordes y se presenta la circunstancia de que valores debería asignarse, por ejemplo,  $v_{0,0}$ . Parece razonable en tal caso usar un promedio aritmético de los valores dados por  $f(x)$  a medida que  $x \rightarrow 0$  y  $g_0(t)$  a medida que  $t \rightarrow 0$ ; al programar es a menudo más sencillo tomar cualquiera de los dos valores y reconocer la introducción de un pequeño error.

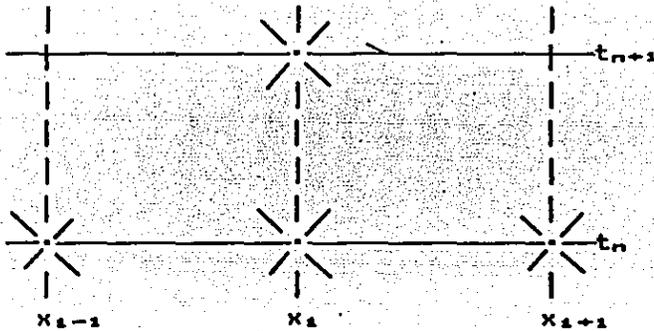


Fig. A.3 La Forma Explícita

Es importante considerar que tan buena es la aproximación a la solución de la Ecuación Diferencial Parcial (a.12) en los nodos de la malla.

La desviación de la aproximación por diferencias finitas de la solución de la EDP en cualquier nodo de la malla se conoce como el error de discretización  $w$  local, esto es,

$$w = u - v \quad \dots (a.1B)$$

El método de diferencias finitas se dice que converge si  $w \rightarrow 0$  a medida que los espaciamentos  $\Delta x$  y  $\Delta t$  tiendan a cero.

Para el caso de la Ecuación Diferencia Parcial debe satisfacerse ciertos valores para el parámetro  $\beta$ , en el caso anterior  $0 \leq \beta \leq \frac{1}{2}$ . El procedimiento computacional se considera que es capaz de una exacta representación de la solución de la ecuación de diferencias finitas. Esto no es la práctica cierto, ya que sólo un número finito de dígitos son los que maneja la máquina introduciendwo un error de redondeo.

### LA FORMA IMPLICITA DE LA ECUACION DE DIFERENCIAS FINITAS

En el método explícito descrito anteriormente,  $v_{i,n}$  depende sólo de  $v_{i-1,n-1}$ ,  $v_{i,n-1}$  y  $v_{i+1,n-1}$ . Esto puede observarse en la Fig. A.4 donde los valores que tienen influencia sobre el valor de  $v_{i,n}$  son los que forman el área piramidal A, mientras que es conocido que en la solución de la EDP,  $u(x,y)$  tienen influencia los valores de  $u$  tanto en A como en B para tiempos previos a  $t_n$ .

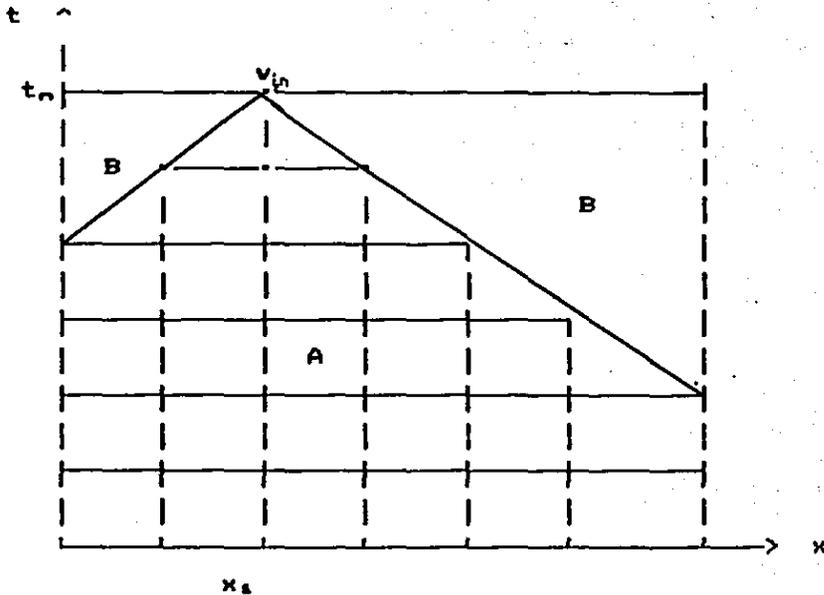


fig. A.4 Limitaciones de método explícito

Además el requisito de que  $0 < \Delta t / (\Delta x)^2 \leq 1/2$  plantea una restricción indeseable sobre los incrementos de tiempo que puedan ser usados. Para problemas que se extienden sobre amplios lapsos de tiempo, podría esto resultar en excesivo número de cálculos computacionales.

El método implícito sobrepasa al explícito en ambas dificultades a expensas de un procedimiento computacional más complicado. Consiste en representar  $u_{xx}$  por una forma de diferencias finitas evaluada para un tiempo adelantado  $t_{n+1}$ , en vez de  $t_n$  usado en el método explícito. Refiriendonos nuevamente a las ecuaciones (a.12) y (a.13) la ecuación de diferencias resulta en

$$\frac{v_{1,n+1} - v_{1,n}}{\Delta t} = \frac{v_{-1,n+1} - 2v_{1,n+1} + v_{+1,n+1}}{(\Delta x)^2} \quad \dots (a.19)$$

Esto es, siguiendo la relación que existe entre los valores de  $v$  para los cuatro puntos mostrados en la malla de espacio-tiempo mostrada en la Fig. A.5

$$-\beta v_{-1,n+1} + (1+2\beta)v_{1,n+1} - \beta v_{+1,n+1} = v_{1,n} \quad \dots (a.20)$$

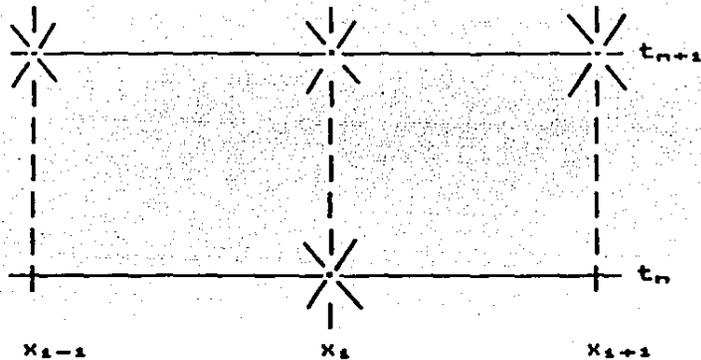


Fig. A.5 La forma implícita

Las condiciones iniciales y de frontera del método explícito aún se mantienen:

$$\begin{aligned}
 v_{0,n} &= g_0(t_{n+1}), \\
 v_{M,n+1} &= g_1(t_{n+1}), \\
 v_{i,0} &= f(x)
 \end{aligned}
 \quad \dots (a.21)$$

Para cualquier tiempo la ecuación (a.20) se escribirá para cada punto  $1 \leq i \leq M-1$ , resultando en un sistema de  $M-1$  incógnitas  $v_{i,n+1}$ .

El sistema de  $M-1$  incógnitas generado da como resultado un esquema Tridiagonal, para cuya solución es conveniente plantear un mecanismo computacional rápido y eficiente de otra manera, el sistema de  $M-1$  incógnitas podría resolverse bajo los mecanismos convencionales (Método de Gauss-Jordan, Eliminación de Gauss) con el inconveniente de manipulación de una gran cantidad de ceros que posee la Matriz Dispersa formada, además del mayor tiempo utilizado en la solución, esto último debe considerarse de importancia dada la gran cantidad de cálculos a realizarse.

**SOLUCION DE UN SISTEMA TRIDIAGONAL**

La solución del sistema de M-1 incógnitas lineal que resulta a cada intervalo de tiempo, debería escribirse para la ecuación (a.12) y (a.13) >:

$$\begin{aligned} (1+2\beta)v_{1,n+1} - \beta v_{2,n+1} &= v_{1,n} + \beta g_0(t_{n+1}) \\ -\beta v_{1-n+1} + (1+2\beta)v_{1,n+1} - \beta v_{1+1,n+1} &= v_{1,n} \quad \text{para } 2 \leq i \leq M-1 \quad \dots (A.22) \\ -\beta v_{M-2,n+1} + (1+2\beta)v_{M-1,n+1} &= v_{M-1,n} + \beta g_1(t_{n+1}) \end{aligned}$$

Expresada más claramente, la ecuación (a.22) es una forma especial del sistema:

$$\begin{aligned} b_1 v_1 + c_1 v_2 &= d_1 \\ a_2 v_1 + b_2 v_2 + c_2 v_3 &= d_2 \\ a_3 v_2 + b_3 v_3 + c_3 v_4 &= d_3 \quad \dots (P. 23) \\ &\dots \dots \dots \\ a_i v_{i-1} + b_i v_i + c_i v_{i+1} &= d_i \\ &\dots \dots \dots \\ a_{N-1} v_{N-2} + b_{N-1} v_{N-1} + c_{N-1} v_N &= d_{N-1} \\ a_N v_{N-1} + b_N v_N &= d_N \end{aligned}$$

Al pasar de la ecuación (a.22) a la ecuación (a.23) se han desechado los sub-índices (n+1) de las v's y los términos a la derecha del signo igual los que son valores conocidos se ha llamado, d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>, ..., d<sub>N</sub>, por simplicidad con N=M-1. La matriz de coeficientes a, b y c sólo es llamada matriz Tridiagonal.

El sistema (a.23) puede resolverse con un esquema recursivo a manera del método de Eliminación de Gauss con un máximo de tres incógnitas por ecuación y la solución puede expresarse de manera muy consisa como:

$$v_i = \theta_i - \frac{c_i}{\Omega_i} v_{i+1}$$

En el cual las constantes  $\Omega_i$  y  $\theta_i$  son conocidas. La sustitución en la i-ésima ecuación del sistema (a.32) resulta en:

$$a_i \cdot \left( \theta_i - \frac{c_{i-1}}{\Omega_{i-1}} v_i \right) + b_i v_i + c_i v_{i+1} = d_i$$

Esto es,

$$v_i = \frac{d_i - a_i \theta_{i-1}}{b_i - \frac{a_i c_{i-1}}{\Omega_{i-1}}} - \frac{c_i v_{i+1}}{b_i - \frac{a_i c_{i-1}}{\Omega_{i-1}}}$$

la que verifica la forma anterior, sujeta a las relaciones recursivas siguientes:

$$\Omega_i = b_i - \frac{a_i c_{i-1}}{\Omega_{i-1}}, \quad \theta_i = \frac{d_i - a_i \theta_{i-1}}{\Omega_i}$$

También de la primera ecuación de (a.23)

$$v_1 = \frac{d_1}{b_1} - \frac{c_1}{b_1} v_2$$

donde  $\Omega_1 = b_1$  y  $\theta_1 = d_1/\Omega_1$ . Finalmente la sustitución de esas formas recursivas en las ecuaciones (a.23) da,

$$v_N = \frac{d_N - a_N v_{N-1}}{b_N} = \frac{d_N - a_N (\theta_{N-1} - \frac{c_{N-1}}{\Omega_{N-1}} v_N)}{b_N},$$

de aquí

$$v_N = \frac{d_N - a_N \theta_{N-1}}{b_N - \frac{a_N c_{N-1}}{\Omega_{N-1}}} = \theta_N$$

Resumiendo, el algoritmo completo para la solución del sistema tridiagonal es

$$v_N = \theta_N, \quad v_i = \theta_i - \frac{c_i v_{i+1}}{\Omega_i}, \quad i=N-1, N-2, \dots, 1, \quad \dots (a.24)$$

donde las  $\Omega$ 's y las  $\theta$ 's se determinan por las fórmulas de recursión

$$\Omega_1 = b_1, \quad \theta_1 = d_1/\Omega_1$$

$$\Omega_i = b_i - \frac{a_i c_{i-1}}{\Omega_{i-1}}, \quad i = 2, 3, \dots, N,$$

$$\vartheta_i = \frac{c_i - a_i \vartheta_{i-1}}{\Omega_i} \quad i = 2, 3, \dots, N.$$

# A P E N D I C E B

## METODO DE DIFERENCIAS FINITAS APLICADO AL PROBLEMA DE LA IMPREGNACION

Para las dos especies impregnantes las ecuaciones se plantearon

$$Dp_1 \cdot \left( \frac{\partial Cp_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial Cp_1}{\partial r} \right) = \frac{\partial Cp_1}{\partial t} + \frac{\rho_a}{\alpha_p} \frac{\partial Ca_1}{\partial t} \quad \dots (b.1)$$

$$Dp_2 \cdot \left( \frac{\partial Cp_2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial Cp_2}{\partial r} \right) = \frac{\partial Cp_2}{\partial t} + \frac{\rho_a}{\alpha_p} \frac{\partial Ca_2}{\partial t}$$

Tomando de la tabla 5 uno de los mecanismos de adsorción de Langmuir, por ejemplo el mecanismo IV representado por:

$$Ca_1 = \frac{S_* - Cp_1 - K_1}{n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]} + \frac{(S - S_*) - K_1 \cdot Cp_1}{n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]}$$

$$Ca_2 = \frac{S_* - Cp_2 - K_2}{m \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]} \quad \dots (b.2)$$

donde

- $S_*$  : Fracción de sitios compartidos por ambas especies.
- $(S - S_*)$  : Sitios activos accesibles a la especie 1 solamente.
- $n, m$  : Sitios activos cubiertos por ambas especies.
- $K_1$  : Constantes de equilibrio de adsorción de la especie 1.

Tomando las derivadas con respecto al tiempo para la ecuaciones (b.2), resulta en.

$$\frac{\partial Ca_1}{\partial t} = \frac{S_1 - K_1 + S_2 - K_1 - K_2 - Cp_2}{n \cdot [1 + K_1 - Cp_1 + K_2 - Cp_2]^2} \frac{\partial Cp_1}{\partial t} - \frac{S_1 - K_1 - K_2 - Cp_1}{n \cdot [1 + K_1 - Cp_1 + K_2 - Cp_2]^2} \frac{\partial Cp_2}{\partial t} + \frac{(S_1 - S_2) \cdot K_1}{n \cdot [1 + K_1 - Cp_1]^2} \frac{\partial Cp_1}{\partial t} \quad \dots (b.3)$$

$$\frac{\partial Ca_2}{\partial t} = \frac{S_1 K_2 + S_2 - K_1 - K_2 - Cp_1}{m \cdot [1 + K_1 - Cp_1 + K_2 - Cp_2]^2} \frac{\partial Cp_2}{\partial t} - \frac{S_2 - K_1 - K_2 - Cp_2}{m \cdot [1 + K_1 - Cp_1 + K_2 - Cp_2]^2} \frac{\partial Cp_1}{\partial t}$$

Para la solución impregnante externa, las ecuaciones son.

$$\frac{\partial Ce_1}{\partial t} = Re_1 \quad \dots (b.4)$$

$$\frac{\partial Ce_2}{\partial t} = Re_2$$

Las condiciones iniciales y de frontera son

$$\begin{aligned} t=0 \quad & Ce_1 = C^0 e_1 \quad Ce_2 = C^0 e_2 \quad Ca_1 = 0 \\ & \frac{\partial Ca_1}{\partial r} = \frac{\partial Ca_2}{\partial r} = \frac{\partial Cp_1}{\partial r} = \frac{\partial Cp_2}{\partial r} = 0 \quad \dots (b.5) \\ r=0 \quad & \frac{\partial Ca_1}{\partial r} = \frac{\partial Ca_2}{\partial r} = \frac{\partial Cp_1}{\partial r} = \frac{\partial Cp_2}{\partial r} = 0 \end{aligned}$$

donde  $C^0 e_1$  corresponde a las concentraciones iniciales externas.

$$\begin{aligned} Re_1 &= k_{m_{e1}} \cdot [Ce_1 - Cp_1(R, t)] \cdot A' \cdot \alpha_p \\ Re_2 &= k_{m_{e2}} \cdot [Ce_2 - Cp_2(R, t)] \cdot A' \cdot \alpha_p \quad \dots (b.6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Para } r=R \quad & Dp_1 \cdot \left( \frac{\partial Cp_1}{\partial r} \right) = k_{m_{e1}} \cdot (C^0 e_1 - Cp_1) \\ & \frac{\partial Cp_2}{\partial r} \\ Dp_2 \cdot \left( \frac{\partial Cp_2}{\partial r} \right) &= k_{m_{e2}} \cdot (C^0 e_2 - Cp_2) \quad \dots (b.6a) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial Ca_1}{\partial t} = \frac{S_f \cdot K_1 + S_f \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot Cp_2}{n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]^2} \cdot \frac{\partial Cp_1}{\partial t} - \frac{S_f \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot Cp_1}{n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]^2} \cdot \frac{\partial Cp_2}{\partial t} + \frac{(S - S_f) \cdot K_1}{n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1]^2} \cdot \frac{\partial Cp_1}{\partial t}$$

..... (b.3)

$$\frac{\partial Ca_2}{\partial t} = \frac{S_f K_2 + S_f \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot Cp_1}{m \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]^2} \cdot \frac{\partial Cp_2}{\partial t} - \frac{S_f \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot Cp_2}{m \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1 + K_2 \cdot Cp_2]^2} \cdot \frac{\partial Cp_1}{\partial t}$$

Para la solución impregnante externa, las ecuaciones son.

$$\frac{\partial Ce_1}{\partial t} = Re_1$$

$$\frac{\partial Ce_2}{\partial t} = Re_2$$

..... (b.4)

Las condiciones iniciales y de frontera son

$$t=0 \quad \begin{matrix} Ce_1 = C^0 e_1 & Ce_2 = C^0 e_2 & Ca_1 = 0 \\ \frac{\partial Ca_1}{\partial r} & \frac{\partial Ca_2}{\partial r} & \frac{\partial Cp_1}{\partial r} & \frac{\partial Cp_2}{\partial r} \end{matrix} \quad \dots (b.5)$$

$$r=0 \quad \frac{\partial Ca_1}{\partial r} = \frac{\partial Ca_2}{\partial r} = \frac{\partial Cp_1}{\partial r} = \frac{\partial Cp_2}{\partial r} = 0$$

donde  $C^0 e_i$  corresponde a las concentraciones iniciales externas.

$$Re_1 = k_{m1} \cdot [Ce_1 - Cp_1(R, t)] \cdot A' \alpha_p$$

$$Re_2 = k_{m2} \cdot [Ce_2 - Cp_2(R, t)] \cdot A' \alpha_p$$

..... (b.6)

Para  $r=R$

$$Dp_1 \cdot \left( \frac{\partial Cp_1}{\partial r} \right) = k_{m1} \cdot (C^0 e_1 - Cp_1)$$

$$Dp_2 \cdot \left( \frac{\partial Cp_2}{\partial r} \right) = k_{m2} \cdot (C^0 e_2 - Cp_2)$$

..... (b.6a)

Para su manipulación es conveniente adimensionalizar, trabajando con variables reducidas, éstas son:

$$x = r/R_1, \quad t = t/t_*, \quad C^* = Cp_1/C^0e_1, \quad C^* = Cp_2/C^0e_1 \quad (b.7)$$

Al sustituir en las ecuaciones (b.1) y (b.3) resultan las ecuaciones,

$$\frac{\partial C^*}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial C^*}{\partial x} = \frac{1}{Dp^*} \left[ \frac{\rho a}{\alpha p} \frac{S_f - K_1 + S_f - K_1 - K_2 - C^0e_1 \cdot C^*}{n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp'_1 + K_2 \cdot Cp'_2]^2} + \frac{(S - S_f) \cdot K_1}{n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp'_1]^2} \right] \frac{\partial C^*}{\partial \theta} \quad (b.8)$$

$$\dots - \frac{\rho a}{\alpha p \cdot Dp^*} \frac{S_f - K_1 - K_2 - C^0e_1 \cdot C^*}{n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp'_1 + K_2 \cdot Cp'_2]^2} \frac{\partial C^*}{\partial \theta}$$

lo cual se simplifica al reducir las expresiones a:

$$\frac{1}{Dp^*} \left[ \frac{\rho a}{\alpha p} \frac{S_f - K_1 + S_f - K_1 - K_2 - C^0e_1 \cdot C^*}{n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp'_1 + K_2 \cdot Cp'_2]^2} + \frac{(S - S_f) \cdot K_1}{n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp'_1]^2} \right] = F^*_1 \dots (b.9)$$

$$\frac{\rho a}{\alpha p \cdot Dp^*} \frac{S_f - K_1 - K_2 - C^0e_1 \cdot C^*}{n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp'_1 + K_2 \cdot Cp'_2]^2} = F^*_2 \dots (b.10)$$

donde

$$Cp'_1 = C^0e_1 \cdot Cp_1 \quad \text{y} \quad Cp'_2 = C^0e_1 \cdot Cp_2 \quad \dots (b.10a)$$

Con lo que la ecuación queda como

$$\frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial C^*}{\partial x} = F^*_1 \frac{\partial C^*}{\partial \theta} - F^*_2 \frac{\partial C^*}{\partial \theta} \quad \dots (b.11)$$

Aplicando las diferencias finitas a las derivadas de la ecuación anterior:

$$\frac{(C^*_{n+1,m+1} - 2C^*_{n,m+1} + C^*_{n-1,m+1}) + (C^*_{n+1,m} - 2C^*_{n,m} + C^*_{n-1,m})}{2(\Delta x)^2} +$$

$$\frac{2}{n \Delta x} \cdot \frac{(C_{n+1,m+1}^* - C_{n-1,m+1}^*) + (C_{n+1,m}^* - C_{n-1,m}^*)}{4 \Delta x} =$$

$$(C_{n,m+1}^* - C_{n,m}^*) \cdot \frac{\partial F^*_1}{\partial \theta} - (C_{n,1+1}^* - C_{n,m}^*) \cdot \frac{\partial F^*_1}{\partial \theta}$$

.... (b.12)

simplificandose esto a lo siguiente

$$\frac{\Delta \theta}{2(\Delta x)^2} \cdot [n \cdot C_{n+1,m+1}^* - 2 \cdot n \cdot C_{n,m+1}^* + n \cdot C_{n-1,m+1}^* + n \cdot C_{n+1,m}^* - 2 \cdot C_{n,m}^* + n \cdot C_{n-1,m}^* + C_{n+1,m+1}^* - C_{n-1,m+1}^* + C_{n+1,m}^* + C_{n-1,m}^*] = n \cdot F^*_1 \cdot C_{n,m+1}^* - n \cdot F^*_1 \cdot C_{n,m}^* - n \cdot F^*_1 \cdot C_{n,m+1}^* + n \cdot F^*_1 \cdot C_{n,m}^*$$

.... (b.13)

simplificando las expresiones ayudandonos de:

$$\Omega = \frac{\Delta \theta}{2(\Delta x)^2}$$

resulta,

$$\Omega \cdot [(n-1) \cdot C_{n-1,m+1}^* - 2 \cdot n \cdot C_{n,m+1}^* + (n+1) \cdot C_{n+1,m+1}^* + (n-1) \cdot C_{n-1,m}^* - 2 \cdot n \cdot C_{n,m}^* + (n+1) \cdot C_{n+1,m}^*] = n \cdot F^*_1 \cdot C_{n,m+1}^* - n \cdot F^*_1 \cdot C_{n,m}^* - n \cdot F^*_1 \cdot C_{n,m+1}^* + n \cdot F^*_1 \cdot C_{n,m}^*$$

.... (b.14)

factorizando términos en la ecuación (b.14) resulta

$$\Omega \cdot [(n-1) \cdot (C_{n-1,m+1}^* + C_{n-1,m}^*) + (n+1) \cdot (C_{n+1,m+1}^* + C_{n+1,m}^*)] + n \cdot [F^*_1 \cdot (C_{n,m}^* - C_{n,m+1}^*) - 2 \cdot \Omega \cdot (C_{n,m+1}^* + C_{n,m}^*)] + n \cdot F^*_1 \cdot (C_{n,m+1}^* - C_{n,m}^*) = 0$$

.... (b.15)

Con un desarrollo semejante para la segunda ecuación del sistema (b.1)

$$\frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial C^*}{\partial x} = F^*_2 \cdot \frac{\partial C^*}{\partial \theta} - F^*_2 \cdot \frac{\partial C^*}{\partial \theta}$$

.... (b.16)

Esta ecuación en concordancia con la ecuación (b.15) resulta en:

$$\Omega \cdot [(n-1) \cdot (C_{n-1,m+1}^* + C_{n-1,m}^*) + (n+1) \cdot (C_{n+1,m+1}^* + C_{n+1,m}^*)] + n \cdot [F_{22}^* \cdot (C_{n,m}^* - C_{n,m+1}^*) - 2 \cdot \Omega \cdot (C_{n,m+1}^* + C_{n,m}^*)] + n \cdot F_{22}^* \cdot (C_{n,m+1}^* - C_{n,m}^*) = 0 \quad \dots (b.17)$$

donde

$$\frac{1}{Dp_{22}^*} \cdot \left[ \frac{\rho \cdot a \cdot S_+ \cdot K_2 + S_+ \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot C^0 e_1 - C^0}{n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1' + k_2 \cdot Cp_2']^2} \right] = F_{22}^* \quad \dots (b.18)$$

$$\frac{\rho \cdot a \cdot S_+ \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot C^0 e_1 - C^0}{\alpha_p \cdot Dp_{22}^* \cdot n \cdot [1 + K_1 \cdot Cp_1' + k_2 \cdot Cp_2']^2} = F_{22}^* \quad \dots (b.19)$$

donde

$$Dp_{21}^* = \frac{Dp_1 \cdot t_+}{R^2} \quad \text{y} \quad Dp_{22}^* = \frac{Dp_2 \cdot t_+}{R^2} \quad \dots (b.20)$$

Para las condiciones de frontera

Para  $x=1$

Adimensionalizando las ecuaciones (b.6a)

$$\frac{\partial C^*}{\partial x} = \frac{k_{m_{21}} \cdot R}{Dp_1} \cdot (1 - C_{x-1}^*) \quad \dots (b.21)$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial x} = \frac{k_{m_{22}} \cdot R}{Dp_2} \cdot (C^* - C_{x-1}^*) \quad C^* = C^0 e_2 / C^0 e_1$$

$$\text{Llamaremos, } B_{M1} = \frac{k_{m_{21}} \cdot R}{Dp_1} \quad \dots (b.22)$$

Las anteriores ecuaciones representan el cambio de la concentración externa tomando en consideración que al utilizar el método de diferencias

finitas debemos plantear ese cambio en alguna posición cercana a la superficie y que estará cambiando conforme lo hace también la concentración interna de los activadores. Para el cambio de concentración con respecto al tiempo usaremos las ecuaciones (b.6), las que al adimensionalizarse resulta en:

$$\frac{\partial C^*}{\partial \theta} = k^{m_{E1}} \cdot A^* \alpha_{p \cdot t_+} \cdot (1 - C^*_{x-1})$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial \theta} = k^{m_{E2}} \cdot A^* \alpha_{p \cdot t_+} \cdot (C^* - C^*_{x-1}) \quad \dots (b.23)$$

donde  $ST^*_1 = k^{m_{E1}} \cdot A^* \alpha_{p \cdot t_+} \quad \dots (b.24)$

Con las ecuaciones (b.11), (b.16), (b.21), (b.22), (b.23) y (b.24) se procede a transformarlas a diferencias finitas resultando las siguientes ecuaciones,

---


$$\Omega \cdot [(n-1) \cdot (C^*_{n-1,m+1} + C^*_{n-1,m}) + (n+1) \cdot (C^*_{n-1,m+1} + C^*_{n-1,m} + B^{m1} \cdot (C^*_{n+1,m+1} + C^*_{n+1,m}))] +$$

$$n \cdot [F^{*1} \cdot (C^*_{n,m} - C^*_{n,m+1}) - 2 \cdot \Omega \cdot (C^*_{n,m+1} + C^*_{n,m})] +$$

$$n \cdot F^{*1} \cdot (C^*_{n,m+1} - C^*_{n,m}) = 0 \quad \dots (b.25)$$


---

y para el segundo componente:

---


$$\Omega \cdot [(n-1) \cdot (C^*_{n-1,m+1} + C^*_{n-1,m}) + (n+1) \cdot (C^*_{n-1,m+1} + C^*_{n-1,m} + B^{m2} \cdot (C^*_{n+1,m+1} + C^*_{n+1,m}))] +$$

$$n \cdot [F^{*2} \cdot (C^*_{n,m} - C^*_{n,m+1}) - 2 \cdot \Omega \cdot (C^*_{n,m+1} + C^*_{n,m})] +$$

$$n \cdot F^{*2} \cdot (C^*_{n,m+1} - C^*_{n,m}) = 0 \quad \dots (b.26)$$


---

Para la solución externa queda,

$$C^*_{n+1,m+1} \cdot (1 - ST^*_1) - C^*_{n+1,m} \cdot (1 + ST^*_1) + ST^*_1 \cdot (C^*_{n,m+1} + C^*_{n,m}) = 0$$

$$C^*_{n+1,m+1} \cdot (1 - ST^*_2) - C^*_{n+1,m} \cdot (1 + ST^*_2) + ST^*_2 \cdot (C^*_{n,m+1} + C^*_{n,m}) = 0$$

.... (b.27)

Para  $x=0$

Se plantea

$$x=0 \quad \frac{\partial C^*}{\partial x} = \frac{\partial C^*}{\partial x} = 0 \quad \dots (b.28)$$

Cuando  $x \rightarrow 0$  el segundo término de las ecuaciones (b.11) y (b.16) se hace indeterminado. Aplicando la regla de L'Hopital, donde,

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left[ \frac{2 \partial C^*}{x \partial x} \right] = \lim_{x \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial / \partial x \cdot (2 \cdot \partial C^* / \partial x)}{\partial_x(x)} \right] = \lim_{x \rightarrow 0} 2 \cdot \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} \quad \dots (b.29)$$

por lo tanto la ecuación (b.11) resulta en,

$$\frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} + 2 \cdot \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} = F^*_{11} \cdot \frac{\partial C^*}{\partial \theta} - F^*_{12} \cdot \frac{\partial C^*}{\partial \theta} \quad \dots (b.30)$$

simplificando,

$$3 \cdot \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} = F^*_{11} \cdot \frac{\partial C^*}{\partial \theta} - F^*_{12} \cdot \frac{\partial C^*}{\partial \theta} \quad \dots (b.31)$$

Aplicando las diferencias finitas resulta,

---


$$\begin{aligned} & 6 \cdot \Omega \cdot [C^*_{1,m+1} + C^*_{1,m}] - F^*_{11} \cdot (C^*_{0,m+1} - C^*_{0,m}) + \\ & F^*_{12} \cdot (C^*_{0,m+1} - C^*_{0,m}) = 0 \end{aligned} \quad \dots (b.32)$$


---

y para el segundo activador

---


$$\begin{aligned} & 6 \cdot \Omega \cdot [C^*_{1,m+1} + C^*_{1,m}] - F^*_{21} \cdot (C^*_{0,m+1} - C^*_{0,m}) + \\ & F^*_{22} \cdot (C^*_{0,m+1} - C^*_{0,m}) = 0 \end{aligned} \quad \dots (b.33)$$


---

IMPREGNACION CON MAS DE DOS COMPONENTES

Para este caso es conveniente considerar un solo tipo de sitios activos y la competencia de todas las especies sobre ellos. Las ecuaciones quedarán de la siguiente manera:

$$C_{a_i} = \frac{S - C p_i - K_i}{\left[1 + \sum_{j=1}^N K_j - C p_j\right]} \quad \text{para } i=1,2,\dots,N \quad \dots (b.34)$$

j=1,2,\dots,N

Donde las ecuaciones de Difusión adimensionalizadas quedarán como:

$$\frac{\partial^2 C^i}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial C^i}{\partial x} = F^i_{11} \frac{\partial C^i}{\partial \theta} - \sum_{j=1}^N F^i_{j1} \frac{\partial C^j}{\partial \theta} \quad i=1,2,\dots,N \quad \dots (b.35)$$

donde

$$\frac{1}{D p^*_{11}} \frac{\rho a}{\alpha p} \frac{S \cdot (K_1 + K_2 - \sum_{k=1}^{N-1} \prod_{k \neq i} K_k \cdot C^k e_1 - C^k)}{\left[1 + \sum_{i=1}^N K_i - C p_i\right]^2} = F^i_{11} \quad \dots (b.36)$$

$$\frac{\rho a}{\alpha p \cdot D p^*_{11}} \frac{S \cdot K_1 - \prod_{k \neq i} K_k \cdot C^k e_1 - C^k}{\left[1 + \sum_{i=1}^N K_i - C p_i\right]^2} = F^i_{j1} \quad \dots (b.37)$$

- i=1,2,\dots,N
- j=1,2,\dots,N \neq i
- k=1,2,\dots,N \neq i \neq j

Aplicando diferencias finitas las ecuaciones (b.17), (b.25) y (b.32) quedan entonces como:

---

$$\begin{aligned} & \Omega \cdot [(n-1) \cdot (C^A_{n-1,m+1} + C^A_{n-1,m}) + (n+1) \cdot (C^A_{n+1,m+1} + C^A_{n+1,m})] + \\ & n \cdot [F^A_1 \cdot (C^A_{n,m} - C^A_{n,m+1}) - 2 \cdot \Omega \cdot (C^A_{n,m+1} + C^A_{n,m})] + \\ & n \cdot F^A_j \cdot (C^j_{n,m+1} - C^j_{n,m}) = 0 \end{aligned} \quad \dots (b.38)$$

---

---

$$\begin{aligned} & \Omega \cdot [(n-1) \cdot (C^A_{n-1,m+1} + C^A_{n-1,m}) + (n+1) \cdot (C^A_{n-1,m+1} + C^A_{n-1,m} + \\ & B^{M^A} \cdot (C^A_{n+1,m+1} + C^A_{n+1,m})] + \\ & n \cdot [F^A_1 \cdot (C^A_{n,m} - C^A_{n,m+1}) - 2 \cdot \Omega \cdot (C^A_{n,m+1} + C^A_{n,m})] + \\ & n \cdot F^A_j \cdot (C^j_{n,m+1} - C^j_{n,m}) = 0 \end{aligned} \quad \dots (b.39)$$

---

---

$$\begin{aligned} & 6 \cdot \Omega \cdot [C^A_{1,m+1} + C^A_{1,m}] - F^A_1 \cdot (C^A_{0,m+1} - C^A_{0,m}) + \\ & F^A_j \cdot (C^j_{n,m+1} - C^j_{n,m}) = 0 \end{aligned} \quad \dots (b.40)$$

---

# A P E D I C E C

## CARACTERISTICAS Y POSIBILIDADES DEL PROGRAMA DE COMPUTADORA

El desarrollo del programa computacional que realiza los cálculos de la impregnación para 1,2 ó 3 componentes se llevó a cabo en lenguaje FORTRAN, por ser éste el de más amplia difusión dentro de la literatura científica. Tomando en cuenta la gran cantidad de operaciones a realizarse para cada corrida y por consecuencia el tiempo que ello implica, es por lo que se ha elaborado este programa para la computadora Bourrhogs 7800 de la Universidad Nacional Autónoma de México. Este lenguaje permite la construcción del programa en una base modular, lo que facilita el entendimiento del Programa principal y la utilización de variables no contradictorias o excluyentes. A continuación procederemos a describir las posibilidades del programa, y en seguida sus componentes y sus variables.

- 1).- La decisión de reproducir impregnaciones para uno, dos o hasta componentes, consiste solo en cambiar el dimensionamiento de los siguientes arreglos bidimensionales; \*ACTIV, \*ACTIV1, \*COMP, \*COMP1, \*RATEP, \*RATEP1, \*RATEP2, \*GUARD y \*GUARD1. Lo cual en sí no resulta complicado puesto que son los únicos arreglos bidimensionales. Consultar el Manual de CANDE editado por la UNAM [70].
- 2).- El programa es de naturaleza general en cuanto a que el usuario podrá elegir el número de divisiones radiales, factor importante para una buena convergencia y el cumplimiento del balance de masa. Nuevamente, esto se consigue cambiando el dimensionamiento de los arreglos al inicio del programa, mas los arreglos unidimensionales exceptuando \*SUPPORT, \*OM, \*OM1, \*BIOT, \*ST1, \*DELTIM, \*DP, \*NUMER, \*ST, \*TIMX3 y \*PLOTA.

- 3).- A fin de restarle algo del gran trabajo que la computadora ha de hacer, el usuario ha de definir los tiempos a los que desea obtener perfiles de impregnación y aún de estos podrá delimitar aquellos que desee sean impresos, puesto que el imprimir todos los tiempos resulta a veces engorroso y desde luego abrumador su análisis. Lo anterior se consigue dimensionando el arreglo \*DELTIM y \*NUMER.
- 4).- El usuario podrá decidir si le interesa que para ciertos tiempos de su elección sean graficados los perfiles de hasta tres componentes, siendo identificados; el primero con 1, el segundo con 2 y el tercero con 3. Lo cual lo podrá hacer dimensionando el arreglo \*TIMX y el \*PLOTA.
- 5).- La base de decisión de las diferentes posibilidades se encuentra en la asignación a ciertas variables conocidas como banderillas de uno de dos números enteros 0 ó 1. Lo cual se describe a continuación.

TABLA C.1

Identificador	VALOR	DESCRIPCION
IDEN1	-   -	Determina el número de componentes(1,2,3)
IDEN2	0   1	Concentración externa constante Concentración externa variable
IDEN5(*)	0   1	No ejecuta procedimiento HALF-STEPPING Se ejecuta procedimiento.
IDEN6	0   1	Lee de archivo valores iniciales de concentración diferentes de cero. Asigna ceros a la concentración.

Cont. de TABLA C.1

Identificador	VALDR	DESCRIPCION
IDEN7	0	No imprime concentración de activador Depositado.
	1	Imprime dicha concentración.
IDEN8	0	Impresión de las concentraciones a todos los tiempos del arreglo TIMX3.
	1	Solo se imprimen los tiempos elegidos.
IDEN9	- -	Debe ser un número par, utilizado en la integración de Simpson.
IDEN10	0	No calcula Balance de masa.
	1	Calcula dicho balance.
IDEN11	0	No grafica.
	1	Lleva a cabo la graficación.
IDEN12	0	No continúa con el secado.
	1	Procede con el secado.
IDEN13	0	Determina rótulos para impregnación.
	1	Determina rótulos para secado.
IDEN14	0	Determina cálculo de perfiles de Temperatura.
	1	Perfiles de Concentración.
IDEN17	0	Fase de calentamiento.
	1	Fase de evaporación.

(\*) El procedimiento de HALF-STEPPING es un mecanismo adicional para conseguir una buena convergencia al ejecutar para cada tiempo disminuciones a la mitad sucesivamente hasta que los valores no cambien en un grado de aproximación predeterminado. Tiene para este programa la ventaja de no hacer uso de mucha memoria adicional. Usa sólo un arreglo bidimensional de mas COMPI.

- 6).- El ingreso de las variables, puede establecerse en dos etapas, I) IMPREGNACION y II) SECADO. Cada una de estas dos etapas se constituye de dos tipos de variables: a) Variables de conducción de programa b) Variables de proceso.

Para la impregnación el nombre de la variable y su significado se dan a continuación, están en el orden que el programa las requiere.

#### VARIABLES DE CONDUCCION DE PROGRAMA

- INCRER:** Número de divisiones de la variable espacial.
- IDEN1:** Como se muestra en la Tabla C.1.
- IDEN2:** Como se muestra en la Tabla C.1.
- IDEN3:** Asignesele siempre el valor de 1.
- IDEN5:** Como se muestra en la Tabla C.1.
- IDEN6:** Como se muestra en la Tabla C.1.
- IDEN7:** Como se muestra en la Tabla C.1.
- IDEN8:** Como se muestra en la Tabla C.1.
- NUMFIL:** Número de tiempos a los cuales se desea obtener los perfiles de impregnación.
- NPAST:** Número de pastillas a impregnar.
- NPRINT:** El usuario puede decidir la impresión para cada tiempo de todos los nodos o parte de ellos de manera equiespaciada.
- NUMFI1:** Auxiliar, número de líneas para los tiempos designados que van a ser tomados del archivo.
- IMPR:** Número de líneas que ha de imprimir
- IDEN9:** Como se muestra en la Tabla C.1.
- IDEN10:** Como se muestra en la Tabla C.1.
- IDEG:** Grado de polinomio interpolante. (sugerencia 3-7)
- IDEN11:** Como se muestra en la Tabla C.1.
- IDEN12:** Como se muestra en la Tabla C.1.
- LGRAF:** Número de perfiles a graficar.

## VARIABLES DE PROCESO DE IMPREGNACION

- RADIO:** Radio de la pastilla esférica en cm.
- POROS:** Porosidad de la pastilla.
- DENSB:** Densidad aparente de la pastilla.
- DENSR:** Densidad del medio sólido.
- VOL:** Volumen de la solución impregnante.
- EPS:** Grado de aproximación pre-establecido.
- TIME:** Tiempo total de impregnación.
- DELTIM:** Arreglo unidimensional, contendrá los tiempos a los cuales se desea obtener los perfiles de impregnación.
- TIMX3:** Arreglo unidimensional, Contendrá si el usuario así lo determinó por medio de IDEN11 los tiempos a los cuales desea ser graficados los perfiles.
- NUMER:** Arreglo unidimensional, contendrá el numero correspondiente en orden creciente de los tiempos a los cuales se desea que se imprima la respuesta.
- SOPORT:** Arreglo bidimensional, contendrá en filas, la siguiente información.
- FILA 1:** Concentraciones iniciales de la solución impregnante.
- FILA 2:** Constante de adsorción-desorción de Langmuir.
- FILA 3:** Valor de saturación de sitios activos.
- FILA 4:** Coeficiente de difusión aparente.
- FILA 5:** Coeficiente de transporte externo de masa.
- ACTIV:** Arreglo bidimensional que corresponde a las concentraciones en todo tiempo de los activadores dentro del líquido que llena poros.

Para la secado el nombre de la variable y su significado se dan a continuación, están en el orden que el programa las requiere.

VARIABLES DE PROCESO DEL SECADO

POREDM: Diámetro de poro.  
TENSUR: Tensión superficial.  
VISCO: Viscosidad de la solución impregnante.  
DENLIQ: Densidad del líquido impregnante.  
HEATSP: Calor específico del líquido impregnante.  
CONDUT: Conductividad térmica del líquido impregnante.  
CONVMA: Coeficiente convectivo de transporte de masa.  
CONVCA: Coeficiente convectivo de transporte de calor.  
HEATLM: Calor de vaporización del solvente.  
VOLLIQ: Volumen molar del líquido  
TEMPBS: Temperatura base de inicio de secado.  
TEMPEX: Temperatura del medio calefactor.  
TEMCRT: Temperatura crítica del solvente.  
DENEXT: Densidad del medio externo calefactor.  
EPTAU: Grado de aproximación para el tiempo.  
EPXF: Grado de aproximación para la variable espacial.  
EPTMP: Grado de aproximación para la temperatura.

VARIABLES DE CONDUCCION DE PROGRAMA

NTAUX: Número de divisiones a reducirse la variable espacial.  
NUMFIL: Auxiliar para esta parte del programa pero con el mismo significado que para la parte de impregnación.

A continuación se indicarán las partes modulares de que consta el programa seguida de una explicación somera de su función.

TABLA C.2

NOMBRE	TIPO		OBSERVACIONES
	Subrutina de Subprograma	Subrutina Funcional	
IMPRESZ	-	-	Programa Principal
CHANGE	Si	No	Auxiliar del procedimiento HALF-STEPPING, y su función principal es la de intercambiar valores.
DFOP	Si	No	Auxiliar del procedimiento HALF-STEPPING, su función es restaurar los parámetros adimensionales después de haber alterado el lapso de tiempo.
FORMUL	Si	No	Auxiliar en el procedimiento HALF-STEPPING, su función es indicar si debe continuarse este procedimiento.
ABIM	Si	No	Establece todas las variables adimensionales necesarias para el paso de IMPREGNACION
TRIDAG	Si	No	Resuelve el sistema lineal tridiagonal formado al usar el método de diferencias finitas.
FWWRAP	Si	No	Base principal de este programa, utiliza una forma modificada del método de Newton-Raphson.
FUNC	Si	No	Realiza la evaluación de todas las expresiones deducidas de Langmuir y sirve de apoyo a FWWRAP.
FNTRID	No	Si	Evalúa el sistema de ecuaciones diferenciales parciales convertido ahora a expresiones algebraicas por el método de diferencias finitas, también sirve de apoyo a FWWRAP.
PRINT	Si	No	Imprime todos los datos importantes al manejo de este programa.
PRINTZ	Si	No	Imprime las líneas correspondientes a los perfiles de impregnación para cada tiempo especificado, tanto para las concentraciones en el líquido que llena poros como para aquellas depositadas así como el balance de masa.
LANGM	Si	No	Realiza la conversión de concentraciones dadas al equilibrio entre la del líquido que llena poros y la depositada
FINTG	No	Si	Lleva a cabo una integración numérica por la regla de Simpson a fin de corroborar el balance de masa. De acuerdo a IDENY puede necesitar valores interpolados.
FINWT	No	Si	Realiza interpolaciones por el método de Lagrange.
CHMAX	Si	No	Auxiliar de la subrutina de graficación encuentra el valor mas grande dentro de los perfiles a graficar y divide todos los demás por este.

Cont. TABLA C.2

NOMBRE	T I P O		O B S E R V A C I O N E S
	Subrutina de Subprograma	Subrutina Funcional	
PLOT	Si	No	Lleva a cabo las graficaciones de los perfiles deseados. Es conveniente el uso de gráficas grandes por la característica matricial de la impresora, que de otra manera estos perfiles resultarían con visibles deformaciones.
PRINT3	Si	No	Imprime los datos importantes del manejo del paso de secado.
ADIM2	Si	No	Lleva a cabo la adimensionalización de variables para el paso de Secado.
PRITER	Si	No	Realiza los cálculos para la búsqueda de la concavidad del menisco en la boca del poro y con ello determina el lapso de tiempo transcurrido. Utiliza el mecanismo iterativo de Newton-Raphson para una sola variable.
VEPLUS	No	Si	Evalúa la función donde habiendo asignado un valor para la concavidad del menisco de la boca del poro se pueda calcular la velocidad convectiva del deslizamiento del líquido dentro del poro. Auxiliar de PRITER.
PRINT4	Si	No	Imprime los resultados para los perfiles de temperatura durante el paso de Secado.
ACOND3	Si	No	Lleva a cabo los cambios necesarios en los arreglos que hagan concordar el mecanismo computacional utilizado para el paso de Impregnación con aquel del Secado, en el cual hubo una conformación diferente de variable espacial. Utiliza para ello valores interpolados.
AUTH	No	Si	Logra algo más de flexibilidad para el paso de Secado al asignar valores cambiantes a las divisiones de la variable espacial dando poco al principio, más a la mitad y poco al término del Secado.