

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE NIQUEL
POR IMPREGNACION EN UN SOPORTE DE ALUMINA

357

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

Raúl Dereza Domínguez

MEXICO, D. F.

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

CLAS. Tesis
ADQ. 1976
FECHA 11-1
PROC. 11-1

341



0011001

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

Presidente: Martín Hernández Luna
Vocal: Roberto Andrade Cruz
Secretario: Enrico Martínez Saenz
1er. Suplente: Gildardo Acosta Ruíz
2do. Suplente: Jorge Ramírez Solís

Sitio donde se desarrollo el Tema:

Laboratorio de Ingeniería Química
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA (IZTAPALAPA)

Nombre y Firma del Sustentante

Raúl Perea Domínguez

Nombre y Firma del Asesor del Tema

Enrico Martínez Saénz

CONTENIDO	PAGINA
DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS	i
INDICE DE FIGURAS	iii
INDICE DE TABLAS	vi
NOMENCLATURA	vii
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	3
RESUMEN BIBLIOGRAFICO	4
ASPECTOS TEORICOS	9
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	12
PRESENTACION Y DICUSION DE RESULTADOS	19
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	59
APENDICE "A" METODOS ANALITICOS	61
APENDICE "B" TABLAS DE RESULTADOS	65

A LA MEMORIA DE MI PADRE, CUYO
EJEMPLO ESTA PRESENTE COMO ---
EL MEJOR DE LOS ESTIMULOS.

A MI MADRE Y MIS HERMANOS QUIENES
CON VOLUNTAD Y CARINO SE HAN IM--
PUESTO TANTOS SACRIFICIOS POR DAR
ME UN PORVENIR.

A MARIA DE LOS ANGELES POR SU
COMPRENSION Y APOYO EN LOS MO
MENTOS DIFICILES.

AGRADEZCO:

A QUIENES EN ALGUNA FORMA
CONTRIBUYERON EN MI FORMA
CION EN ESPECIAL AL DR. -
ENRICO MARTINEZ SAENZ, --
EXCELENTE MAESTRO Y AMIGO.

A TODO EL PERSONAL DE LA UNIVERSIDAD
AUTONOMA METROPOLITANA, EN ESPECIAL-
A LOS COMPAÑEROS DEL AREA DE INGENIE
RIA QUIMICA.

CON PROFUNDO AGRADECIMIENTO
A LA FACULTAD DE QUIMICA DE
la U. N. A. M.

INDICE DE FIGURAS

FIGURA	APARATOS UTILIZADOS	PAGINA
1	Canasta utilizada para soportar las pastillas de alumina durante la impregnación.	14
2	Aparato utilizado para determinar concentraciones en el equilibrio, para las isotermas de adsorción	15
3	Aparato utilizado para hacer determinaciones de cinética de impregnación	17
ISOTERMAS DE ADSORCION		
4	Isoterma de adsorción con NiNO_3 sin agitación $T=30^\circ\text{C}$, $\theta=7\text{hrs}$	20
5	Isoterma de adsorción con NiNO_3 sin agitación $T=40^\circ\text{C}$, $\theta=7\text{hrs}$	21
6	Isoterma de adsorción con NiNO_3 sin agitación $T=50^\circ\text{C}$, $\theta=7\text{hrs}$	22
7	Isoterma de adsorción con NiNO_3 con agitación $T=30^\circ\text{C}$, $\theta=7\text{hrs}$	23
8	Isoterma de adsorción con NiNO_3 en medio ácido (HNO_3) sin agitación $T=50^\circ$, $\theta=7\text{hrs}$	24
9	Isoterma de adsorción con NiCl_2 en medio ácido (HCl) con agitación $T=50^\circ\text{C}$, $\theta=7\text{hrs}$	25
10	Isoterma de adsorción con NiCl_2 en medio ácido HCl sin agitación $T=50^\circ\text{C}$, $\theta=8\text{hrs}$	26
11	Isoterma de adsorción con NiSO_4 sin agitación $T=50^\circ\text{C}$, $\theta=24\text{hrs}$	27
12	Isotermas de adsorción con NiNO_3 sin agitación $T=40^\circ\text{C}$ y $T=30^\circ\text{C}$ (EFECTO DE LA TEMPERATURA)	29
13	Isotermas de adsorción a $T=30^\circ\text{C}$ y $T=50^\circ\text{C}$ (EFECTO DE LA TEMPERATURA Y DEL ACIDO)	30
14	Isotermas de adsorción a $T=50^\circ\text{C}$ (Efecto de ácido)	31
15	Isotermas de adsorción a $T=50^\circ\text{C}$ con NiCl_2 (Efecto de la agitación).	32

FIGURA		PAGINA
16	Isotermias de adsorción a $T= 50^{\circ}\text{C}$ (efecto del tiempo de contacto)	33
17	Curva de calibración para níquel con dimetilglicoxima	66

FOTOGRAFIAS

18	Impregnación con NiCl_2 y HCl	43
19	Impregnación con NiCl_2 y HCl	44
20	Impregnación con NiNO_3	45
21	Impregnación con NiNO_3	46
22	Impregnación con NiNO_3 y NiCl_2	47
23	Impregnación con NiCl_2	48
24	Impregnación con NiCl_2	49
25	Impregnación con NiCl_2	50
26	Impregnación con NiCl_2	51
27	Impregnación con NiCl_2 y NiNO_3	52
28	Impregnación con NiNO_3	53
29	Impregnación con NiNO_3	54
30	Impregnación con NiSO_4	55
31	Impregnación con NiSO_4 y NiNO_3	56
32	Impregnación con NiNO_3 y HNO_3	57
33	Impregnación con NiNO_3 y HNO_3 y con NiNO_3	58

CINETICA DE IMPREGNACION

A	Cinética de impregnación de alumina seca con NiNO_3 , $T= 30^{\circ}\text{C}$	35
B	Cinética de impregnación de alumina seca con NiCl_2 $T= 50^{\circ}\text{C}$	36
C	Cinética de impregnación de alumina seca con NiNO_3 $T= 50^{\circ}\text{C}$	37

FIGURA		PAGINA
D	Cinética de impregnación de alumina seca con NiNO_3 T= 50°C	38
E	Cinética de impregnación de alumina seca con NiNO_3 T= 50°C	39
F	Cinética de impregnación con NiNO_3 (Efecto de la temperatura)	41
G	Cinética de impregnación con NiNO_3 (Efecto de la temperatura y el tipo de sal.)	42

INDICE DE TABLAS

TABLA		PAGINA
1	Datos para la curva de calibración de fotocolorímetro. Determinación de níquel con Dimetil Glioxima	65

ISOTERMAS DE ADSORCION

I	Impregnación de alumina seca con solución de NiNO_3 , sin agitación $\theta = 7$ hrs. $T = 30^\circ\text{C}$	68
II	Impregnación de alumina seca con solución de NiNO_3 , sin agitación $\theta = 7$ hrs. $T = 40^\circ\text{C}$	69
III	Impregnación de alumina húmeda con solución de NiNO_3 , - sin agitación $\theta = 8$ hrs. $T = 50^\circ\text{C}$	70
IV	Impregnación de alumina seca con solución de NiNO_3 , con agitación $\theta = 7$ hrs. $T = 30^\circ\text{C}$	71
V	Impregnación de alumina seca con solución de NiNO_3 en - medio ácido (HNO_3) sin agitación $\theta = 7$ hrs. $T = 50^\circ\text{C}$	72
VI	Impregnación de alumina con solución de NiCl_2 en medio-ácido (HCL) con agitación $\theta = 7$ hrs. $T = 50^\circ\text{C}$	73
VII	Impregnación de alumina seca con solución de NiCl_2 en - medio ácido (HCL) sin agitación $\theta = 8$ hrs. $T = 50^\circ\text{C}$	74
VIII	Impregnación de alumina seca con solución de NiSO_4 sin- agitación $\theta = 24$ hrs. $T = 50^\circ\text{C}$	75

CINETICA DE IMPREGNACION

A	Cinética de impregnación de alumina seca con NiNO_3 $T = 30^\circ\text{C}$	76
B	Cinética de impregnación de alumina seca con NiCl_2 $T = 40^\circ\text{C}$	77
C	Cinética de impregnación de alumina seca con NiNO_3 $T = 50^\circ\text{C}$	78
D	Cinética de impregnación de alumina seca con NiNO_3 $T = 30^\circ\text{C}$	79
E	Cinética de impregnación de alumina seca con NiNO_3 $T = 50^\circ\text{C}$	80

NOMENCLATURA

- C= Concentración de la solución impregnante en la masa fluida mg/ml
- \bar{C} = Concentración adsorbida sobre la superficie del soporte $\frac{\text{mg Ni}}{\text{g de soporte}}$
- Cr= Concentración de la solución impregnante dentro de la pastilla a un radio r, Moles/cm³ de volumen de poro
- Co= Concentración inicial de solución impregnante mg/ml
- Css= Concentración en equilibrio mg/ml
- dp= Diámetro promedio de partícula, cm.
- De= Difusividad efectiva del líquido dentro de los poros de la pastilla cm²/seg.
- K₁= Constante de equilibrio de adsorción (k₁/k₂)
- K₂= Constante de equilibrio de desorción (k₂/k₁)
- k₁= Constante de velocidad de adsorción
- k₂= Constante de velocidad de desorción
- ks= Coeficiente de transferencia de masa entre el seno del líquido y la superficie exterior de la pastilla (cm/seg)
- Ms= Masa de partículas por unidad de volumen de líquido (g/cm³)
- N_r= Concentración del componente adsorbido en la posición (r)
- Pa= Parte alicuota (ml)
- r= Radio de la pastilla (cm)
- Ss= Area externa por unidad de volumen de pastilla, 1/cm
- T= Temperatura (°C)
- t= Tiempo (seg)
- V_{edta}= Volumen consumido de EDTA por titulación (ml)
- W= Cantidad de soporte (g)

- ΔH_a = Calor de adsorción ca./g mol.
- η = Cantidad adsorbida de ingrediente activo sobre el soporte
- θ = Fracción de superficie cubierta
- ϵ_p = Fracción de espacios vacíos en una pastilla de soporte

I. INTRODUCCION

Una gran variedad de reacciones en la industria petrolera y petroquímica, requieren de la utilización de un catalizador sólido para proceder en condiciones adecuadas de rendimiento, selectividad y actividad. Dichos catalizadores, por lo general se utilizan en forma de cristales dispersos sobre un soporte poroso con el objeto de aumentar el área efectiva y proporcionar resistencia física al catalizador.

La fabricación de catalizadores soportados se realiza por diversas técnicas, entre las cuales una de las más utilizadas es la impregnación del soporte en una solución acuosa del ingrediente activo. Los fenómenos que se suceden durante esta operación dependen de factores como; la concentración de la solución, la naturaleza del soporte y la forma como se ponen en contacto. Desde este punto de vista, es deseable conocer dichos fenómenos con el objeto de poder manipular los factores determinantes y obtener un catalizador con las características requeridas por el proceso en el que se empleará.

Desde el punto de vista fundamental, la deposición del metal sobre la superficie del soporte se lleva a cabo por el siguiente mecanismo:

- 1.- Transporte del soluto por convección a través de la película de líquido que rodea a la pastilla.
- 2.- Difusión del soluto dentro de los poros del soporte.
- 3.- Adsorción del soluto sobre la superficie interna del soporte.

Así pues, conociendo las velocidades de cada uno de los pasos anteriores, será posible predecir la concentración de metal sobre la superficie en función de la concentración en la solución para un tiempo de contacto determinado.

En el presente trabajo que representa la fase inicial del estudio nos proponemos investigar los siguientes aspectos:

1.- Efecto de la naturaleza de la solución impregnante..

Se utilizarán soluciones de NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y NiSO_4 .

2.- Efecto de la presencia de un "competidor" en la solución impregnante, el cual supuestamente se adsorbe más fuertemente que el Niquel sobre la superficie del soporte y permite así una distribución más uniforme del metal. En general se utilizarán ácidos como el HCl y el HNO_3 para ejercer dicha función de "competencia".

3.- Efecto de la concentración de la solución impregnante y del tiempo de contacto entre ésta y el soporte poroso. En este caso, se determinarán isotermas de adsorción a varias temperaturas, así como perfiles de cinética de difusión adsorción para las tres soluciones de Niquel arriba mencionadas. De entre las pastillas impregnadas en las pruebas anteriores, se seleccionarán varias al azar, para tomar fotografías del perfil de Niquel en el interior después de partirlas a la mitad y "revelar" el metal depositado por medio de solución de dimetilgloxima. Esto último nos deberá proporcionar resultados cualitativos que indicarán la dirección en que debe continuarse la investigación a largo plazo para definir cuantitativamente el mecanismo de impregnación.

II. OBJETIVOS

Los objetivos generales del presente trabajo son los siguientes:

- 1.- Determinar isotermas de adsorción para la solución impregnante sobre alúmina como soporte, a tres diferentes temperaturas.
- 2.- Determinar la cinética de impregnación a través de la medición de la concentración de solución impregnante a diferentes tiempos de contacto con pastillas del soporte.
- 3.- Definir el efecto que tiene la utilización de diferentes sales del mismo metal, NiCl_2 , NiSO_4 , sobre la distribución del mismo en la pastilla del soporte.
- 4.- Definir el efecto que produce un "competidor" por sitios de adsorción, tal como HNO_3 o HCl , sobre la distribución del metal impregnado, cuando aquel se adiciona a la solución impregnante.
- 5.- A partir de los datos obtenidos en los puntos 1 y 2, ajustar un modelo matemático que permita predecir la distribución del ingrediente activo dentro de la pastilla de soporte, en función de las propiedades de éste, la concentración de la solución impregnante y el tiempo de contacto.

III. RESUMEN BIBLIOGRAFICO

La técnica de impregnación de un componente activo sobre un soporte inerte es un método simple y ampliamente utilizado para la fabricación de catalizadores. Sin embargo, hay muchos aspectos hasta la fecha desconocidos en este método de preparación.

La impregnación generalmente se lleva a cabo con una solución que contiene al ingrediente activo disuelto, el solvente normalmente es agua y el soluto una sal del metal que se desea soportar. También es posible la impregnación de un soporte por medio del vapor conteniendo el ingrediente activo deseado el cual debe ser volátil.

La impregnación puede llevarse a cabo sobre un soporte bien seco o sobre una gel. En el caso de soportes secos, éstos pueden utilizarse en forma granular o en polvo. Se prefiere la primera ya que elimina los problemas de empastillado y de extrusión del catalizador final.

La técnica de impregnación involucra los siguientes pasos:

- 1.- Evacuación del soporte.
- 2.- Contacto del soporte con la solución.
- 3.- Remover la solución excedente.
- 4.- Secado del soporte.
- 5.- Calcinado y activación.

Algunos de esos pasos suelen repetirse varias veces.

En ocasiones conviene agregar a estos pasos uno de lavado antes y después del secado.

La evacuación del soporte generalmente da una mejor distribución del ingrediente activo, puesto que el aire atrapado en los poros del soporte no permite una penetración perfecta de la solución. En muchos casos este paso no es necesario si se tiene suficiente tiempo de contacto entre el soporte y la solución impregnante (1).

Durante la impregnación y el subsecuente periodo de secado pequeños cristallitos del ingrediente activo se depositan en la superficie externa del soporte. Técnicas tales como la calcinación y reducción son necesarias posteriormente, para convertir los cristales del impregnante en una forma catalíticamente activa. Cualquiera de esas técnicas puede afectar el tamaño de la partícula y la concentración final en la superficie del material catalítico.

Vincent y Merrill (2) examinaron el fenómeno de impregnación con el objeto de encontrar maneras de predecir y controlar los perfiles radiales de concentración del ingrediente activo dentro de la pastilla.

El perfil óptimo de composiciones puede depender de cualquiera de una variedad de condiciones de operación. Si por ejem. la reacción está severamente limitada por la transferencia de masa, entonces el ingrediente activo, debe depositarse tan cerca como sea posible de la superficie externa de la pastilla. La máxima dispersión del metal y la máxima resistencia a la sinterización normalmente ocurre cuando la concentración superficial es mínima. La predicción y control de la distribución radial

del material activo dentro de un soporte puede emplearse para optimizar el rendimiento del catalizador.

Aunque se conoce mucho empíricamente acerca de la forma de conseguir la composición deseada, los procedimientos empleados son propiedad de las grandes empresas y en la literatura hay muy poca información que describa los procesos importantes que ocurren durante la impregnación (2).

Maatman (3) ha demostrado que cuando se impregna alúmina con ácido cloroplatinico, a pesar de haber una fuerte tendencia a la impregnación superficial, se puede obtener una concentración uniforme al añadir a la solución impregnante HCL, HNO₃ o diferentes nitratos inorgánicos. Aparentemente, esos aditivos compiten con el ácido cloroplatinico por los sitios de adsorción disponibles y causan la saturación de la superficie a niveles muy bajos de platino, forzando al metal a penetrar más profundamente al interior de la pastilla.

Aunque las pastillas se dejaron remojando en agua durante un mes, no hubo una deposición significativa del ácido cloroplatinico de tal manera que se afectara la uniformidad.

El tamaño de los iones hidratados afecta la impregnación, ya que -- esos iones, próximos a la superficie del soporte, no pueden entrar en los poros más pequeños. Por lo que se excluyen los electrolitos de los poros de los soportes.

Chen y Anderson (6) mencionan una variedad de procesos en la impregnación de partículas de alúmina secas, incluyendo la penetración de la -

solución por fuerzas capilares, la adsorción del soluto sobre las paredes del poro y la difusión del soluto en el poro, cuando se seca la pastilla impregnada, la solución del poro se concentra, causando una difusión mayor hacia el centro de la partícula.

Si la concentración de la solución excede la solubilidad, el soluto precipita sobre la alúmina.

Los soportes de alúmina consisten de poros aproximadamente esféricos, de tamaño entre 5 y 30 μ ; los espacios entre esos poros son muy grandes, por lo cual, la penetración de los iones no se dificulta, el tiempo requerido para dicha penetración es directamente proporcional a la viscosidad de la solución e inversamente proporcional a la tensión superficial y al radio de poro; cuando la solución entra en un poro parte de ella adsorbe en las paredes del poro y la concentración de la solución decrece. La cantidad del soluto adsorbida puede calcularse por medio de una isotermia de adsorción. Cuando la adsorción es fuerte, una gran parte del soluto queda adsorbida en las paredes del poro, pero cuando es débil, una gran parte se queda en la solución que está dentro del poro formando la cantidad total del soluto en la partícula. Si la velocidad de penetración de la solución es baja, y la de adsorción del soluto es alta, el soluto se acumulara cerca de la entrada del poro, de lo contrario, el soluto penetrará más en los poros.

Chen y Sagert (7) prepararon un catalizador por impregnación para la reacción de intercambio Hidrógeno-Deuterio en agua deuterada para un catalizador de cromo y níquel sobre esferas de γ -alúmina, el níquel del sulfato se depositó en una capa cercana a la superficie exterior de la parti-

lla, las soluciones de cloruro y nitrato penetraron un poco más; también mencionan (7) la utilización de un soporte húmedo antes de efectuar la impregnación con la solución de interés, y como resultado de esto se observó una obstrucción del paso del ingrediente activo a los poros, - otra alternativa que mencionan consiste en hacer una segunda impregnación, durante la cual se disolvieron los cristales depositados en la primera, y fueron acarreados al centro del soporte; ese movimiento si se quiere puede evitarse secando y calcinando las pastillas antes de efectuar el - segundo proceso. Los catalizadores pulverizados tienen una actividad mayor que las pastillas (8) debido a un aumento en la superficie de contacto y a que en las pastillas hay una obstrucción al paso del ingrediente activo al adsorberse primero en la superficie exterior.

Un aspecto muy importante es la determinación de la cantidad impregnada, existen diversas técnicas para hacer ésto, Harriot (5) estudió los efectos de la difusión en la preparación de catalizadores impregnados, - para cuantificar la cantidad depositada utilizó la autorradiografía; los soportes de área superficial baja mostraron distribuciones irregulares, las cuales se piensa que pueden deberse a la transferencia de masa durante el secado de las pastillas . El análisis por microsonda electrónica (6) es un buen método para volúmenes de material de unas micras cúbicas; aunque es un procedimiento burdo, se pueden examinar con buena exactitud detalles de la estructura del catalizador. Otra técnica para determinar perfiles de concentración dentro de una pastilla es la espectroscopía Auger, o - también fotografías de las pastillas con un microscopio electrónico.

IV. ASPECTOS TEORICOS

Isotermas de adsorción.- La isoterma de adsorción es la relación que existe entre la concentración del adsorbato en la fase fluida, y la concentración en la superficie sólida, en condiciones de equilibrio y a temperatura constante. En general la ecuación de Langmuir representa razonablemente gran cantidad de datos experimentales de adsorción de líquidos y gases sobre sólidos. Dicha ecuación fue establecida en base a las siguientes consideraciones, las cuales limitan su validez a un cierto rango de concentraciones:

- 1.- Toda la superficie del sólido tiene la misma capacidad de adsorción.
- 2.- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas. Esto es, que la cantidad adsorbida no tiene ningún efecto sobre la velocidad de adsorción.
- 3.- La adsorción ocurre por el mismo mecanismo y cada complejo adsorbido tiene la misma estructura.
- 4.- La cantidad adsorbida es menor que una capa monomolecular completa.

La expresión de la isoterma de Langmuir para adsorción en solución líquida es la siguiente:

$$\frac{x}{C} = \frac{K \cdot C}{1 + K_2 C}$$

Se pueden derivar otros dos tipos de isotermas a partir de la de Langmuir, suponiendo que el calor de adsorción decrece linealmente con un aumento de la fracción cubierta, tal es el caso de la isoterma de Tempkin:

$$\theta = k_i \ln k_2 C \quad (3)$$

La isoterma de Freundlich surge de la suposición de que el calor de adsorción decrece logarítmicamente con la fracción cubierta:

$$\Delta H_a = - \Delta H_o \ln \theta \quad (4)$$

La isoterma resultante tiene la forma :

$$\theta = a(C)^{1/n} \quad (5)$$

Los resultados experimentales se interpretan suponiendo un modelo de 3 pasos (16):

- 1.- Transferencia de masa de ingrediente activo desde el líquido hasta la superficie externa de la partícula.
- 2.- Difusión dentro de la partícula .
- 3.- Adsorción sobre la superficie interna.

Se supone que el paso (3) es rápido en comparación con los otros dos, por lo tanto alcanza el equilibrio.

El cambio de concentración con el tiempo se describe por el coeficiente de transferencia de masa del fluido a la partícula.

$$\frac{dc}{dt} = K_s S_s (C - C_s) \quad (6)$$

Condición

$$\text{inicial: } C = 0 \quad \text{a } t = 0 \quad (7)$$

El balance de masa del ingrediente activo dentro de las partículas es:

$$De \left(\frac{\partial Cr^2}{\partial r^2} + \frac{2\partial Cr}{r \partial r} \right) - r_r \frac{\partial Nr}{\partial t} = \epsilon_p \frac{\partial Cr}{\partial t} \quad (8)$$

Las condiciones de frontera son:

$$De \left(\frac{\partial Cr}{\partial r} \right)_s = k_s (C - C_s) \quad (9)$$

$$\frac{\partial Cr}{\partial r} = 0 \quad (r = 0) \quad (10)$$

Condición inicial

$$Cr = 0 \quad (t = 0) \quad 0 \leq r \leq \frac{dp}{2} \quad (11)$$

Donde De es un coeficiente de difusión efectivo dentro de los poros del soporte.

V. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La distribución del ingrediente activo sobre la superficie del soporte se lleva a cabo de diferentes maneras; el predecirla y controlarla es nuestro objetivo primordial; el cual se logrará controlando las variables relevantes del proceso (concentración, tiempo de contacto, temperatura de impregnación, tipo de solución, tiempo de secado y de calcinación).

Una primera etapa consistirá en estudiar los fenómenos de difusión-adsorción que se presentan al impregnar un soporte poroso con una solución del ingrediente catalítico para poder predecir y controlar la distribución de dicho ingrediente en cada caso particular. Experimentalmente es necesario determinar isotermas de adsorción para cada sistema de solución - soporte en un determinado rango de concentraciones. Dichas isotermas se determinan poniendo en contacto cantidades medidas de soporte y solución de varias concentraciones hasta que la concentración de ingrediente activo en el líquido permanezca constante, o sea que se alcance el equilibrio. La concentración se determina colorimétricamente y se corrobora por titulación complejométrica.

La isoterma en sí, es una gráfica de la cantidad adsorbida η en función de la concentración en el equilibrio C_{ss} :

$$\eta = \frac{C_0 - C_{ss}}{M_s}, \text{ donde}$$

M_s = masa de partículas por unidad de volumen de líquido (g/cm^3)

C_0 = concentración inicial de la solución.

La impregnación puede hacerse en reposo, o con agitación; el primer caso, es muy sencillo, solo consiste en agregar una cierta cantidad de pastillas, a un matraz que contiene la solución, se tapa en un baño a temperatura constante y se deja por un cierto tiempo. Estas pruebas son de gran utilidad, por su sencillez y porque nos dan una idea del tiempo en que se alcanza el equilibrio.

La segunda técnica es más útil, no obstante que es un poco más complicada y puede hacerse de diversas maneras. Una de ellas consiste en utilizar una canasta (construída cortando un frasco de plástico en ambos extremos de tal manera que quede un tubo; al cual se le hacen 8 cortes que se doblan alternativamente para que queden 4 hacia abajo y 4 hacia arriba. En la parte intermedia se coloca una tela de acero inoxidable que servirá para sostener las pastillas según se muestra en la figura núm. (1).

Esta canasta se coloca dentro de un vaso que contiene la solución, éste se tapa y se procede a la impregnación agitando magnéticamente y en un baño de temperatura constante, según se muestra en la figura núm. (2) transcurrido el tiempo de contacto suficiente, se retira la solución y se determina la concentración que será la correspondiente al equilibrio. Se repite el mismo procedimiento anterior a diferentes concentraciones para obtener los puntos deseados. Otra técnica consiste en impregnar una

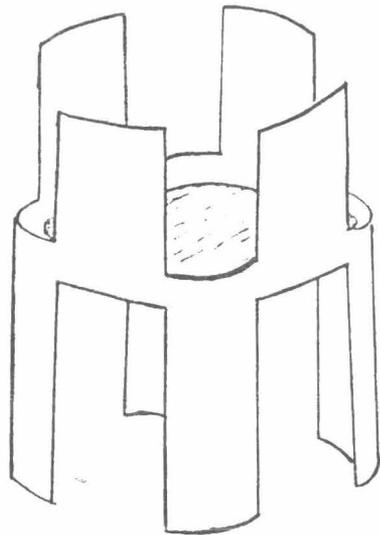


FIG. I Esquema de la canasta utilizada para sostener las pastillas durante la impregnación

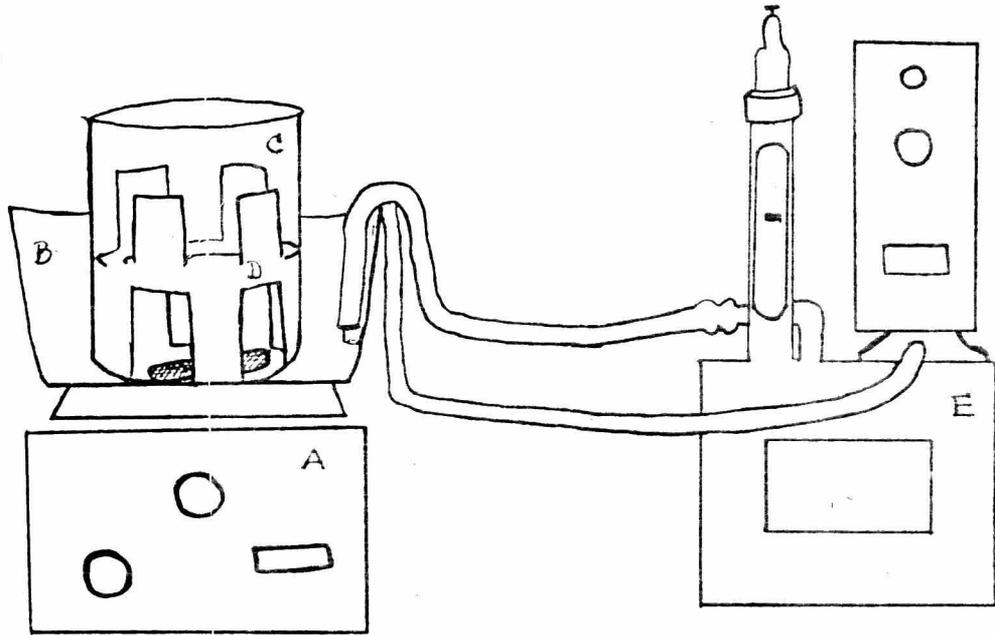


FIG. 2 Esquema del aparato utilizado para determinar isoterms de adsorción.

cantidad determinada de pastillas en un matraz de tres bocas, en cada una de las cuales, se introducen unas canastitas con las pastillas, se tapa y se procede a impregnar con el mismo sistema de temperatura constante anterior. (ver fig. núm. (3).

Curvas de Velocidad

Para obtener una curva de velocidad de impregnación es necesario hacer determinaciones de concentración a intervalos de tiempo seleccionados. Las muestras se toman con una microjeringa, cuya aguja se introduce en un septum adaptado a uno de los tapones de las bocas del matraz; esa muestra se deposita en agua deionizada y se procede al análisis colorimétrico (ver apéndice.)

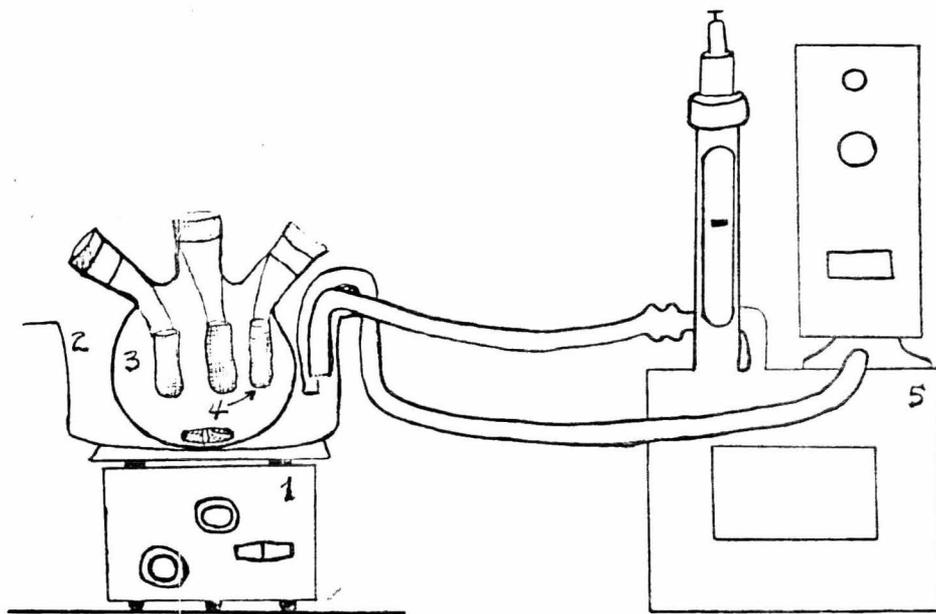


FIG. 3 Esquema del aparato utilizado para determinar la cinetica de impregnación.

Explicación de la figura (2)

- A = Agitador magnético.
- B = Recipiente conteniendo el agua a temperatura constante
- C = Vaso de precipitados que contienen la solución impregnante.
- D = Canasta utilizada para sostener las pastillas.
- E = Baño de temperatura constante.

Explicación de la figura (3)

- 1 = Agitador magnético.
- 2 = Recipiente conteniendo el agua a temperatura constante.
- 3 = Matraz de tres bocas.
- 4 = Canastita de acero inoxidable para sostener las pastillas.
- 5 = Baño de temperatura constante.

VI. PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

Como se mencionó anteriormente uno de los aspectos de mayor importancia dentro de este trabajo es determinar tanto isotermas de adsorción como cinética de impregnación a diferentes condiciones de temperatura, tiempo de contacto, concentración y tipo de sal de níquel, con o sin agitación, etc.

En el apéndice se muestran las tablas que contienen dichos resultados, con los cuales se construyeron las curvas que se muestran a continuación. Posteriormente se compararon dichas curvas, con el fin de poder apreciar los efectos de las diferentes variables. Por último se muestran las fotografías de las pastillas impregnadas a diferentes condiciones.

En esta parte establecemos comparaciones entre las isotermas obtenidas a diferentes condiciones; de preferencia procuramos que las únicas diferencias entre ellas sean una o dos variables con el fin de definir con mayor seguridad su efecto, con el mismo criterio anterior comparamos las curvas de cinética de impregnación y las fotografías.

ISOTERMAS DE ADSORCION

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla IV y en la gráfica correspondiente, fig. 6, se observa que los puntos no alcanzaron el equilibrio, esto se debe posiblemente a que se obtuvieron en pruebas diferentes y más importante aún es que el tiempo de contacto no fue suficiente. En la figura (11). se comparan dos isotermas a diferentes temperaturas, observándose que a temperaturas más altas se alcanzó más rápido el equilibrio,

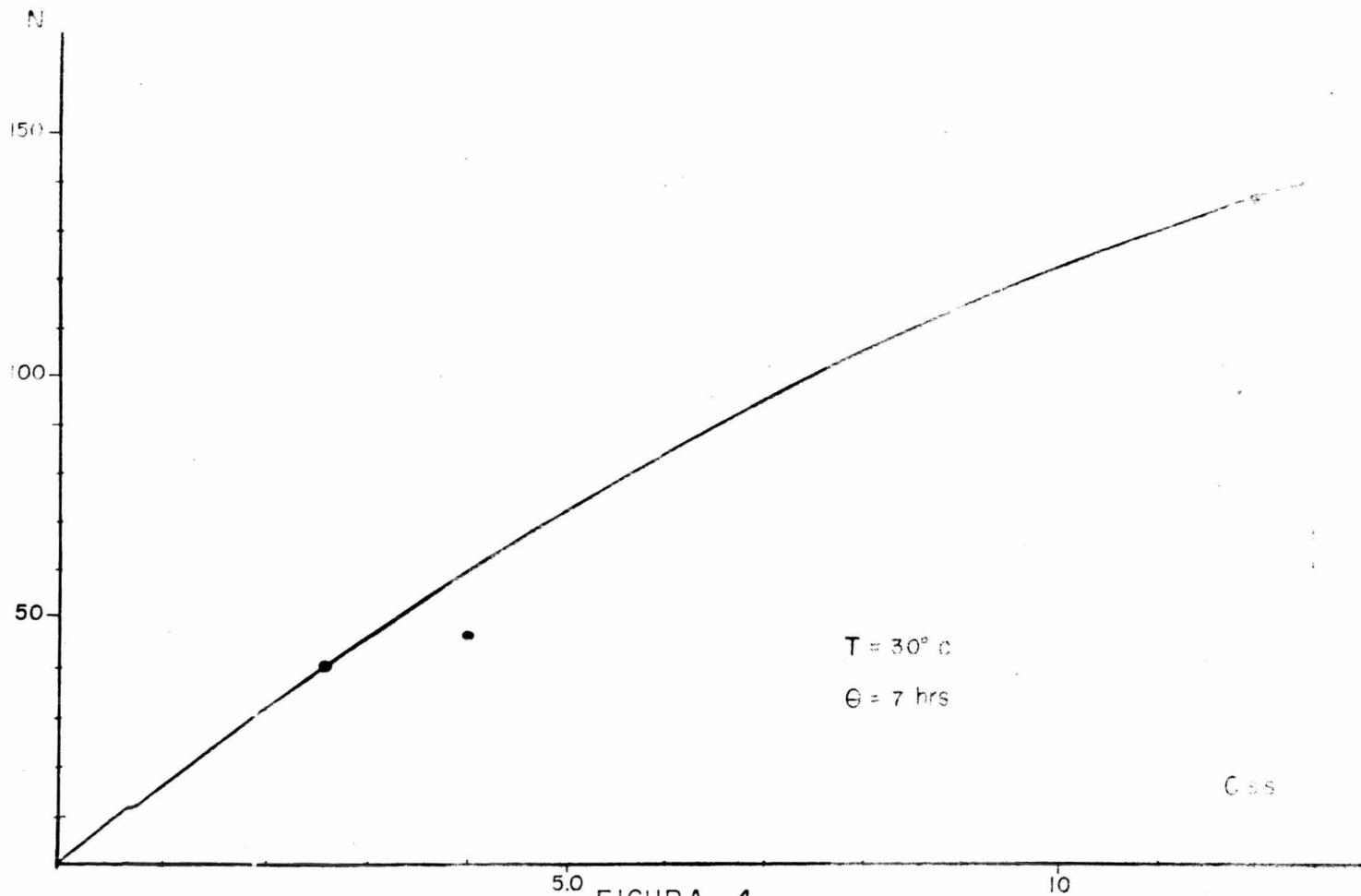
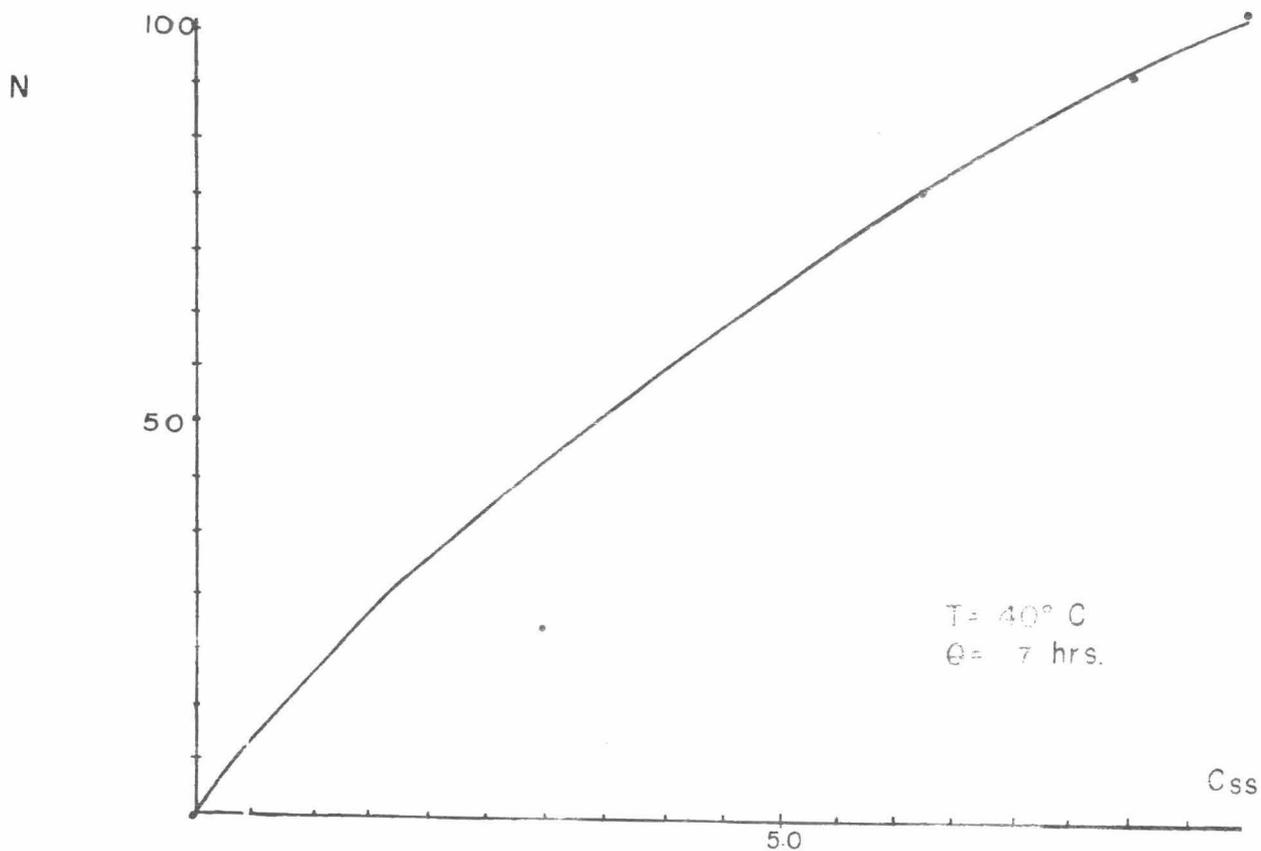


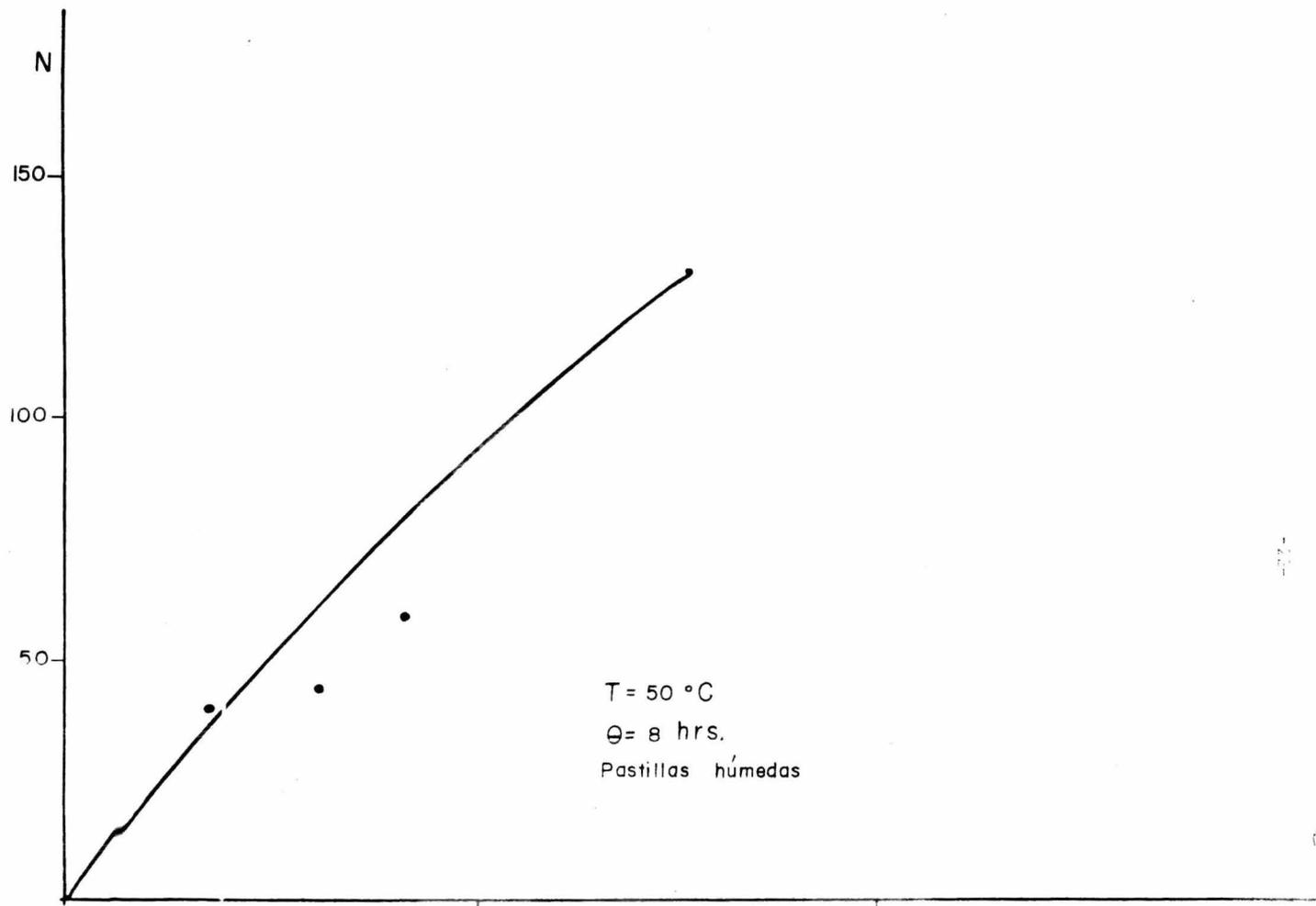
FIGURA 4
Isoterma de adsorción con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ sin agitación



T = 40° C
θ = 7 hrs.

FIGURA 5

Isoterma de adsorción con NiNO_3 . Sin agitación.



$T = 50\text{ }^\circ\text{C}$
 $\theta = 8\text{ hrs.}$
Pastillas húmedas

FIGURA 6
Isoterma de adsorción con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ sin agitación

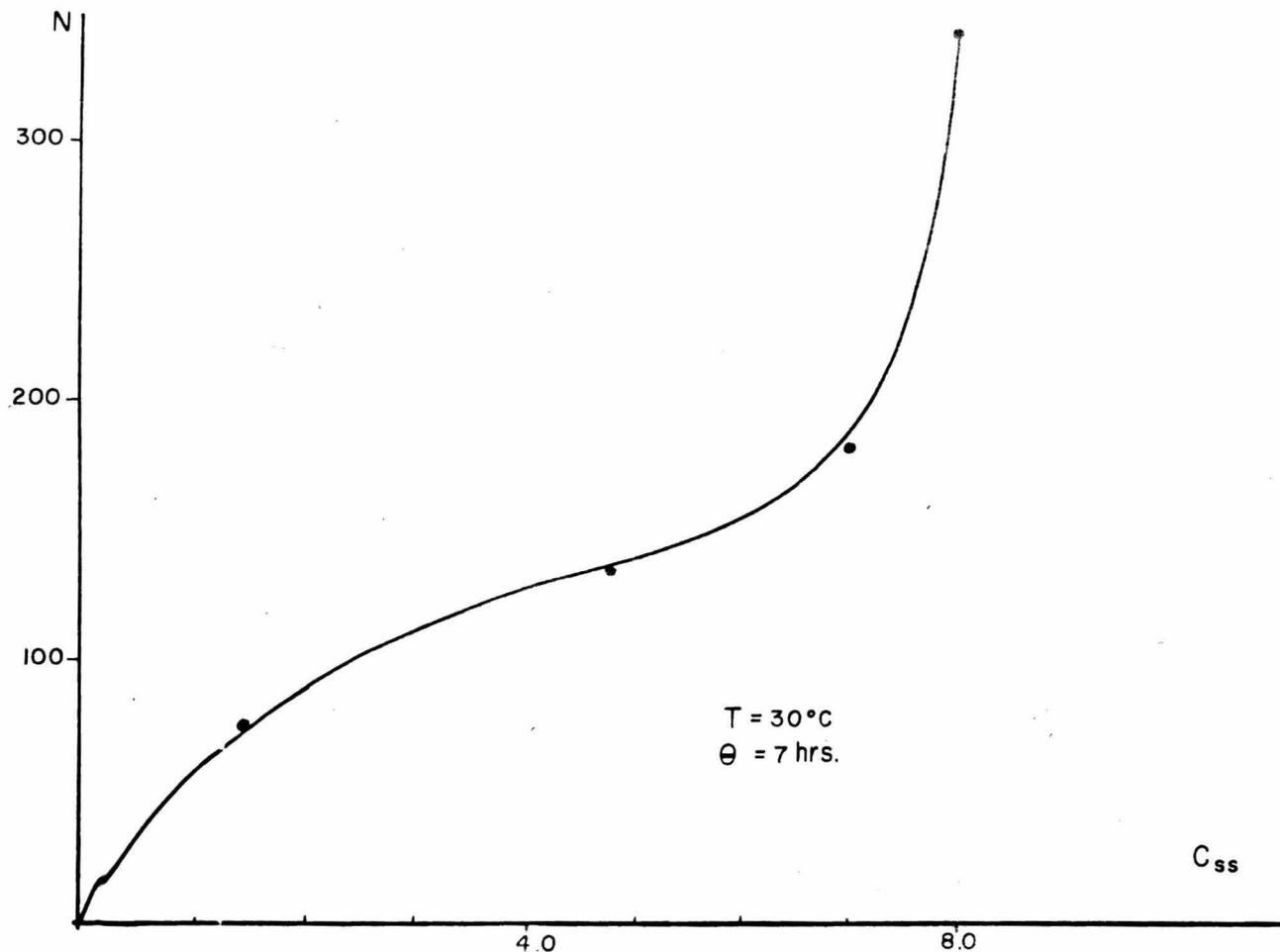


FIGURA 7

Isoterma de adsorción con NiNO_3 con agitación

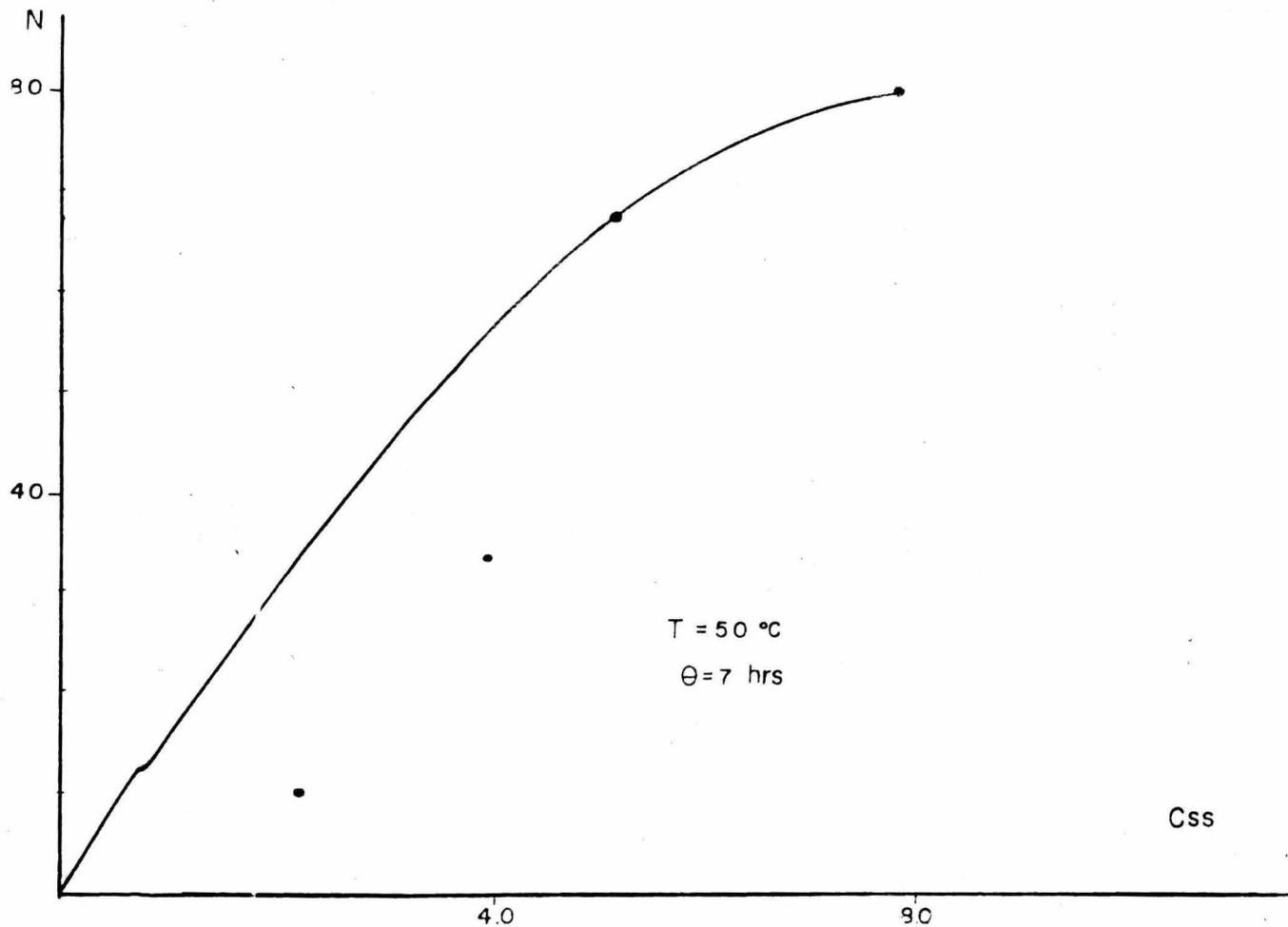


FIGURA 8

Isotherma de adsorción con Ni NO_3 en medio ácido (HNO_3) sin agitación

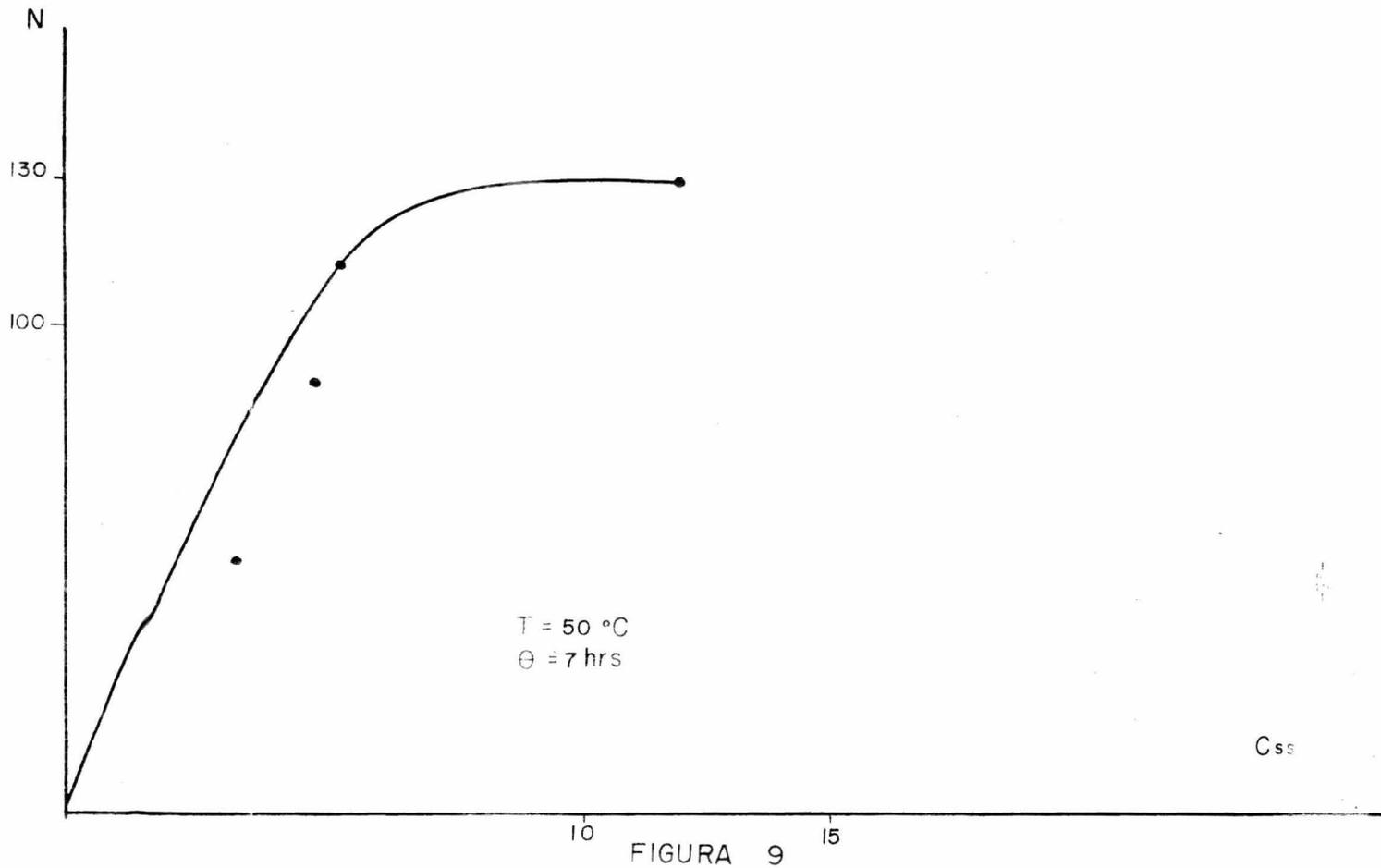


FIGURA 9
Isoterma de adsorción con NiCl_2 en medio ácido (HCl) con agitación

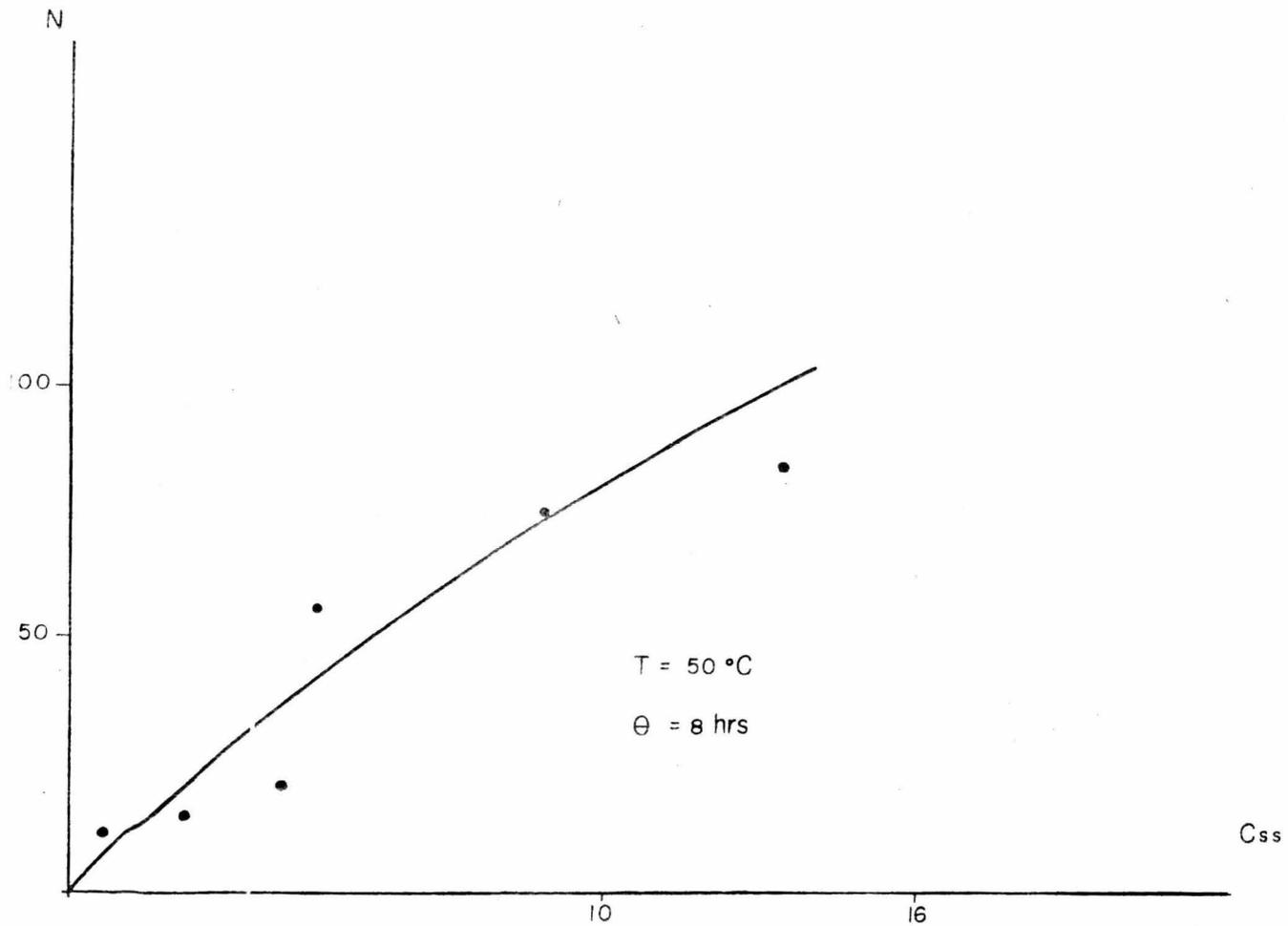


FIGURA 10

Isoterma de adsorción con NiCl₂ en medio ácido (HCl) sin agitación

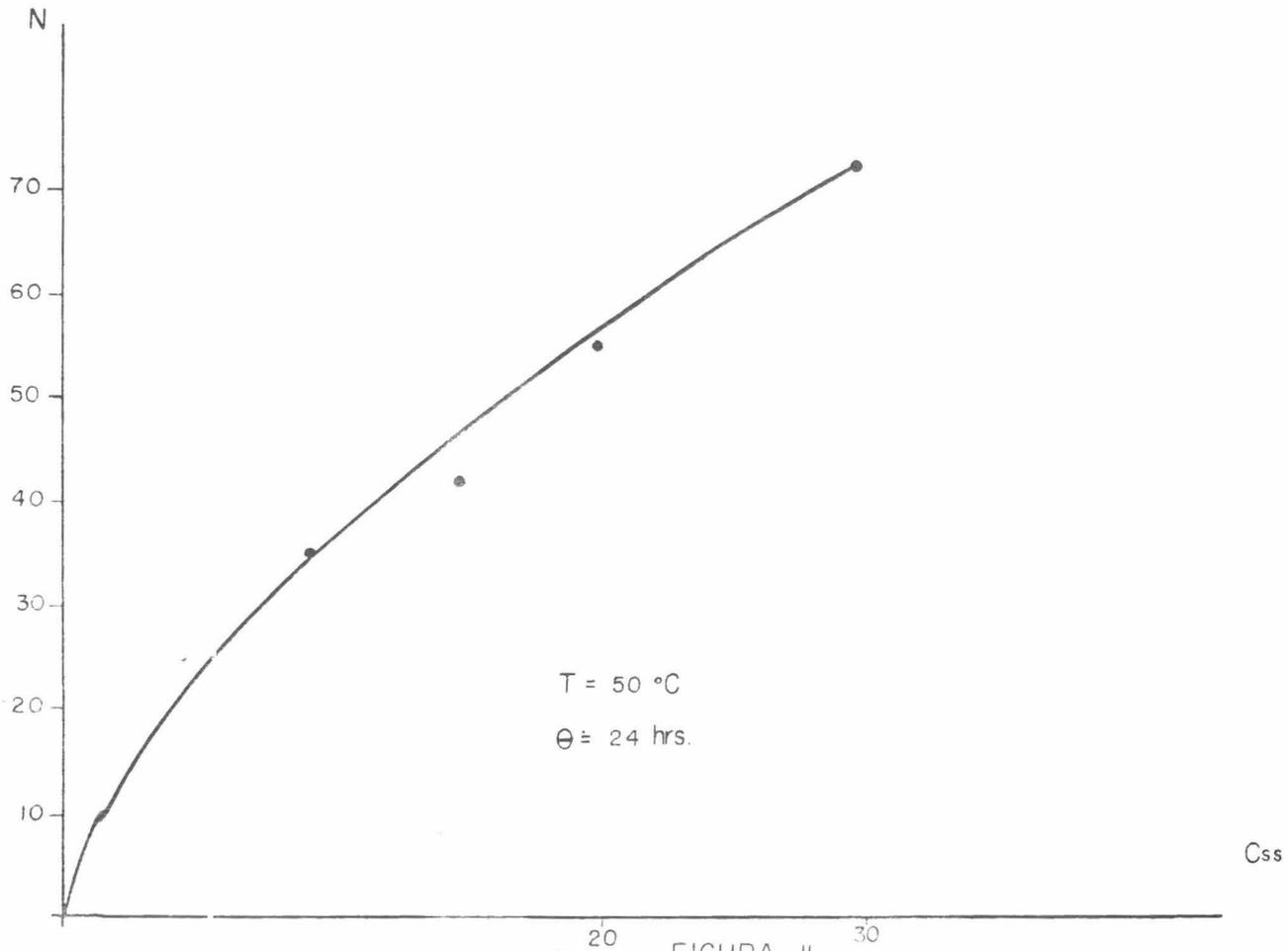


FIGURA II

Isoterma de adsorción con NiSO₄ sin agitación

lo que puede comprobar también en la figura (12) con un efecto más apreciable debido a que la diferencia en temperatura es mayor. Sin embargo el efecto térmico no es tan notable como podría suponerse.

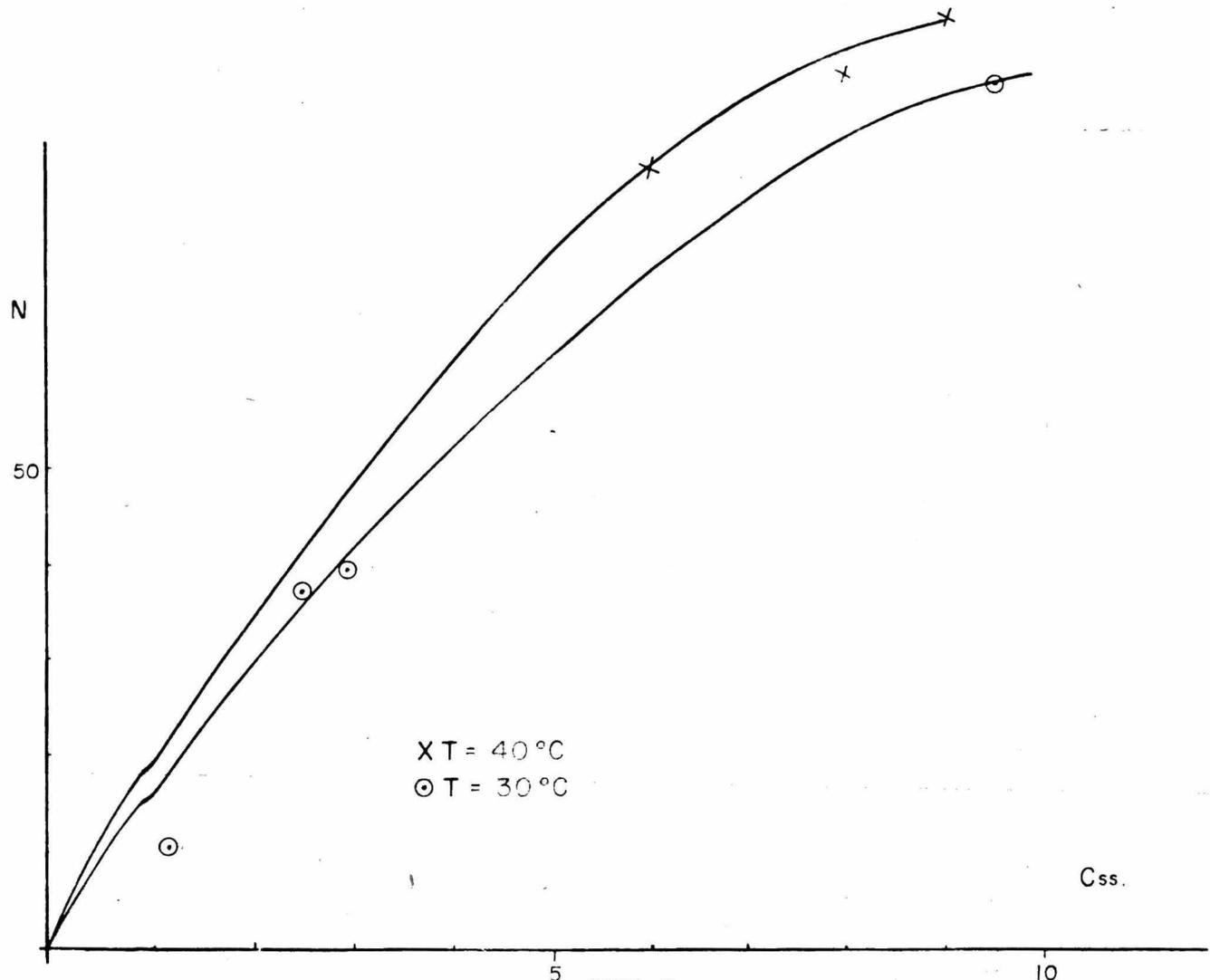
El efecto de la adición de ácido puede apreciarse claramente en la fig. 13 de la cual podemos ver que dicho ácido disminuye la adsorción del metal, ya que la isoterma (7) en la cual se incluye la presencia del agente competidor, tarda más en alcanzar el equilibrio.

En la fig. 14 puede apreciarse que la agitación es determinante para alcanzar el equilibrio dado que los datos obtenidos sin agitación caen consistentemente debajo de la curva obtenida con agitación, la cual además se ajusta adecuadamente a los modelos comunes de isotermas de adsorción.

En la fig. 15 se observa, además del efecto del ácido mencionado para la fig. 13, que el tiempo de contacto es muy importante para alcanzar el equilibrio, lo cual puede verse a partir de las tres curvas que se muestran a diferentes tiempos de contacto.

CINETICA DE IMPREGNACION

El primer efecto que se puede observar es el de la temperatura ya que contamos con datos a temperaturas diferentes. Como puede observarse en la fig. F, un aumento de 20°C no afecta apreciablemente la velocidad de impregnación. En cambio, el tipo de sal sí tiene una influencia importante como puede verse en la figura G, en la cual la velocidad de impregnación del NiCl_2 es menor que la del NiNO_3 .



x T = 40 °C
 o T = 30 °C

C ss.

FIGURA 12

Isoterma de adsorción con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ sin agitación. Efecto de la temperatura.

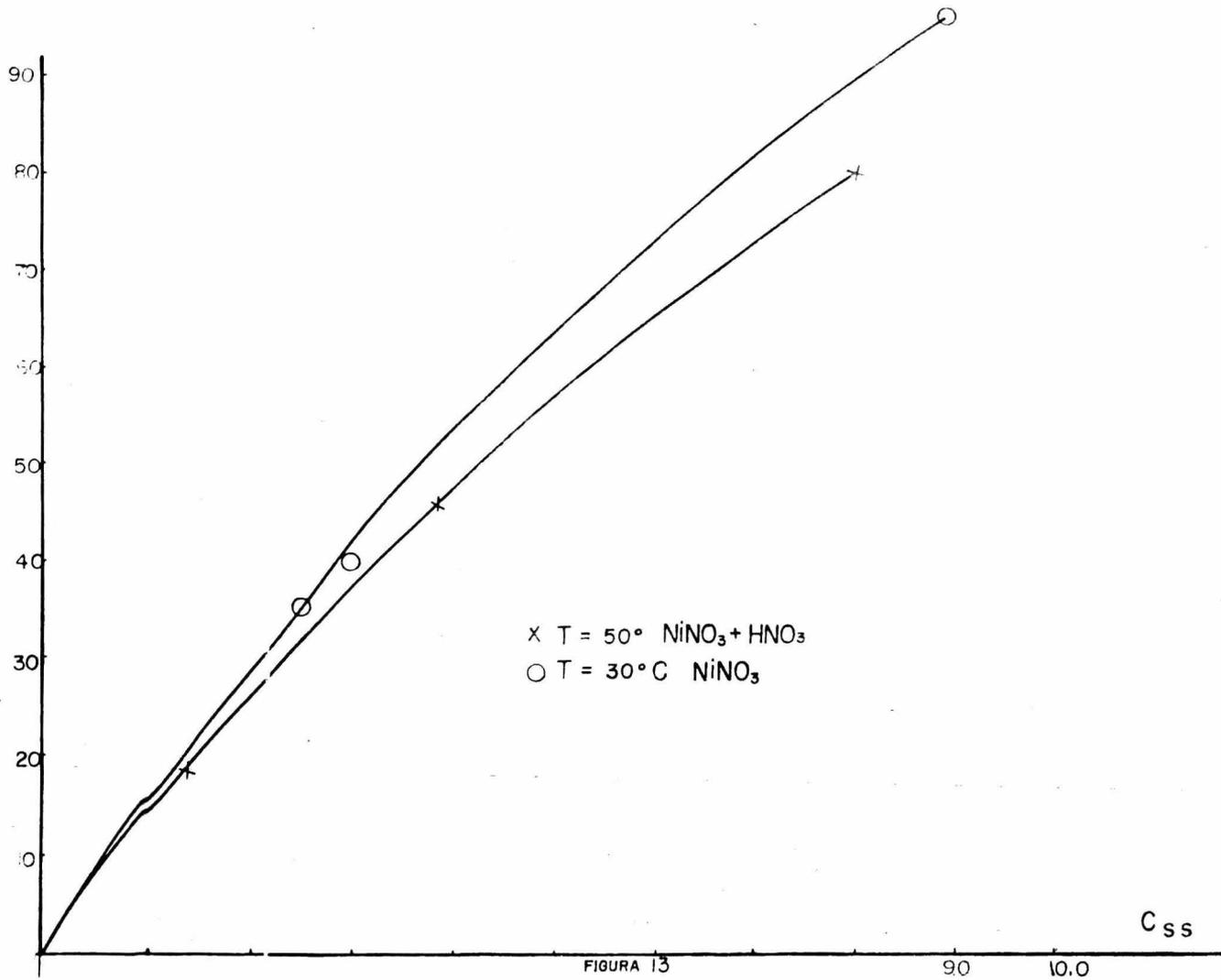


FIGURA 13

Isotermas de adsorción a $T = 30^{\circ}$ y $T = 50^{\circ}\text{C}$ Efecto de la temperatura y del ácido

-33-

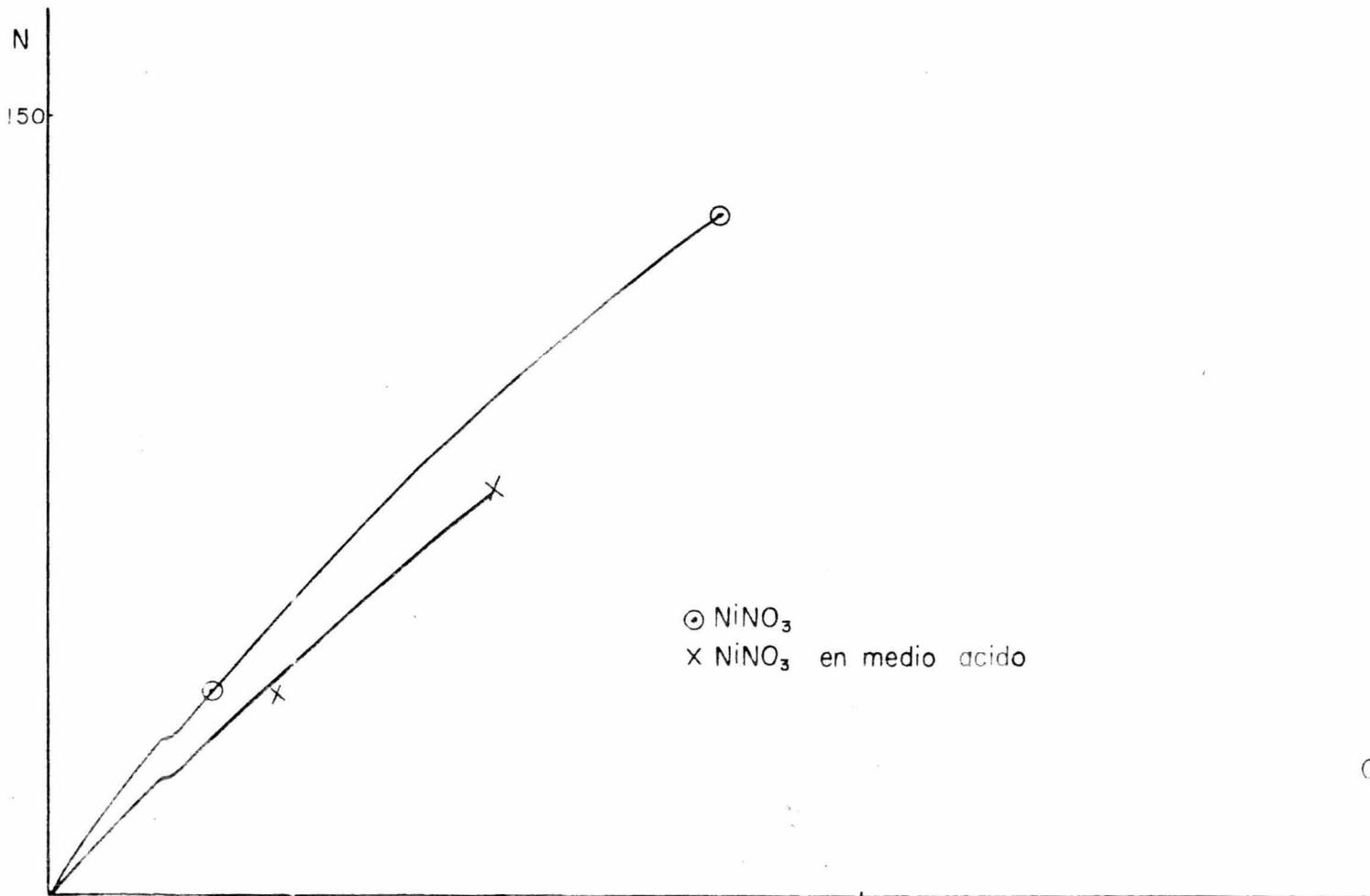


FIGURA 14
 Isotherma de adsorción $\Delta T = 50^\circ\text{C}$. Efecto del ácido.

Css

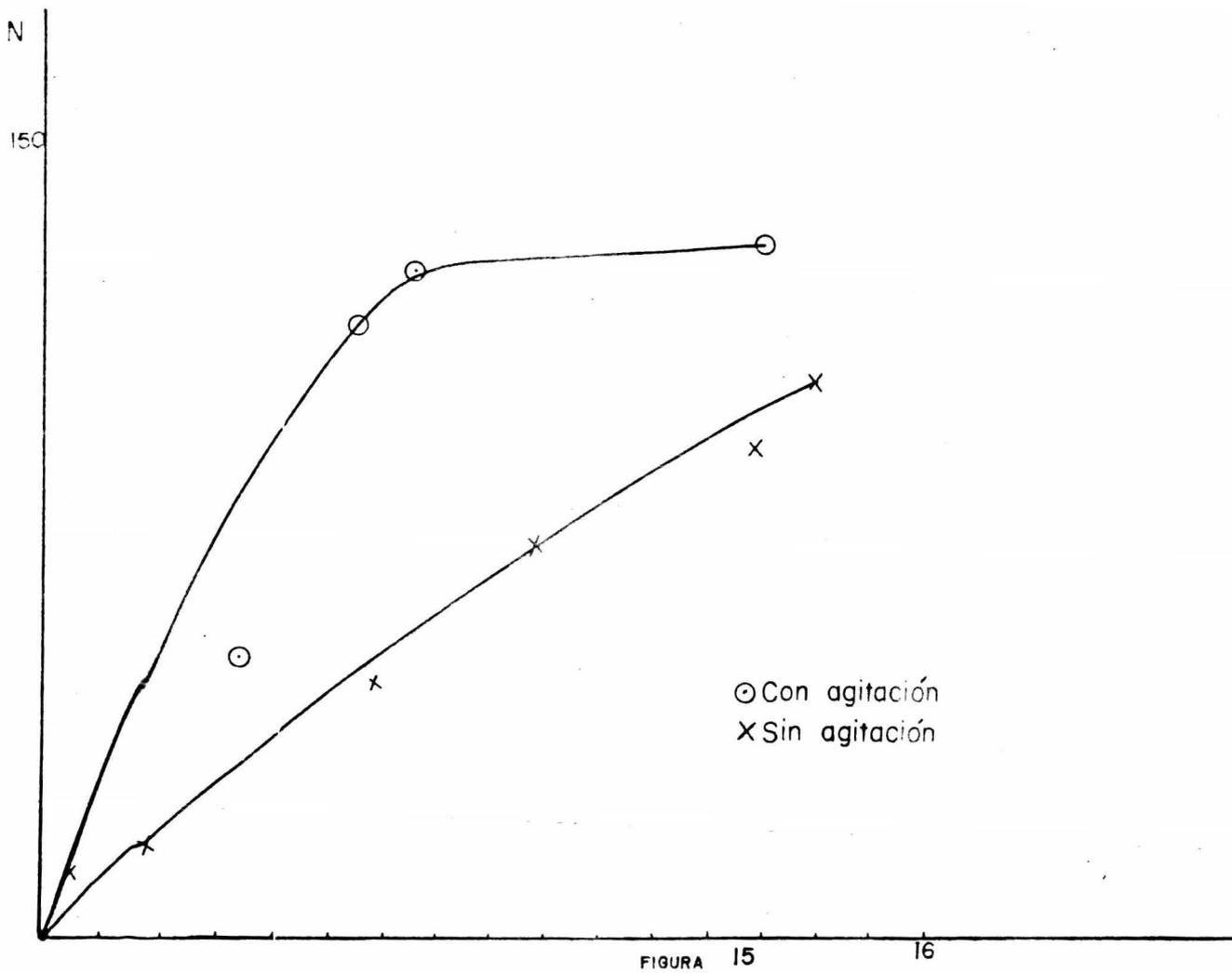


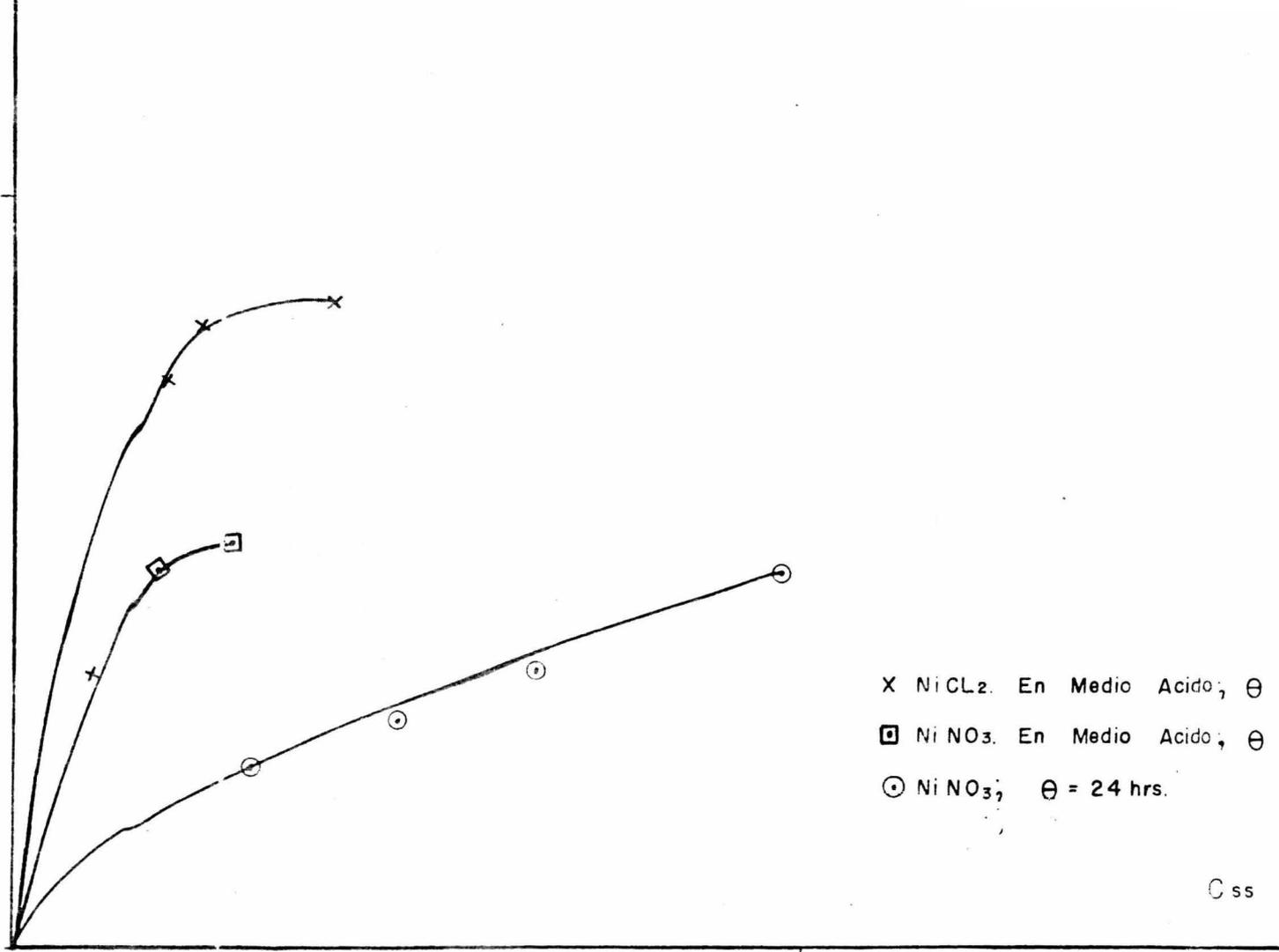
FIGURA 15 16

Isoterma de adsorción a $T=50^{\circ} C$ con $NiCl_2$. Efecto de la agitación

Css

-32-

N
150



X NiCl₂. En Medio Acido; $\theta = 8$ hrs.

□ NiNO₃. En Medio Acido; $\theta = 7$ hrs.

○ NiNO₃; $\theta = 24$ hrs.

C ss

15
FIGURA 16

Isotherma de adsorción a T = 50 °C, Efecto del tiempo de contacto.

Por lo que se refiere a fotografías, éstas se tomaron de pastillas impregnadas con los diferentes tipos de sales (NiNO_3 , NiCL_2 y NiSO_4) a diferentes condiciones de concentración, temperatura, agitación, tiempo de contacto e inhibidores. Para poder apreciar el efecto de esas variables se siguen los pasos que a continuación se enuncian:

- a) Clasificación de las pastillas a diferentes condiciones de impregnación.
- b) Frotar cada una de las pastillas sobre una lija hasta reducir las a una semiesfera.
- c) Agregar a cada una de dichas semiesferas una o dos gotas de reactivo de dimetilglioxima, para formar el complejo de color rojo, que nos indica la presencia del níquel dentro de la pastilla.

En estas condiciones, las pastillas están listas para tomarles una fotografía con la amplificación deseada de tal manera que se puedan apreciar claramente los efectos producidos por las diferentes condiciones de impregnación. En el apéndice mostramos la tabla 2 que resume las pruebas realizadas, haciendo referencia a las fotografías.

A partir de esta información, podemos observar los siguientes aspectos importantes:

Una intensidad uniforme de calor sobre toda la superficie expuesta significa que los cristales del metal se han dispersado de manera igualmente uniforme. En este caso, se presentan diferentes intensidades de calor que dependen de lo siguiente:

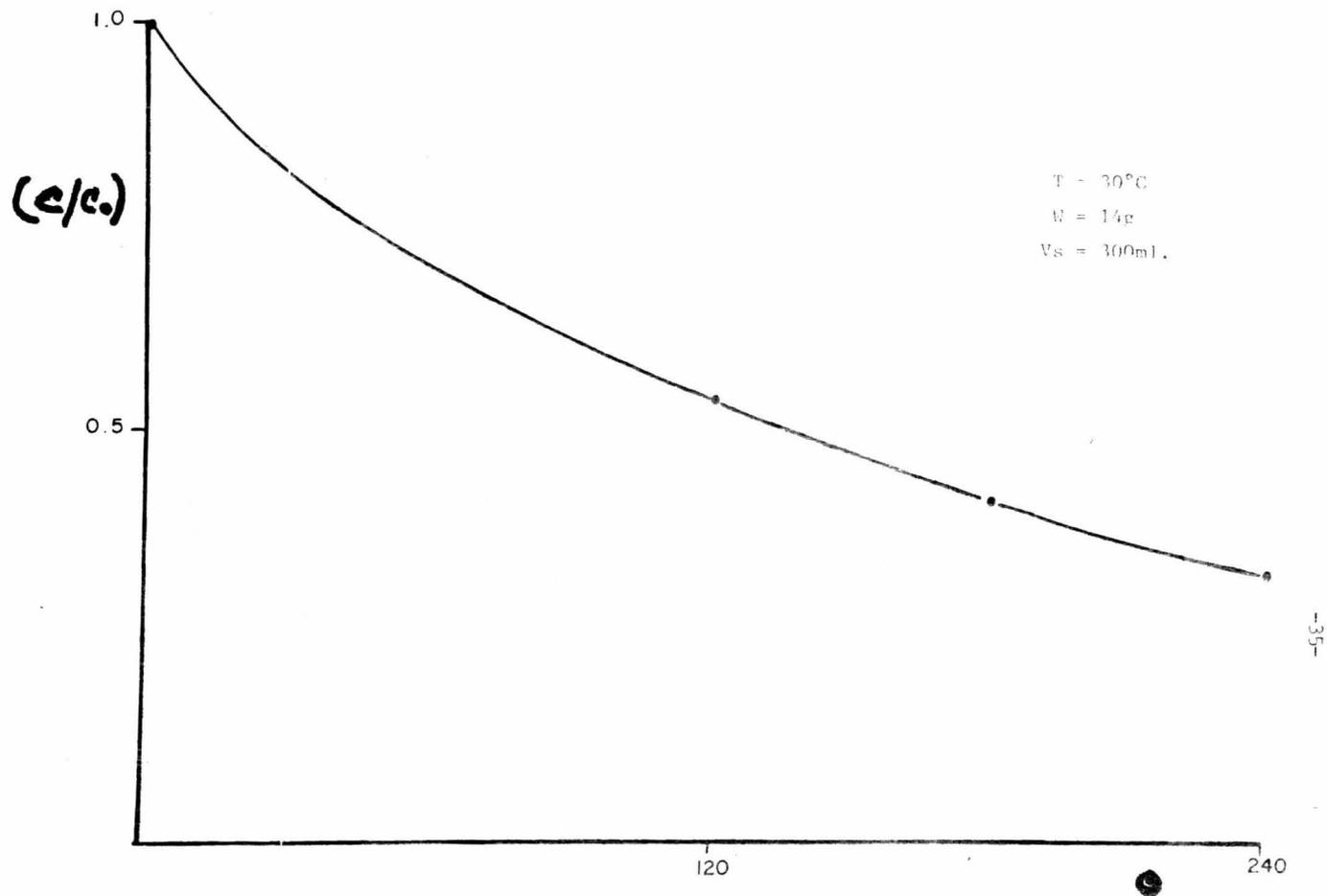


FIG. (A) Cinética de impregnación de alumina seca con solución de Ni NO_3 .

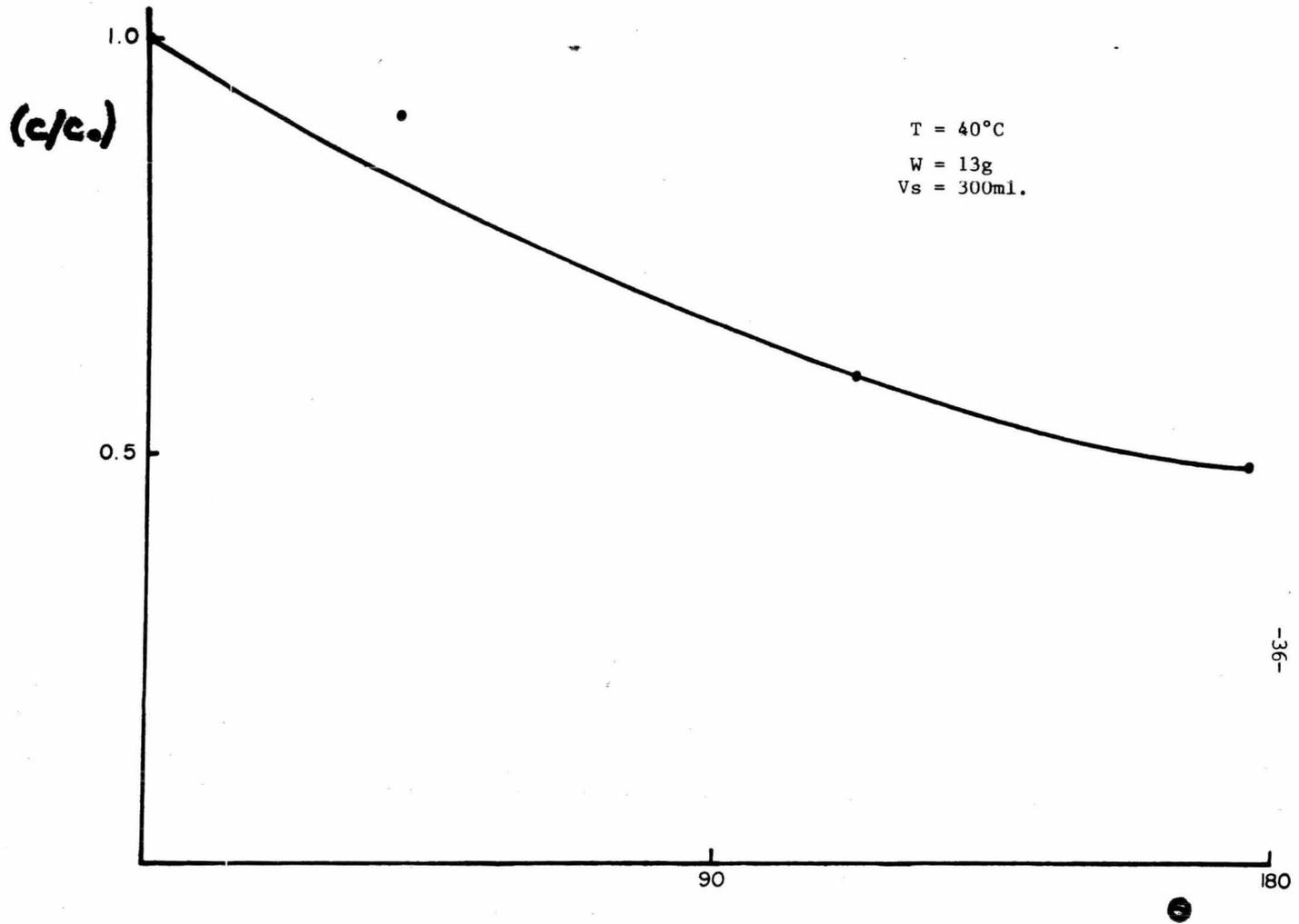


FIG. B Cinética de impregnación de alumina seca con solución de Ni CL₂ con agitación.

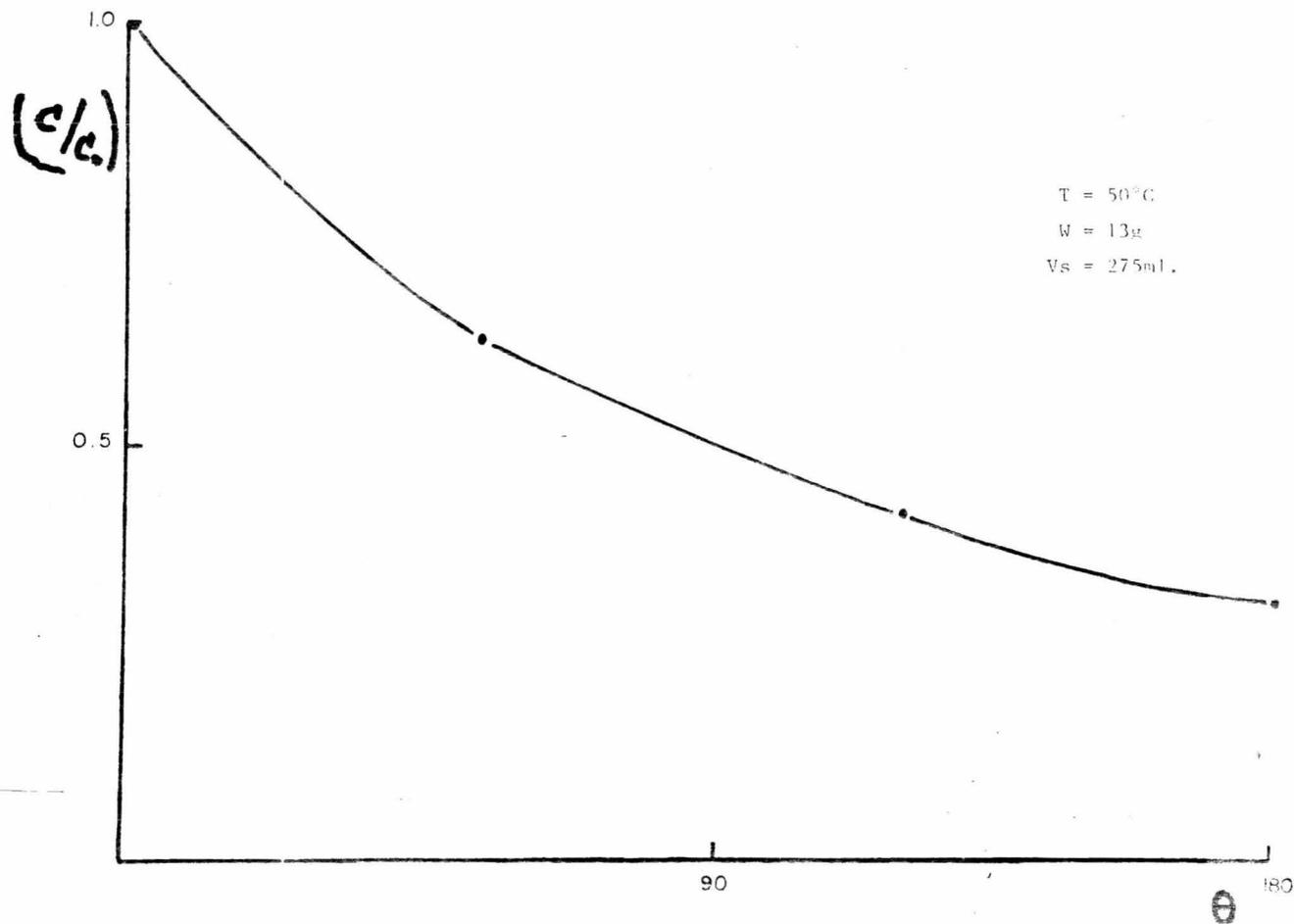


FIG. (C) Cinética de impregnación de alumina seca con solución de Ni NO_3

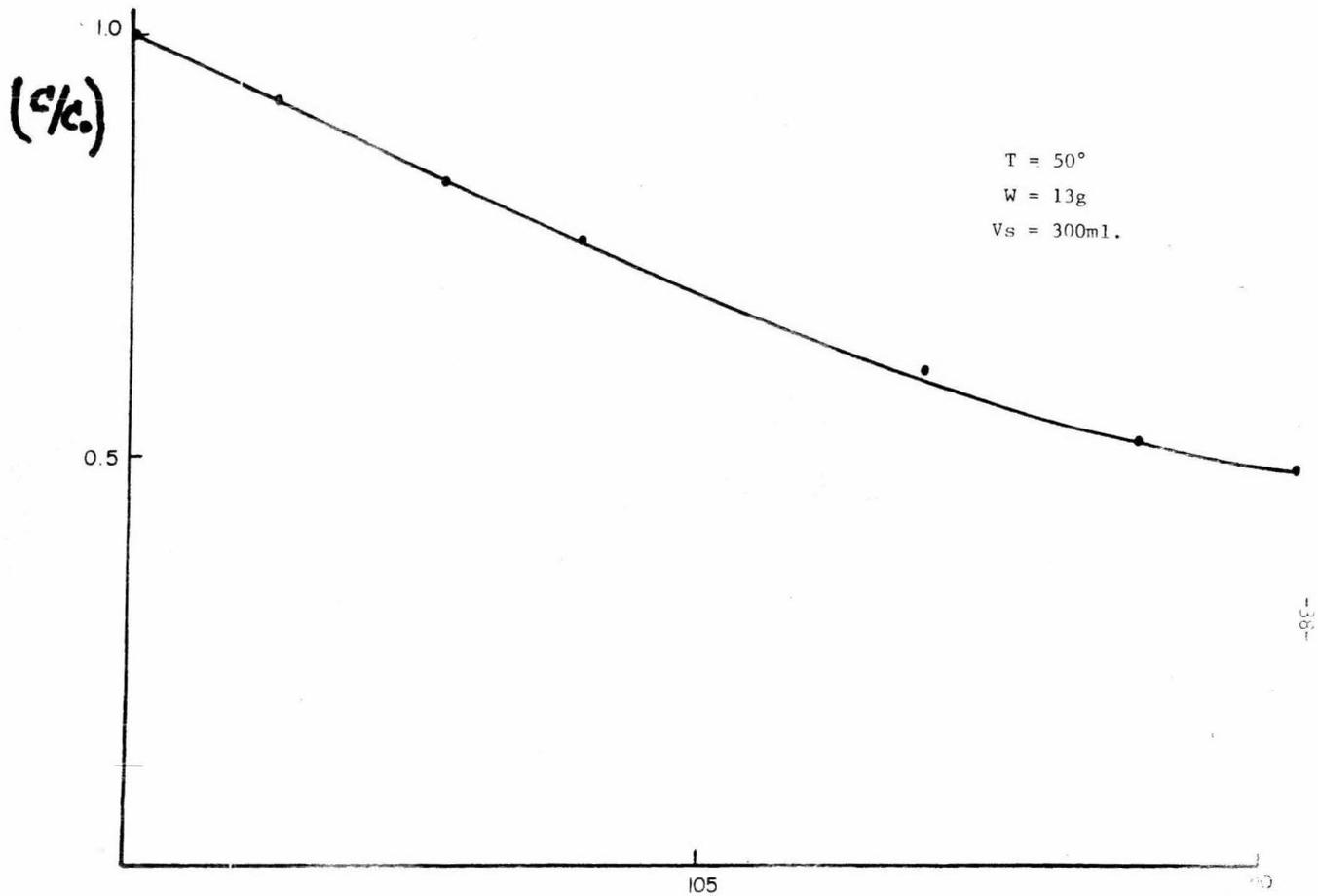


FIG. (D) Cinetica de inmersión de alumina seca con solución de Ni (NO₃)₂

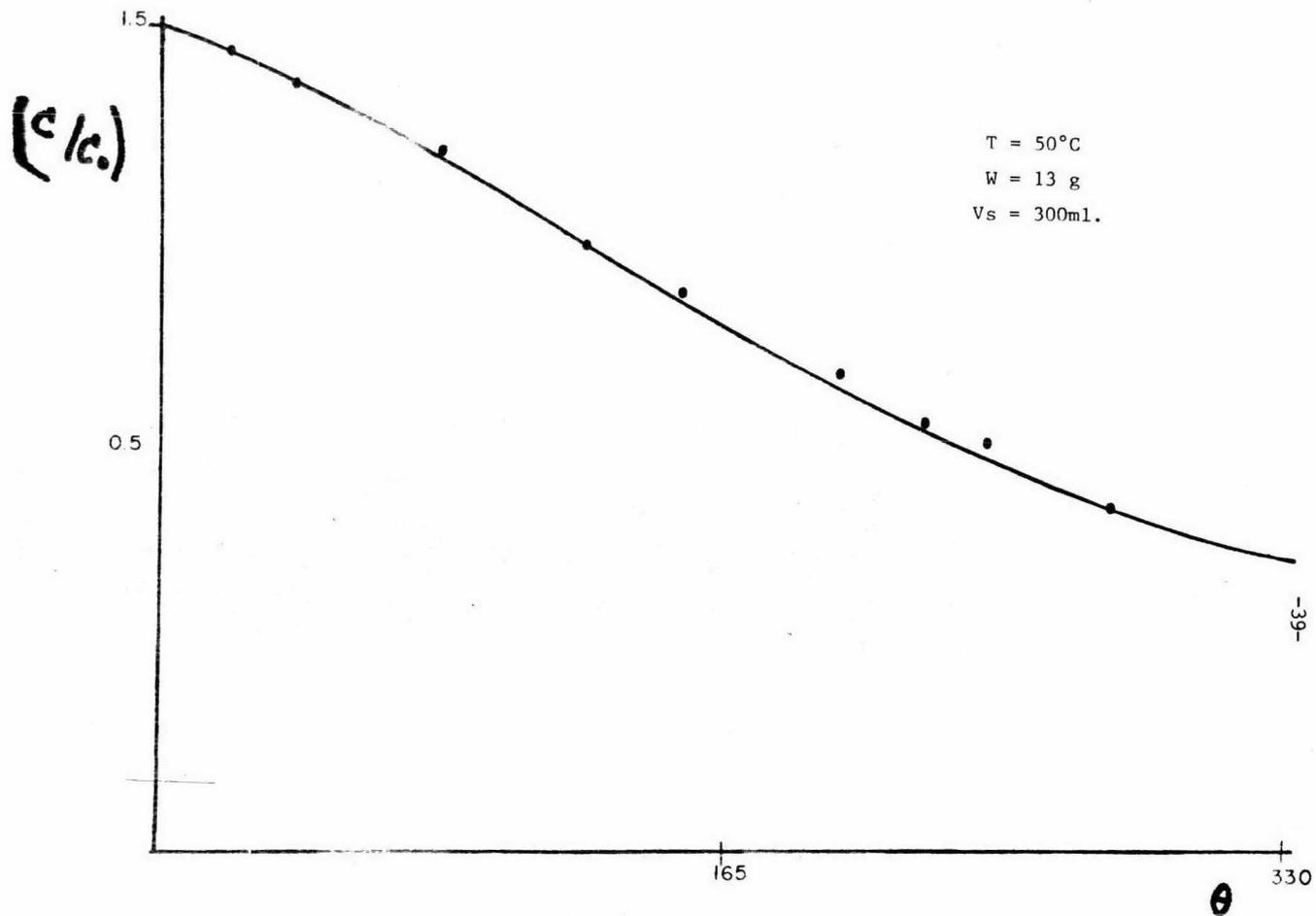


FIG. (E) Cinética de impregnación de alumina seca con solución de Ni NO_3 .

La distribución uniforme se logra en general para tiempos de contacto mayores de 7 hrs. y con agitación.

La cantidad depositada es mayor cuando el tiempo de contacto es muy grande (más de 20 hrs.) y también cuando la concentración de la solución es alta (mayor de 12 mg/ml), lo cual se refleja en un color más intenso en las fotografías-

La adición de un ácido a la solución impregnante, como HNO_3 al NiNO_3 produce dos efectos interesantes; en un caso, el níquel se concentra en mayor proporción en el centro de la pastilla, o bien se deposita en una franja intermedia dependiendo de si la concentración de la solución es alta o baja respectivamente, según se puede apreciar en las figuras 18, 32 y 33.

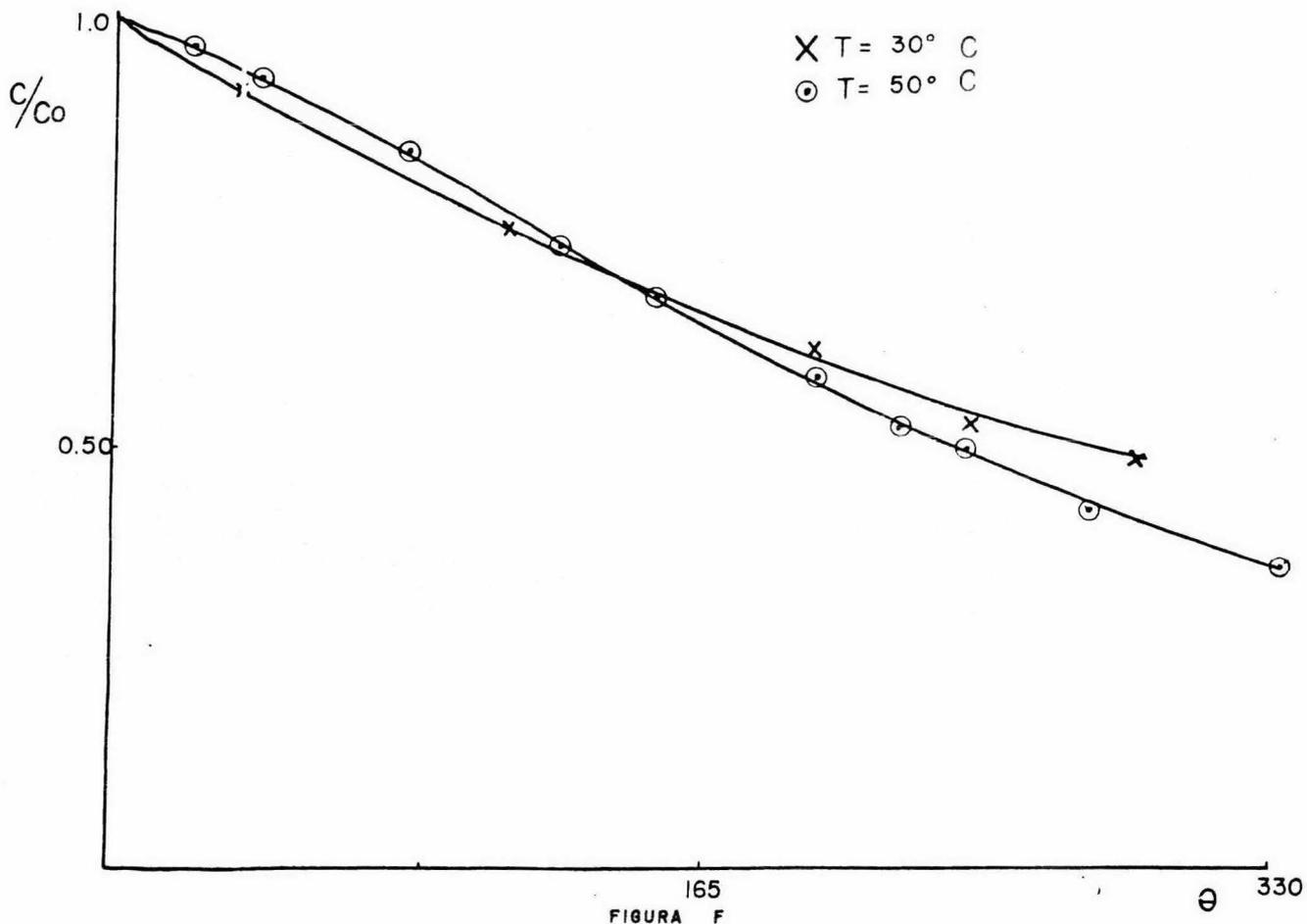


FIGURA F

Cinetica de Impregnación con NiNO₃, Efecto de la temperatura.

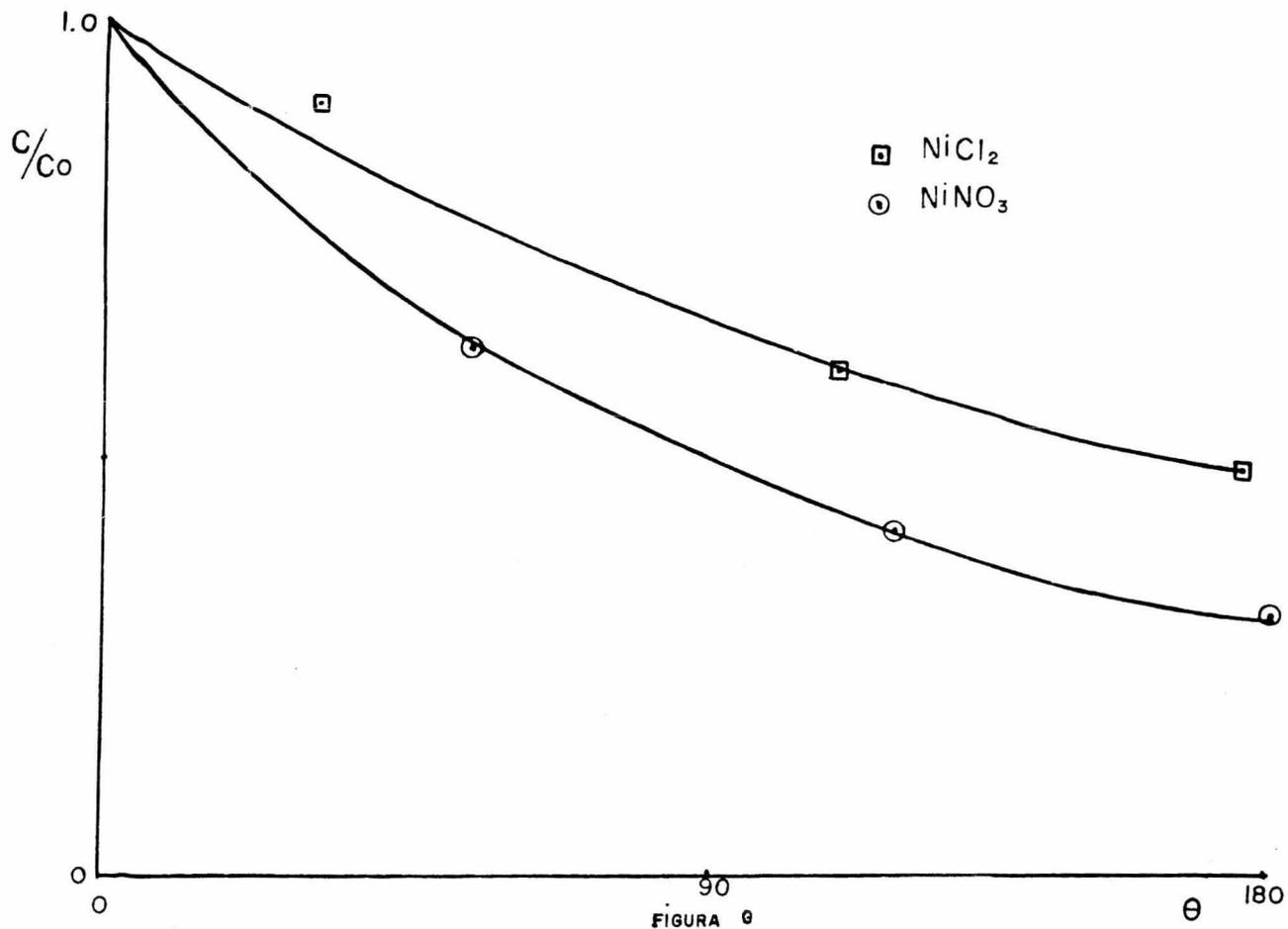
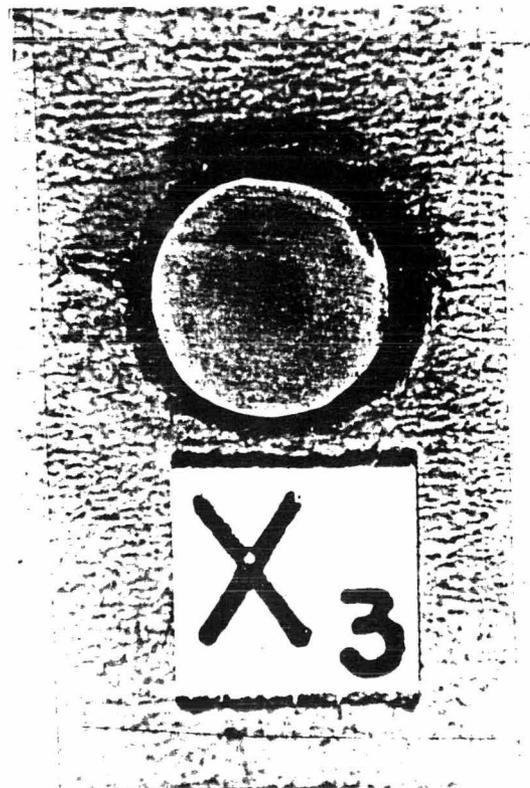
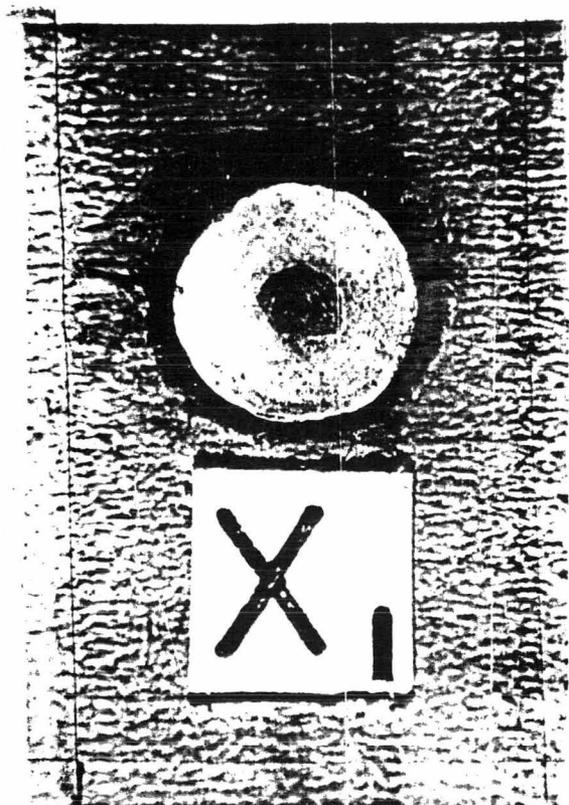


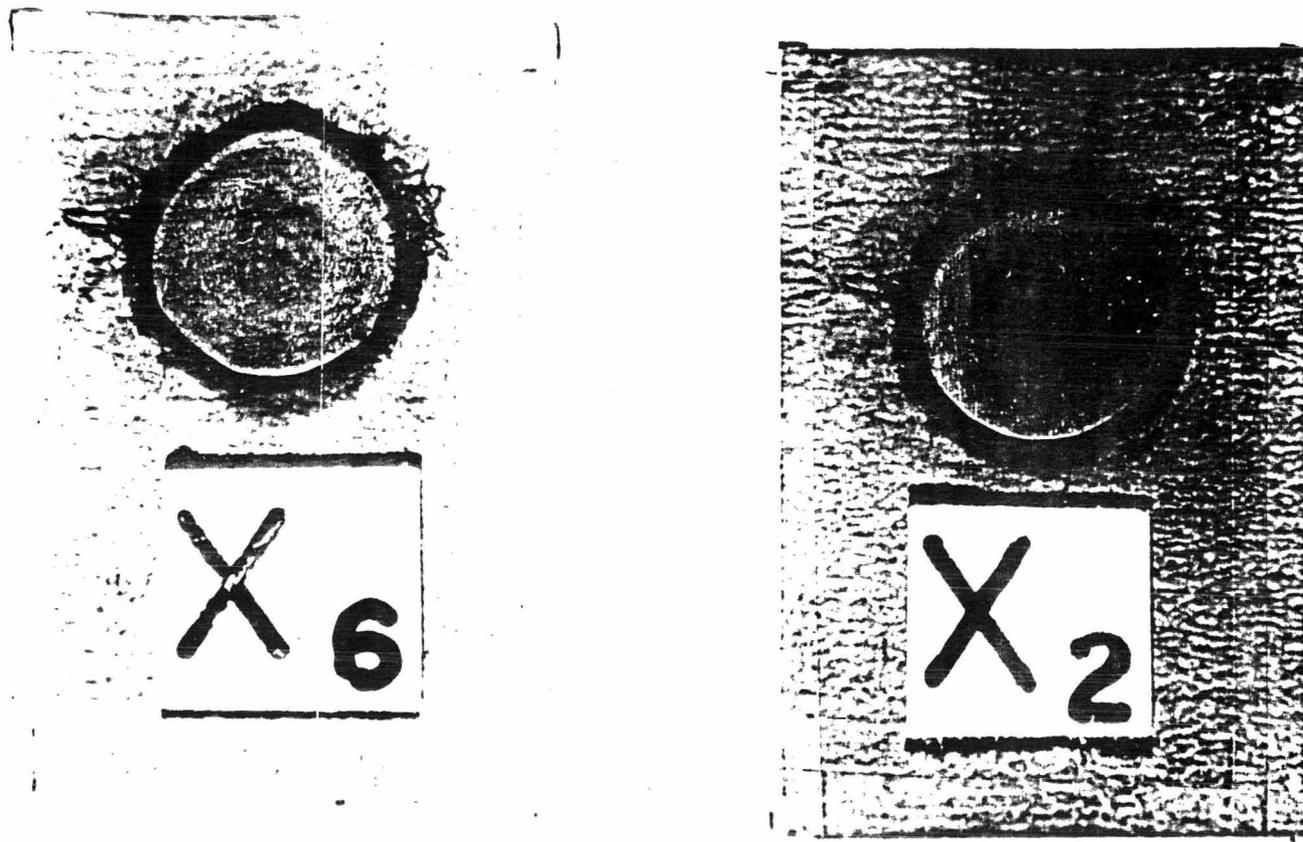
FIGURA 9
 Cinética de Impregnación a $T = 30^\circ \text{C}$. Efecto de la Sal de Ni

FIGURA 18



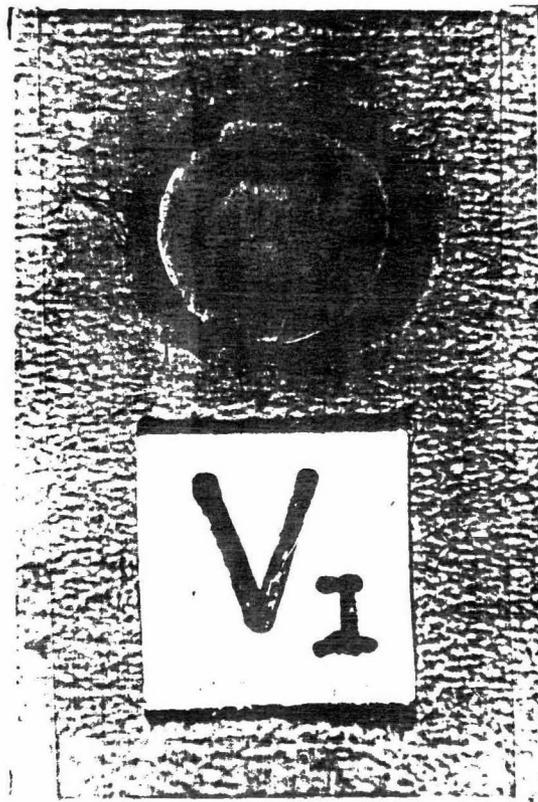
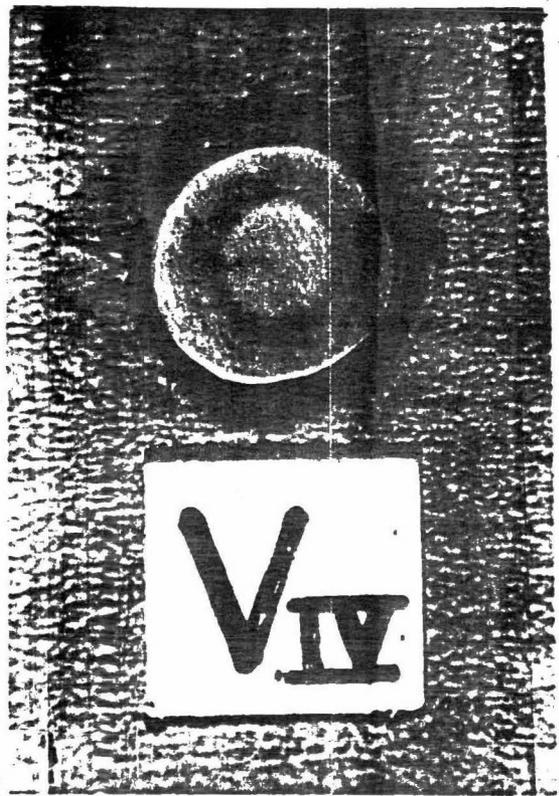
IMPREGNACION CON NiCl_2 Y NCL

FIGURA 19



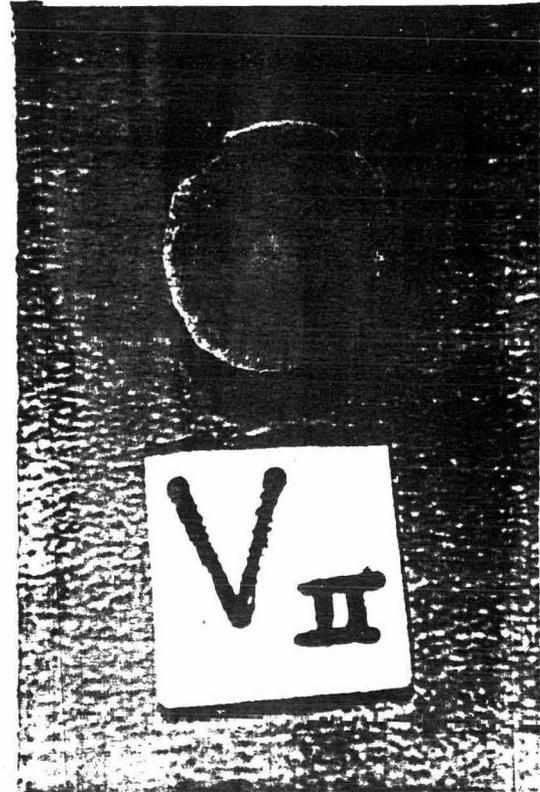
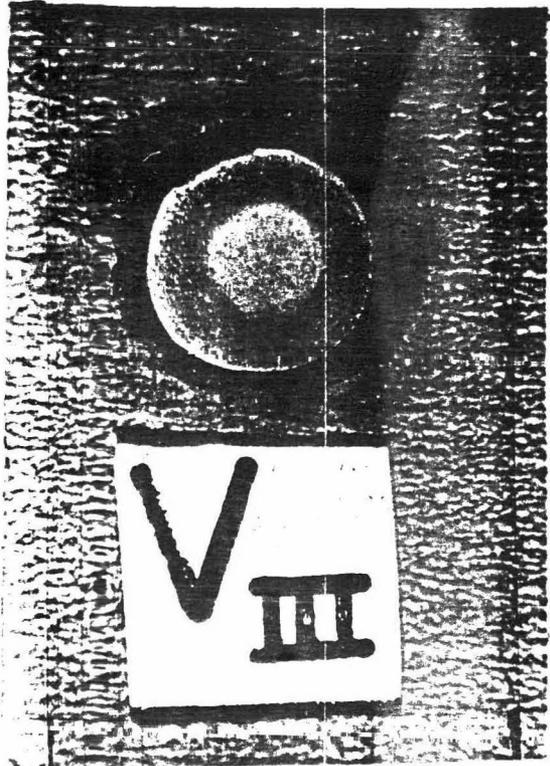
IMPREGNACION CON NiCl_2 Y HCl

FIGURA 20



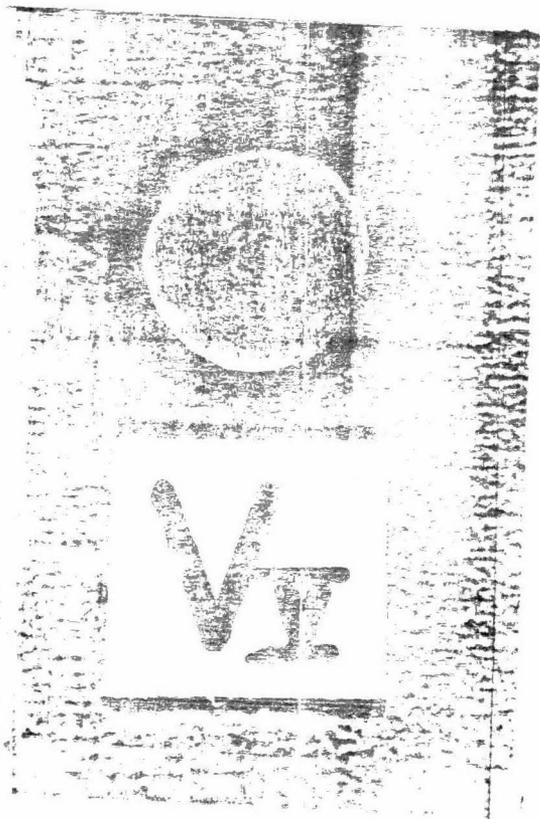
IMPREGNACION CON NiNO_3

FIGURA 21



IMPREGNACION CON NiNO_3

FIGURA 22

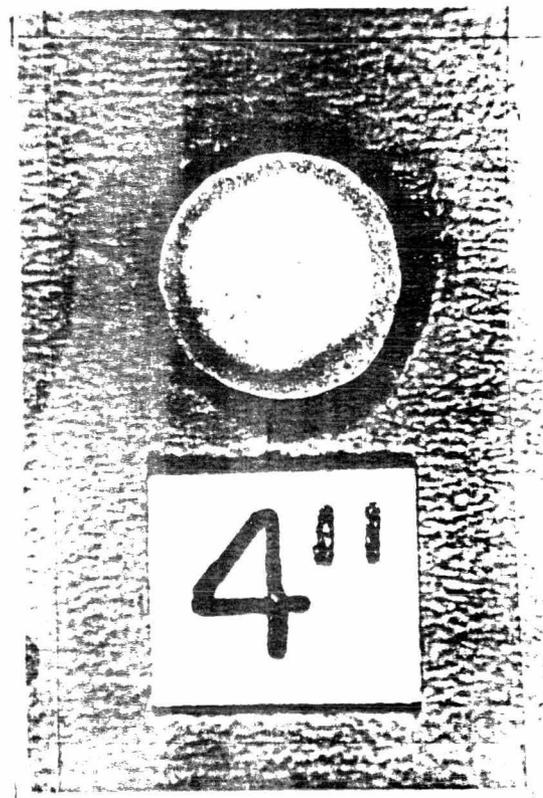
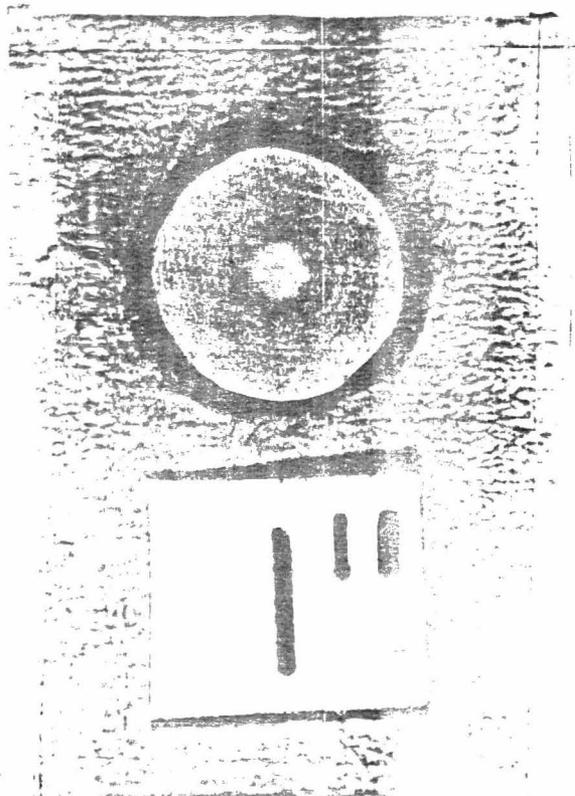


PREPARACION CON NiCl_2



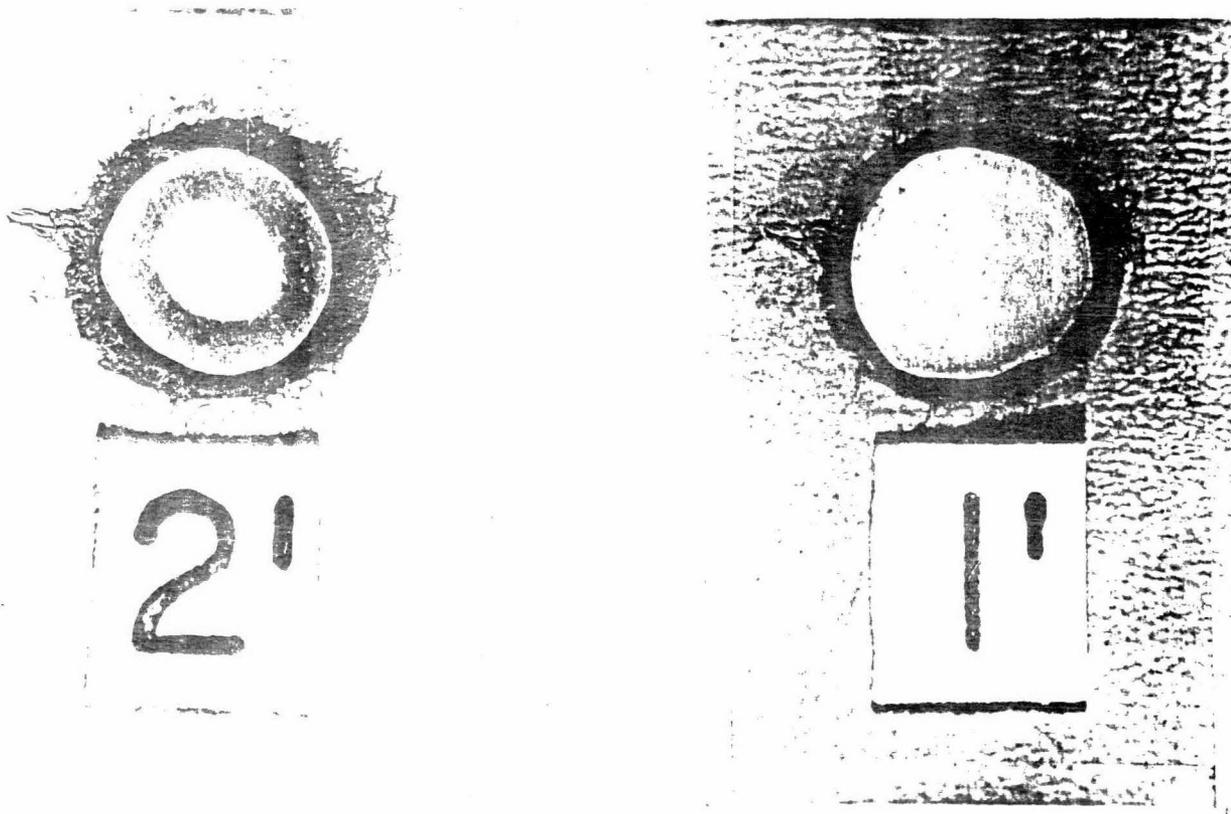
PREPARACION CON NiCl_2

FIGURA 23



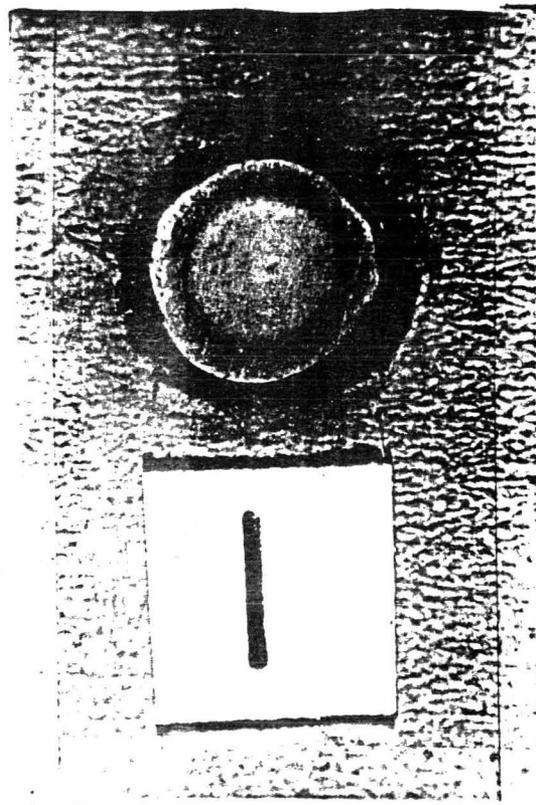
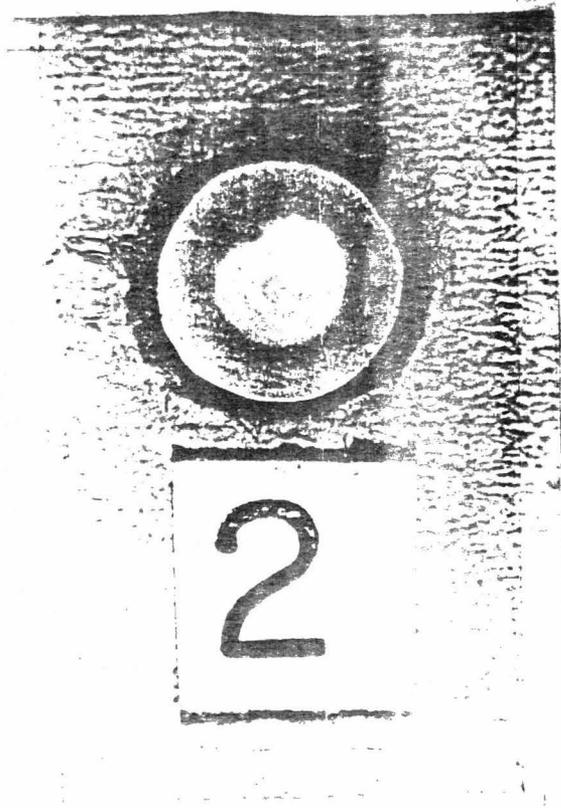
IMPREGNACION CON $NiCl_2$

FIGURA 24



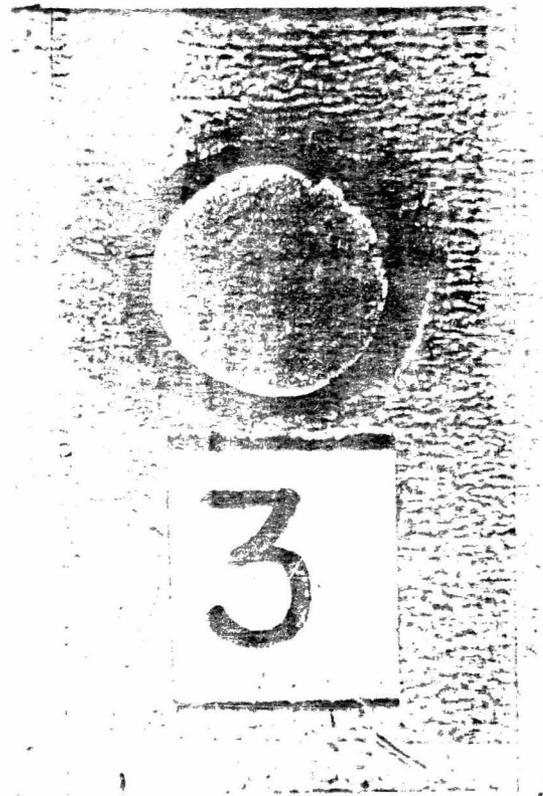
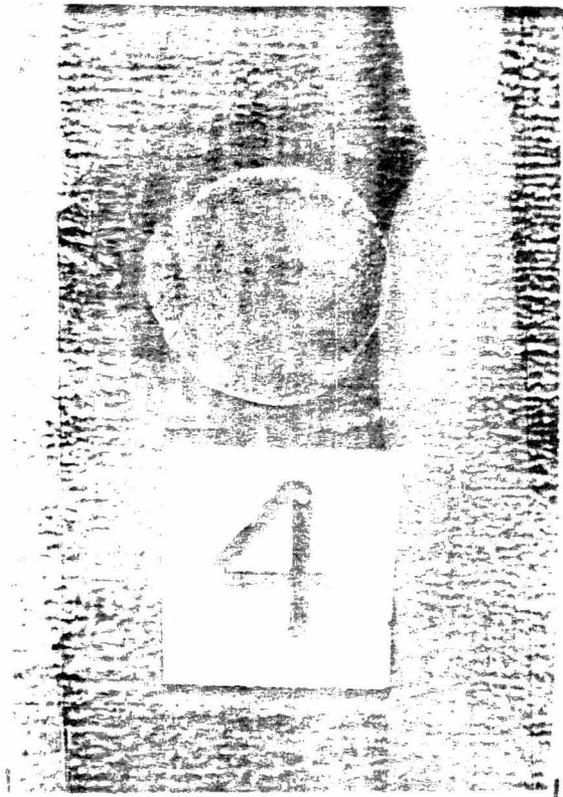
IMPREGNACION CON NiCl_2

FIGURA 25



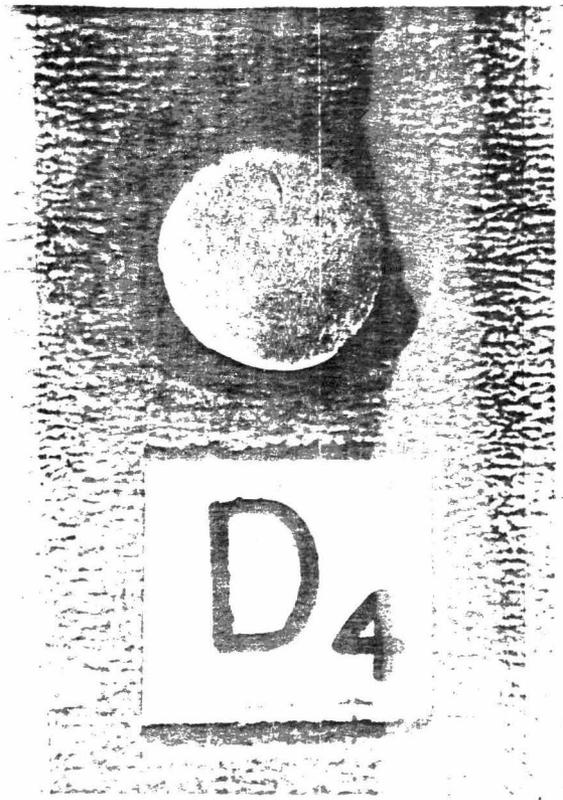
IMPREGNACION CON NiCl_2

FIGURA 26

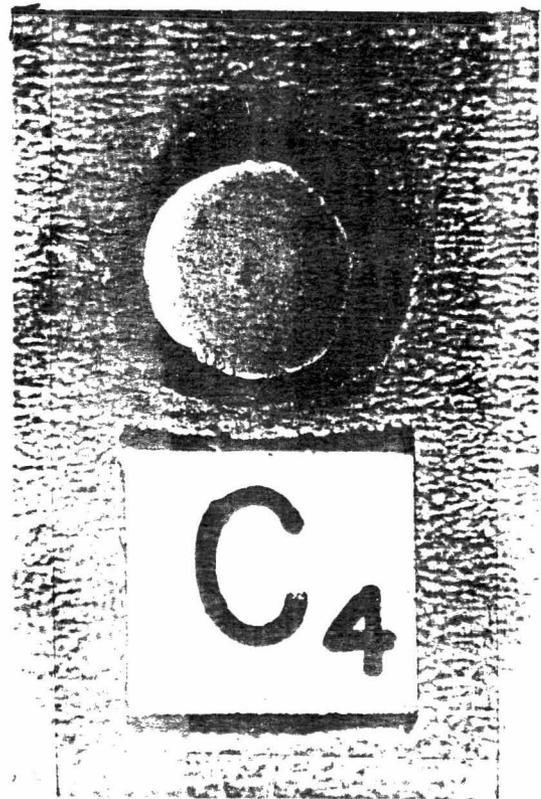


IMPREGNACION CON NiCl_2

FIGURA 27

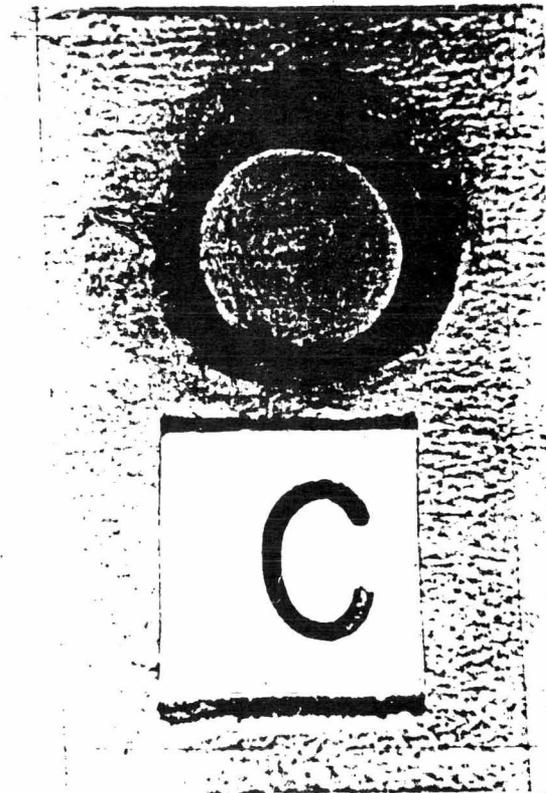
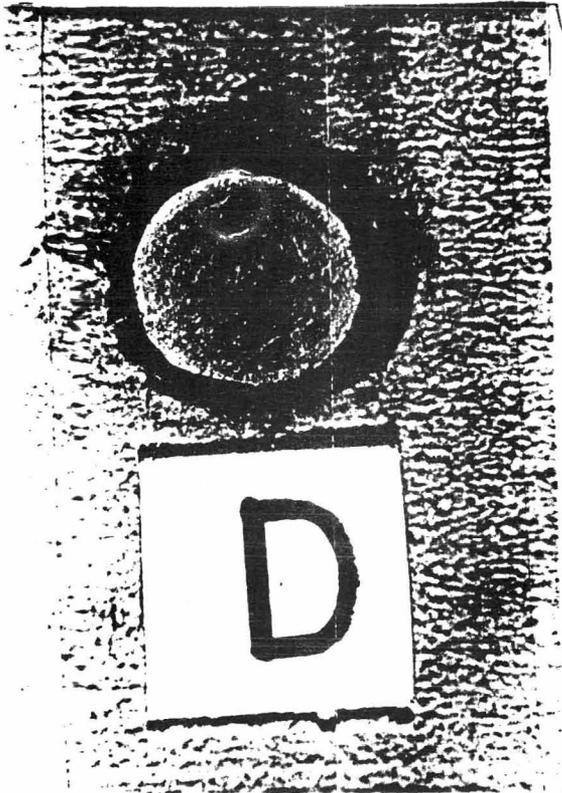


PREPARACION CON NiCl_2



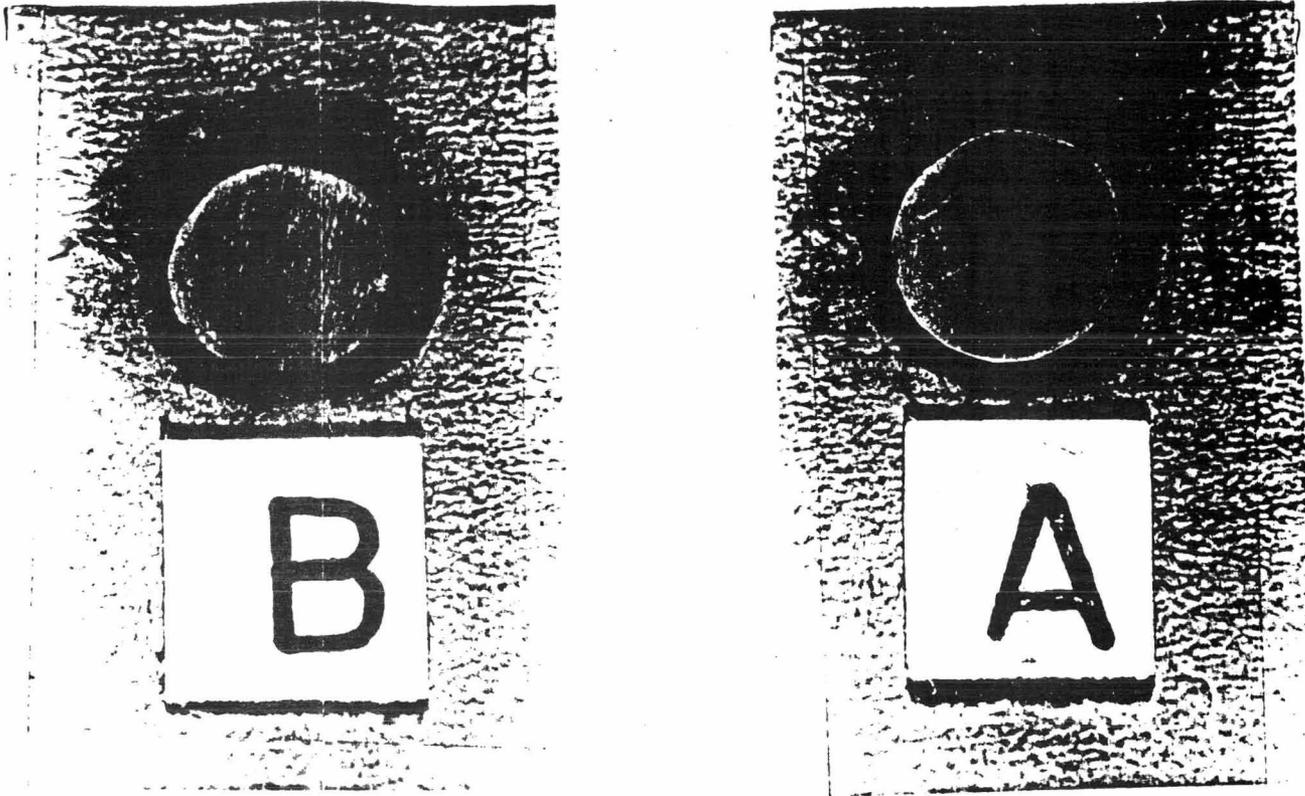
PREPARACION CON NiNO_3

FIGURA 28



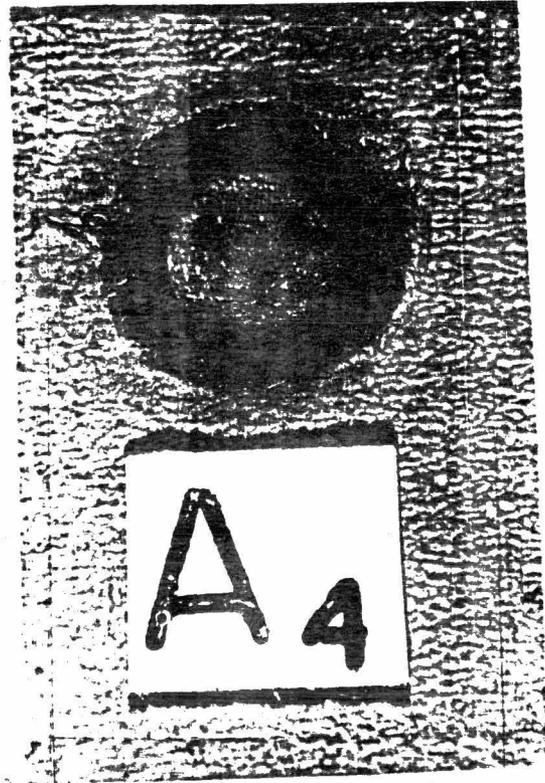
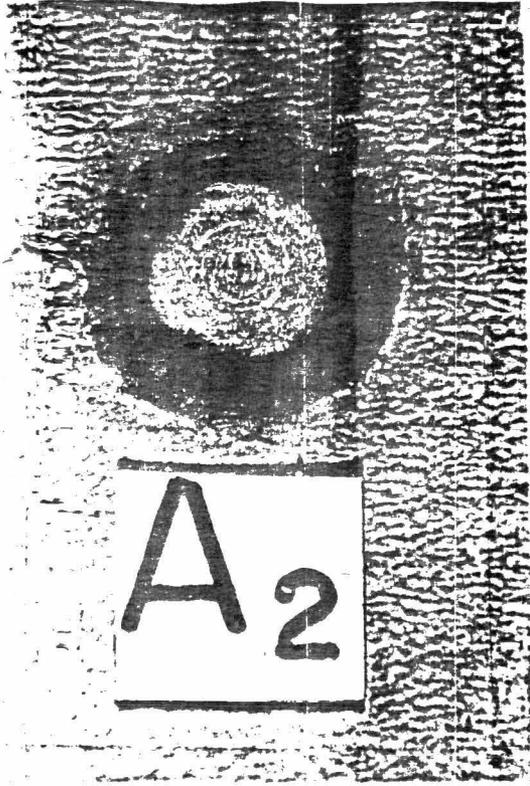
IMPREGNACION NiNO_3

FIGURA 29

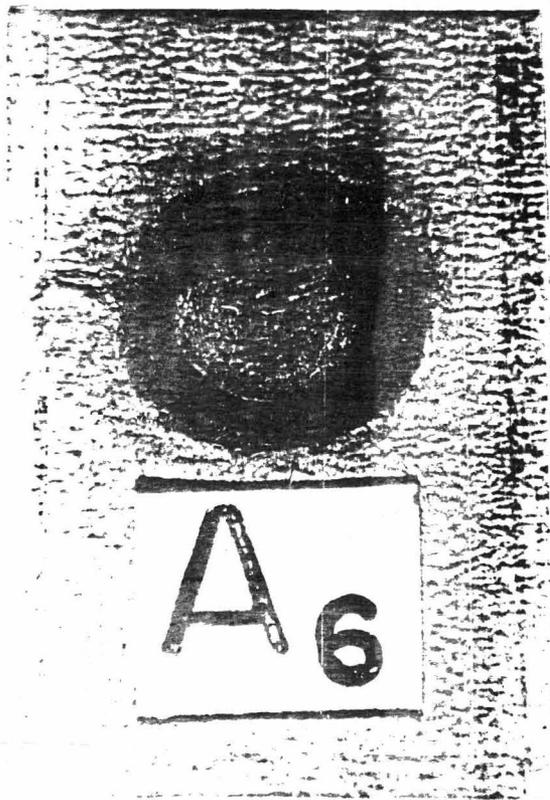


IMPREGNACION CON NiNO_3

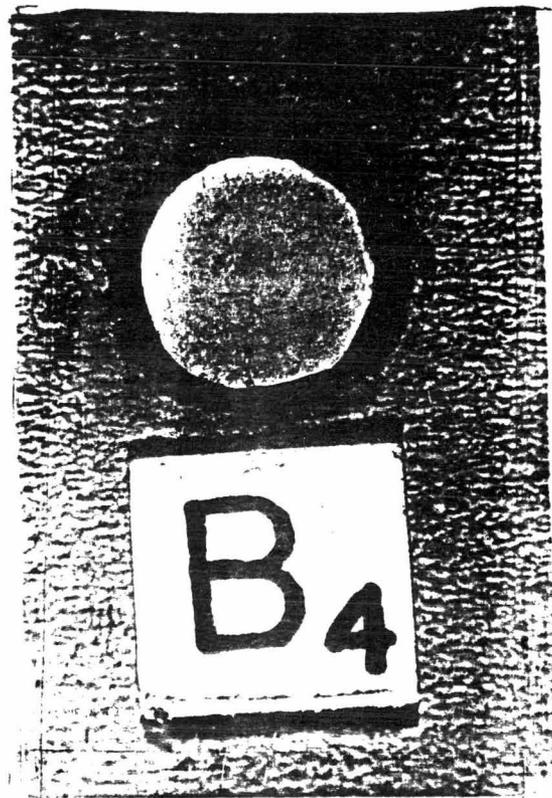
FIGURA 30



IMPREGNACION CON NiSO_4

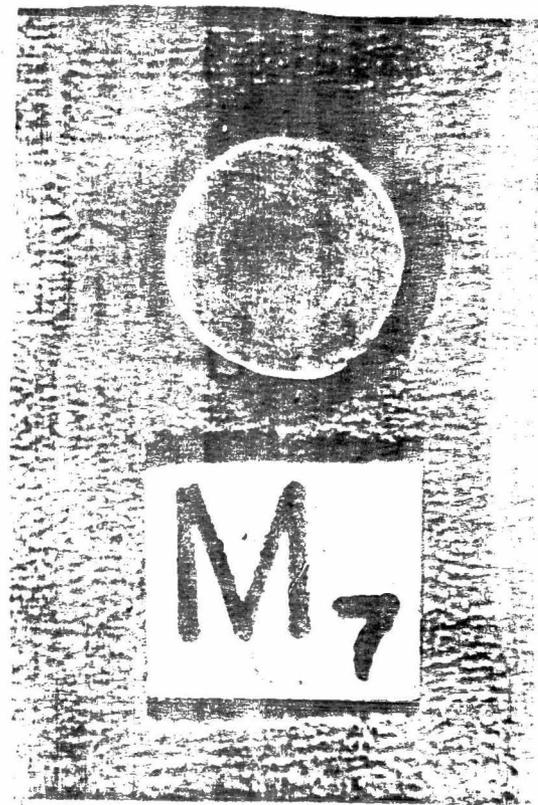
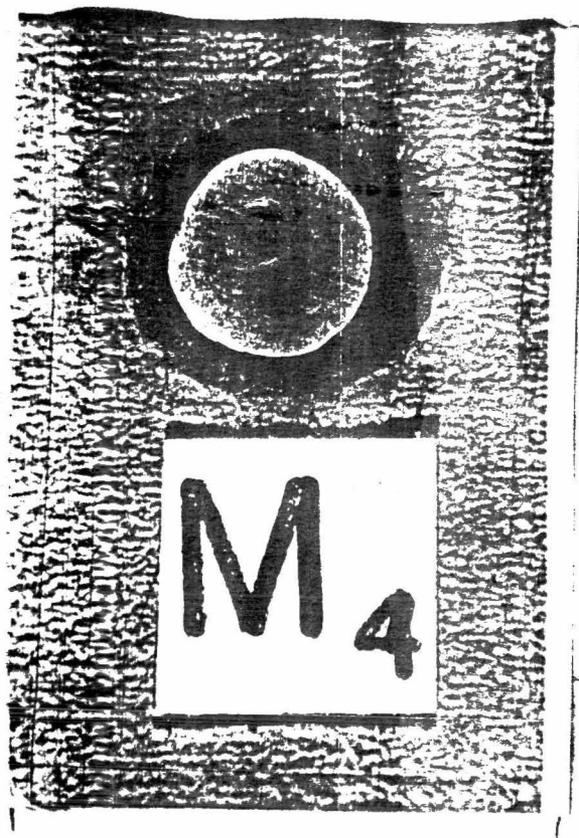


PERKEPATON CON NiSO_4



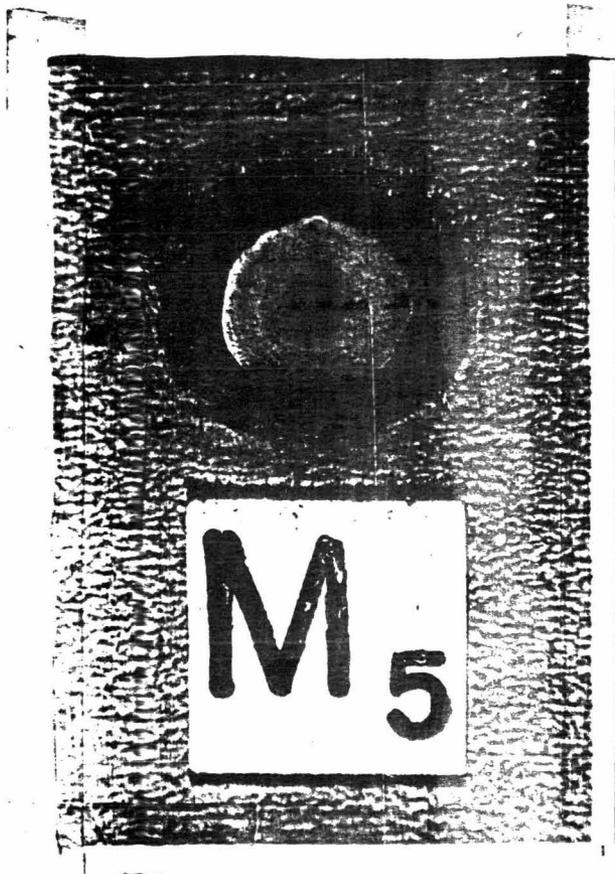
INPREGNACION CON NiNO_3

FIGURA 32

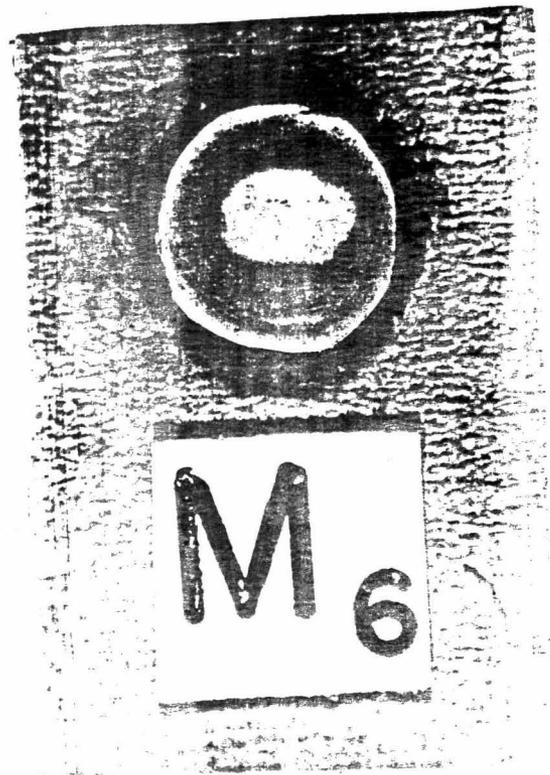


IMPREGNACION CON NiNO_3 Y HNO_3

FIGURA 33



IMPREGNACION CON NiNO_3 Y HNO_3



IMPREGNACION CON NiNO_3

VII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A partir de los resultados que se presentan en el capítulo anterior y del análisis de los mismos, podemos resumir las conclusiones del presente trabajo como sigue:

1.- La temperatura a la cual se realiza la impregnación no tiene un efecto tan determinante como podría pensarse. A pesar de que a mayores temperaturas la adsorción es más fuerte, la diferencia no es muy significativa.

2.- Es sumamente conveniente mantener la solución impregnante agitada, puesto que el contacto soporte-solución es muy imperfecto en reposo, además de que se requiere mucho tiempo para alcanzar una impregnación cercana al equilibrio, la deposición del metal es defectuosa.

3.- La adición de un ácido como "competidor" por sitios de adsorción sobre la superficie reduce la velocidad de deposición del metal. Otro efecto que puede observarse a partir de las fotografías es en el sentido de que la adición permite depositar el Niquel en una franja interior de la pastilla si la concentración de la solución impregnante es baja, o bien preferentemente en el centro de la pastilla si dicha concentración es alta.

4.- Los datos de cinética de impregnación indican que la sal de niquel utilizada es determinante sobre la velocidad del proceso. En -- este caso, la mayor velocidad se presenta con NiNO_3 .

5.- Es posible lograr una deposición uniforme de metal sobre el soporte utilizando tiempos de contacto mayores de 7 horas y agitando la solución.

6.- Es posible lograr mayor cantidad de metal depositada con tiempos de contacto largos, o bien con concentraciones de solución mayores de 12 mg/ml.

APENDICE A

Método Colorimétrico

Niquel - Dimetilgloxima (17)

- a) Preparar 500 ml. de solución que contenga 0.1 mg. de Ni/ml. de solución. Pesar 0.2624 de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y diluir a 500 ml. con agua deionizada.
- b) Preparar agua de bromo saturada. Agregar Bromo, con mucho cuidado, a una cierta cantidad de agua, ésto debe hacerse en una campana ya que el Bromo es altamente tóxico.
- c) Hidroxido de amonio concentrado.
- d) Reactivo de Dimetilgloxima.- Preparar 100 ml. de solución al 1% en volumen en etanol de 96°.

Disolver 1g. de Dimetilgloxima en 100 ml. de etanol.

Procedimiento.

- a) Preparación de la curva de Calibración.

Pipetear olicuotas de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, y 3 ml. de la solución standard de NiCl_2 a matraces aforados de 100 ml, puesto que para este método la serie debe cubrir desde 0.05 mg. hasta 0.25 mg. de Ni usando celdas de 1 cm. Agregar 1 ml. de agua bromo saturada, enfriar con agua de la llave, adicionar unas 5 gotas de NH_4OH concentrado hasta que desaparezca

el calor amarillo del bromo. A continuación, agregar 2 ml. de reactivo de Dimetilgloxima y aforar hasta la marca con agua destilada y mezclar. Medir la adsorbancia a 530 m μ exactamente 10 min después de haber agregado la Dimetilgloxima. Usando un blanco como referencia.

NOTA: Puede usarse agua deionizada como blanco, puesto que se obtienen los mismos resultados.

Tratamiento de la muestra.

La muestra deberá tener entre 0.05 y 0.25 mg. de níquel, se debe colocar en un matraz aforado de 100 ml y seguir con ella un procedimiento idéntico al que se siguió para la presentación de la curva de calibración.

Resultados

Para $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

P. A.	*CONCENTRACION	ABSORBANCIA
1 ml	0.1174 mg/ml	0.1079
1.5 ml	0.1761 "	0.1487
2.0 ml	0.2348 "	0.2006

(*) La solución de 0.1 mg/ml (a) fue valorada por titulación con EDTA -- obteniéndose una concentración real de 0.1174 mg/ml.

Para $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

P. A.	**CONCENTRACION	ABSORBANCIA
0.5 ml	0.05871	0.08618
1.0 ml	0.11742	0.10749
1.5 ml	0.17613	0.19382
2.0 ml	0.23484	0.30102

NOTA: La solución de 0.1 mg/ml de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue preparada pesando 0.2477 y diluyendo a 500 ml (**) valorada por titulación: 0.1174 mg/ml.

Método Volumétrico.

Determinación de níquel usando indicador de Rojo de Bromopirogalol

La titulación se hace a un pH de 10 (aprox.)

Reactivos.

a) Solución de EDTA 0.05 M. Disolver 9.5042g. de sal tetrasódica (grado reactivo en 500 ml de agua deionizada.

b) Indicador Rojo de Bromopirogalol. Disolver 0.05g. de Rojo de Bromopirogalol en 100 ml de etanol al 50%.

c) Solución buffer.- Se prepara mezclando volúmenes iguales de cloruro de amonio 1 M. (se pesan 26.75g de NH_4Cl y se aforan a 500 ml y solución acuosa 1 M de NH_4OH (preparada tomando 33.74 ml y aforándolos a 500 ml.)

Procedimiento.

Tomar una parte alícuota de la solución problema agregarle 10 ml de solución buffer, 15 gotas de indicador de Rojo Bromopirogalol y Titular con solución de EDTA 0.05 M, gota a gota hasta un cambio de color de azul a rojo claro.

Cálculos:

$$1 \text{ ml} \times 0.05 \text{ M EDTA} = 2.935 \text{ mg. de Ni}$$

o sea

$$(\text{Concentración}) = \frac{\text{VEDTA} \times 2.935}{\text{P.A}} \quad (\text{mg/ml})$$

TABLA (1)

DATOS PARA LA CURVA DE CALIBRACION DEL FOTOCOLORIMETRO
 DETERMINACION DE NIQUEL CON DIMETIL GLIOXIMA

MUESTRA	CONCENTRACION (mg/ml)	ABSORBANCIA
0.5	0.0528	0.04575
2.0	0.1056	0.07572
2.0	0.2112	0.1487
2.5	0.264	0.1739

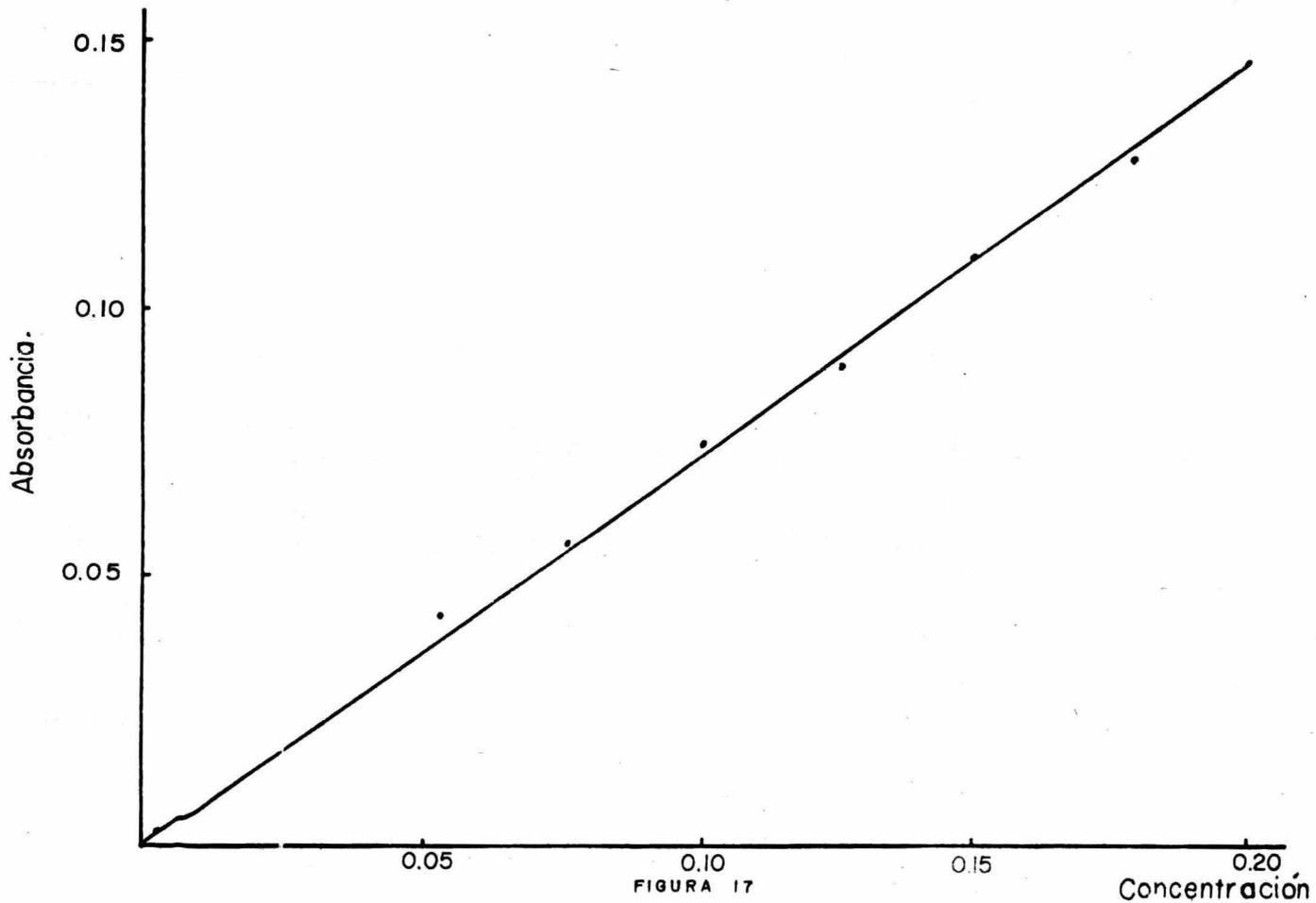


FIGURA 17

Curva de Calibración para Niquel con Demetil Glioxima

APENDICE B

DATOS EXPERIMENTALES

T A B L A (I)

IMPREGNACION DE ALUMINA SECA CON SOLUCION DE Ni NO₃ SIN AGITACION

θ=7 hrs

T=30°C

Equilibrio

D A T O S P R I M A R I O S					D A T O S D E R I V A D O S		
MUESTRA	C ₀	C _{ss}	W	V _s	M _s	Co-C _{ss}	n
1	1.800	1.22	5	100	0.05	0.58	11.60
2	4.200	2.41	5	100	0.05	1.79	35.80
3	4.800	2.85	5	100	0.05	1.95	39.00
4	14.000	9.15	5	100	0.05	4.84	96.86

T A B L A (II)

IMPREGNACION DE ALUMINA SECA CON SOLUCION DE Ni NO₃ SIN AGITACION

θ=7 hrs

T= 40°C

Equilibrio

D A T O S P R I M A R I O S					D A T O S D E R I V A D O S		
MUESTRA	C _o	C _{ss}	W	V _s	M _s	Co-C _{ss}	n
1	3.8000	3.0520	5	100	0.05	0.7480	14.960
2	10.3000	6.1048	5	100	0.05	4.1952	83.904
3	12.7000	8.1570	5	100	0.05	4.5430	90.860
4	14.3000	9.2090	5	100	0.05	5.091	101.820

T A B L A III

IMPREGNACION DE ALUMINA HUMEDA CON SOLUCION DE Ni NO₃ SIN AGITACION

$\theta = 8$ hrs

T= 50°C

Equilibrio

D A T O S P R I M A R I O S					D A T O S D E R I V A D O S		
MUESTRA	Co	Css	W	Vs	Ms	Co-Css	n
1	4.775	2.7593	5	100	0.05	2.0157	40.3140
2	6.325	4.0959	5	100	0.05	2.2291	44.5820
3	9.55	6.6048	5	100	0.05	2.9452	58.9040
4	19.10	12.2557	5	100	0.05	6.8443	136.8860

T A B L A (IV)

IMPREGNACION DE ALUMINA SECA CON SOLUCION DE Ni NO₃ CON AGITACION

θ = 7 hrs

T = 30°C

Equilibrio

D A T O S P R I M A R I O S					D A T O S D E R I V A D O S		
MUESTRA	Co	Css	W	Vss	Ms	Co-Css	n
1'	2.3875	1.4675	5	410	0.01219	0.9200	75.4716
2'	6.4000	4.7750	5	420	0.01190	1.6250	136.5546
3'	9.3000	7.1625	5	430	0.01162	2.1375	183.9501
4'	11.7400	8.1000	5	450	0.01111	3.6400	327.6327

T A B L A (V)

ELUACION DE ALUMINA RECA CON SOLUCION DE HNO_3 EN MEDIO ACIDO (HNO_3) SIN AGITACION

$t = 7$ hrs

$T = 50^\circ\text{C}$

Equilibrio

DATOS PRIMARIOS					DATOS DERIVADOS		
MOLETA	C_0	C_{ss}	W	V_s	M_s	$C_0 - C_{ss}$	n
1	2.8804	2.3835	5	106	0.04716	0.5066	10.7421
2	5.7809	4.1090	5	112	0.04464	1.6719	37.4529
3	8.6714	5.4786	5	118	0.04237	3.1928	75.3552
4	11.5619	8.2997	5	124	0.04032	3.2622	80.9077

T A B L A (VI)

IMPREGNACION DE ALUMINA SECA CON SOLUCION DE $NiCl_2$ EN MEDIO ACIDO (HCL) CON AGITACION

$\theta = 7$ hrs.

T= 50°C

Equilibrio

DATOS PRIMARIOS					DATOS DERIVADOS		
PROBETA	Co	Css	W	Vs	Ma	Co-Css	n
M ₁	4.6960	3.3263	10	400	0.02500	1.3697	54.7880
M ₂	6.7505	4.7870	10	450	0.02222	1.9635	88.3663
M ₃	8.3647	5.5786	10	360	0.02777	2.8861	115.4440
M ₄	9.3920	6.6000	10	450	0.02222	2.7920	125.6525
M ₅	15.5555	12.6880	10	450	0.02222	2.8675	129.03878
M ₆	19.9580		10	375	0.02666		

T A B L A (VII)

IMPREGNACION DE ALUMINA SECA CON SOLUCION DE NiCl_2 EN MEDIO ACIDO (HCL) SIN AGITACION

$\theta = 8$ hrs

T= 50°C

Equilibrio

D A T O S P R I M A R I O S					D A T O S D E R I V A D O S		
MUESTRA	Co	Css	W	Vs	Ms	Co-Css	n
X ₁	1.7023	0.5860	10	110	0.09090	1.1163	12.2793
X ₂	3.5807	1.9825	10	110	0.09090	1.5924	17.5169
X ₃	5.8700	3.8155	10	110	0.09090	2.0545	22.5995
X ₄	9.6855	4.4070	10	110	0.09090	5.2785	58.0635
X ₅	15.5550	8.8050	10	110	0.09090	6.7505	74.2555
X ₆	21.2787	13.5050	10	110	0.09090	7.7737	85.5107
X ₇	23.4800	14.0022	10	110	0.09090	9.4777	104.2556
X ₈	29.9676	16.1425	10	110	0.09090	13.8251	152.0762

T A B L A V I I I

IMPREGNACION DE ALUMINA SECA CON SOLUCION DE Ni SO₄ SIN AGITACION

$\theta = 24 \text{ hrs}$

$T = 50^{\circ}\text{C}$

D A T O S P R I M A R I O S					D A T O S D E R I V A D O S		
MUESTRA	Co	Css	W	Vs	Ms	Co - Css	N
A ₅	3.3263	2.2502	5	150	0.03333	1.0762	32.2892
B ₅	7.4245	6.7505	5	150	0.03333	0.674	20.2220
C ₅	9.979	8.8050	5	150	0.03333	1.174	35.2235
D ₅	16.023	14.5555	5	150	0.03333	1.4675	44.0294
E ₅	21.8125	19.9580	5	150	0.03333	1.8545	55.6405
F ₅	31.6980	29.3500	5	150	0.03333	2.348	70.4470

T A B L A A

CINETICA DE IMPREGNACION DE ALUMINA SECA CON SOLUCION DE Ni NO₃

T=30°C

W= 14 g

Vs- 300 ml

MUESTRA	C	θ	C/Co
1	0.280	0	1.000
2	0.225	60	0.8035
3	0.145	120	0.5178
4	0.132	180	0.4714
5	0.087	240	0.3107

T A B L A (B)

CINETICA DE IMPREGNACION DE ALUMINA SECA CON SOLUCION DE Ni Cl₂ CON AGITACION

T = 40°C

W = 13 g

V_s = 300 ml

MUESTRA	C	θ	C/Co
1	0.1075	0	1.000
2	0.0980	60	0.9116
3	0.059	120	0.5488
4	0.051	180	0.4744

T A B L A (C)

CINETICA DE IMPREGNACION DE ALUMINA SECA CON SOLUCION DE Ni NO₃

T=50°C

W= 13 g

V_s= 275 ml.

MUESTRA	C	θ	C/Co
1	0.1470	0	1.000
2	0.098	60	0.6666
3	0.067	120	0.4557
4	0.053	180	0.3605

TABLA (D)

CINETICA DE IMPREGNACION DE ALUMINA SECA CON SOLUCION DE NiNO_3 T=30°C W=13g Vs=300 ml.

M U E S T R A	C'	θ	C/co
1	-	0	1
2	0.192	30	0.9270
3	0.178	60	0.8750
4	0.168	90	0.8177
5	0.121	150	0.6302
6	0.106	180	0.5520
7	0.102	210	0.5312



TABLA (E)

CINETICA DE IMPREGNACION DE ALUMINA SECA CON SOLUCION DE Ni (NO₃)

T=50°C

W = 13 g

V_S = 300 ml.

MUESTRA	C'	θ	C/co
1	0.1520	0	1.000
2	0.1405	30	0.9243
3	0.1397	60	0.9190
4	0.1218	90	0.8013
5	0.1126	120	0.7407
6	0.1091	150	0.7177
7	0.1006	180	0.6618
8	0.0950	210	0.6250
9	0.0889	240	0.5848
10	0.0730	270	0.4802
11	0.0700	300	0.4605
12	0.0690	330	0.4539

-81-
T A B L A 2

MUESTRA	TEMPERATURA	AGITACION	TIEMPO	SAL DE NI	CONCENTRACION Mg Ni/ml	ADITIVO	FIGURA	OBSERVACIONES (forma de deposición)
X ₁	50°C	NO	8 hrs.	NiCl ₂	5.87	HCL	18	Mayor en el centro
X ₃	50°C	NO	8 hrs.	NiCl ₂	21.27	HCL	18	Mayor en el centro
X ₂	50°C	NO	8 hrs.	NiCl ₂	3.58	HCL	19	En el centro y periferia
X ₆	50°C	NO	8 hrs.	NiCl ₂	29.96	HCL	19	Mayor en el centro, el resto uniforme
V _{IV}	50°C	SI	3 hrs.	NiNO ₃	6.15	NO	20	En la periferia con anillo central de intensidad
V _I	30°C	SI	2 hrs.	NiNO ₃	11.74	NO	20	Intensamente periferia
V _{III}	50°C	SI	2 hrs.	NiNO ₃	7.15	NO	21	En la periferia
V _{II}	40°C	SI	4 hrs	NiNO ₃	8.805	NO	21	Solo un punto en el centro quedó sin cubrir
V _V	30°C	SI	6 hrs.	NiNO ₃	2.89	NO	22	En la periferia con anillo concéntrico de mayor intensidad
3"	Ambiente	NO	3 hrs.	NiCl ₂	6.81	NO	22	En la periferia
1"	Ambiente	NO	4 hrs.	NiCl ₂	8.50	NO	22	En la periferia
4"	Ambiente	NO	2 hrs.	NiCl ₂	3.4	NO	23	En la periferia
2'	30°C	NO	5 hrs.	NiNO ₃	6.60	NO	24	En la periferia
1'	Ambiente	NO	2 hrs.	NiCl ₂	2.30	NO	24	En la periferia
2	Ambiente	NO	5 hrs.	NiCl ₂	9.15	NO	25	En la periferia
1	Ambiente	NO	3 hrs.	NiCl ₂	4.80	NO	25	Periferia
4	Ambiente	NO	8 hrs.	NiCl ₂	12.20	NO	26	Uniforme

MUESTRA	TEMPERATURA	AGITACION	TIEMPO	SAL DE Ni	CONCENTRACION Mg Ni/ml	ADITIVO	FIGURA	OBSERVACIONES (Forma de deposición)
3	Ambiente	NO	8 hrs.	NiCl ₂	8.23	NO	26	Uniforme
D ₄	30°C	NO	5 hrs.	NiCl ₂	3.15	NO	27	Periferia
C ₄	40°C	NO	24 hrs.	NiNO ₃	9.30	NO	27	En toda la superficie
D	30°C	NO	24 hrs.	NiNO ₃	14.08	NO	28	Uniforme
C	30°C	NO	24 hrs.	NiNO ₃	9.68	NO	28	Uniforme
B	30°C	NO	24 hrs.	NiNO ₃	5.81	NO	29	Uniforme
A	50°C	NO	24 hrs.	NiSO ₄	2.15	NO	29	En toda la superficie
A ₄	50°C	NO	24 hrs.	NiSO ₄	14.55	NO	30	En toda la superficie, más intenso que las dos anteriores.
A ₂	50°C	NO	24 hrs.	NiSO ₄	6.75	NO	30	En toda la superficie
A ₆	50°C	NO	24 hrs.	NiSO ₄	29.35	NO	31	La más intensa de todas
B ₄	30°C	SI	3 hrs.	NiNO ₃	3.5	HNO ₃	31	Un punto en el centro más oscuro y en la periferia
M ₄	50°C	SI	7 hrs.	NiNO ₃	8.36	HNO ₃	32	Mayor en el Centro
M ₇	50°C	SI	7 hrs.	NiNO ₃	19.95	HNO ₃	32	En el centro y en la periferia con anillo blanco entre ambos
M ₅	50°C	SI	7 hrs	NiNO ₃	9.39	HNO ₃	33	En el centro y en la periferia con un anillo blanco entre ambos
M ₆	50°C	SI	7 hrs.	NiNO ₃	15.55	NO	33	En la periferia

BIBLIOGRAFIA

- 1.- EMMET PAUL H., "CATALYSIS", Vol. 1, Reinhold Publishing Corporation 1954
- 2.- VINCENT R. C., and MERRILL, R. P., "CONCENTRATION PROFILES IN -- -- IMPREGNATION OF POROUS CATALYSIS", Journal of Catalysis, 35, 206 -- 217 (1974).
- 3.- MAATMAN, R. W., Ind. Eng. Chem., 51, 913 (1959)
- 4.- MAATMAN, R. W., and PRACTER C. D., Ind. Eng. Chem., 49, 253 (1959)
- 5.- HARRIOTT, P., J. of Catalysis, 14, 43 (1969)
- 6.- CHEN. H. C., ANDERSON R. B., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., - 12, 122 (1973)
- 7.- CHEN, H. C., SAGERT, N. H., and JONES, S., of Catalysis, 40, 1 - -- (1975)
- 8.- CHEN, H. C., and SAGERT, N. H., of Catalysis, 40, 11 (1975)
- 9.- GOMEZ, R., y FIGUERAS, F., Revista de IMP, Enero de 1973.
- 10.- MINHAS, S., and CARBERRY, J. J., J. of Catalysis, 14, 270 (1969)
- 11.- FURUSAWA, T., and SMITH, J. M. AICHE J., 20, 88 (1974)
- 12.- KOMIYAMA, H., and SMITH, J. M., AICHE J., 21, 664. (1975)
- 13.- WEISZ, P. B. and GOODWIN R. D., J. of Catalysis, 2, 397 (1963)
- 14.- WEISZ, P. B., Trans Faraday Soc., 63, 1801 (1967).
- 15.- WEISZ, P. B., and HICKS, Trans Faraday Soc., 63, 1807 (1967).
- 16.- SMITH, J. M., "Chem. Eng. Kinetics" 2a. Ed. McGraw Hill, 1970.
- 17.- VOGEL, A. I. "Quantitative Inorganic Analysis", Logman's, 3a. Ed., 1972.