

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



Medición de ángulos de contacto mercurio/soportes de catalizador y su influencia en la caracterización de sólidos porosos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

ANGELICA HIDALGO VIVAS



FACULTAD DE QUIMICA



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.

Jurado asignado

Presidente: Dr. Auster Valderrama Cano
Vocal: Dr. Miguel Antonio Costas Basín
Secretario: Dr. Tomás Viveros García
1er. suplente: Dr. Luis Alberto Vicente Hínestrosa
2do. suplente: Dr. Rafael Herrera Nájera

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División de Ciencias Básicas. División de Estudios de Posgrado.
Facultad de Química.
Universidad Nacional Autónoma de México.**

Asesor:



Dr. Miguel Antonio Costas Basín

Supervisor técnico:



Dr. Tomás Viveros García

Sustentante:



Angélica Hidalgo Vivas

A mi abuelita Teresa.

A mis padres, Guille y Jorge.

A mis amigos.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Miguel Costas, le hago constar mi gran admiración y toda mi gratitud por asesorar este trabajo, por su apoyo, orientación y amistad.

Al Dr. Tomás Viveros, con mi sincera gratitud por asesorar este trabajo así como por su apoyo, orientación y amistad

M.C. Arturo Barrera Rodríguez, de la UAM-I quien proporcionó los datos experimentales de porosimetría de mercurio necesarios para la distribución de tamaño de poro de los soportes, así como otros datos consultados en su tesis de maestría.

Al Dr. Enrique Bazúa, por su dedicación, su ejemplo, por ser un excelente profesor y por su apoyo, paciencia y amistad.

A los magníficos profesores de la facultad con quienes tuve la fortuna de aprender: I.Q. Jorge Sierra Carvantes^Q, I.Q. Celestino Montiel, I.Q. Jorge Martínez Peniche, Dr. Rafael Herrera, Prof. Rafael Isazi, Dr. Raúl Cetina Rosado.

A mis compañeros del laboratorio de Termofísica, especialmente a Luis Miguel Trejo, Silvia Pérez Casas y Jesús Hernández Trujillo.

Al Subprograma Formación de Profesores (121), Subprograma Formación de Investigadores (127) de la Facultad de Química.

A mi querida Universidad Nacional Autónoma de México, a la que estoy orgullosa de pertenecer.

ÍNDICE

Capítulo I.	INTRODUCCIÓN	1
Capítulo II.	ANTECEDENTES	
II.1.	Caracterización de un medio poroso	5
II.2.	Ángulo de contacto.	11
II.3.	Ecuaciones de Young, Laplace y Washburn.	14
II.4.	Hidrodesulfuración.	
	A. Introducción.	18
	B. Reacciones	20
	C. Catalizadores.	21
	D. Cinética.	22
	E. Procesos.	24
II.5.	Catálisis y transporte de masa intrapastilla.	28
II.6.	Difusión y coeficientes de difusión.	
	A. Difusión en sólidos porosos.	30
	B. Descripción cuantitativa general de la difusión en catalizadores porosos.	31
	C. Factor de efectividad.	34
	D. Ecuación diferencial de difusión y reacción.	35
	E. Ecuación diferencial de difusión y reacción en forma adimensional.	38
	F. Solución a la ecuación diferencial para una reacción de primer orden	40
	G. Ecuación del factor de efectividad interno	42
Capítulo III.	PARTE EXPERIMENTAL	
III.1.	Sistema de medición del ángulo de contacto.	46
III.2.	Sistemas Hg-soporte de catalizador.	
	A. Soportes	51
	B. Control de temperatura	51
III.3.	Reproducibilidad y estimación de errores.	52
Capítulo IV.	PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	
IV.1.	Ángulo de contacto	54
IV.2.	Distribución de tamaño de poro	59
IV.3.	Difusividad y factor de efectividad	75

Capítulo V. CONCLUSIONES.	84
Capítulo VI. SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO.	85
APÉNDICE A.	86
Mediciones del ángulo de contacto mercurio-soportes de catalizador	
APÉNDICE B.	107
B.1. Porosimetría de mercurio	
B.2. Datos experimentales	
B.3. Programa	
BIBLIOGRAFIA.	119

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

Existe un gran interés en los sólidos porosos, y este hecho es comprensible si tomamos en cuenta que los *catalizadores*, adsorbentes y materiales de construcción, entre otros, son de naturaleza porosa. Los catalizadores que tienen un gran área como resultado de los poros en su estructura son conocidos como *catalizadores porosos*. El área interfacial se convierte en un factor importante de los catalizadores si recordamos que una reacción catalítica ocurre en la interfase fluido-sólido y por lo tanto, una cantidad de área grande puede ser esencial o de gran ayuda para lograr una rapidez de reacción y/o conversión significativa. En muchos catalizadores esta área es proporcionada por una estructura porosa donde el sólido es atravesado por muchos poros, y la superficie de estos poros proporciona el área necesaria para la reacción. Algunos catalizadores consisten de partículas de material activo dispersas sobre una sustancia no activa que llamaremos *soporte*. El material activo es frecuentemente un metal o una aleación de metales. Los catalizadores que tienen estas características son llamados *catalizadores soportados*. En el presente trabajo se estudiaron distintos soportes de catalizadores (constituidos por alúmina y otro material aditivo) que se utilizan junto con compuestos metálicos, que funcionan como elemento activo, para fabricar los catalizadores empleados en los procesos de hidrot ratamiento.

La mayoría de los catalizadores son materiales altamente complejos, y un problema básico es cómo correlacionar el comportamiento catalítico con la estructura física y química. Sólo unos pocos métodos de caracterización se han estandarizado. Uno de los métodos disponibles más utilizados para caracterizar una gran variedad de materiales porosos es la *porosimetría de mercurio*. El método se basa en la propiedad de *no-mojado* del mercurio y en la aplicación de la *ecuación de Washburn*. El volumen del mercurio que penetra al sólido poroso se determina como una función de la presión aplicada, la cual se asume que está directamente relacionada al ancho del poro. A pesar del uso común de este método y de la disponibilidad de excelente equipo automatizado, la interpretación de los datos de intrusión-extrusión de mercurio disponibles no es completamente clara y se han propuesto diferentes explicaciones a la histeresis encontrada en la porosimetría, entre ellas: el efecto de "cuello de botella", la diferencia en el ángulo de avance y retroceso del mercurio^[18]. Otros problemas incluyen la deformación reversible e irreversible de la

estructura del poro, que seguramente ocurre para sistemas corpusculares o débilmente aglomerados.

Una variable contenida en la ecuación de Washburn es el *ángulo de contacto*. El ángulo de contacto es una medida de importancia fundamental para la determinación de la capacidad de mojado. Proporciona información acerca de las propiedades energéticas superficiales, rugosidad y heterogeneidad de la superficie así como acerca de la contaminación superficial, y controla muchos procesos donde el transporte de masa es importante. El ángulo de contacto fue relacionado a las propiedades energéticas de superficie por Thomas Young en 1805. Las bases termodinámicas del fenómeno de mojado fueron publicadas por J. Willard Gibbs en 1878. Desde entonces en la literatura se han reportado distintos valores experimentales y han existido interpretaciones teóricas conflictivas.

Una de las características del mojado es la habilidad de una gota líquida para tener varios tipos de ángulos estables diferentes sobre una superficie sólida. Estos son, el ángulo de avance, de retroceso y el estático. Lord Rayleigh fue el primero en reportar este fenómeno y Sulman acuñó el término *histéresis* para describirlo. La histéresis no es una propiedad característica de la teoría de Gibbs, la cual predice sólo un tipo de ángulo estable para un sistema dado. Esto ha conducido a problemas en la interpretación de los datos de mojado.

Sin duda, uno de los más significativos avances modernos en el campo de propiedades de mojado ha sido el desarrollo de técnicas de medición reproducibles. Esto ha estimulado avances significativos en la teoría del fenómeno de mojado. Existen varios métodos para medir el ángulo de contacto si la superficie sólida es no porosa y suave puesto que entonces el ángulo de contacto en un estado de equilibrio puede ser medido por métodos ópticos. Cuando el sólido para el que se desea medir el ángulo de contacto sólo está disponible en forma de partículas finamente divididas (polvo), no podrá ser posible compactarlo de tal manera que formen una superficie lo suficientemente suave, por lo que la superficie es irregular; sin embargo, para el caso de las muestras de alúmina estudiadas aquí se fabricaron pastillas, las cuáles muestran una superficie macroscópicamente uniforme y se utilizó un método óptico para la medición del ángulo de contacto. En este trabajo se reportará el ángulo de contacto estático medido utilizando un goniómetro y un paquete de software que digitaliza la imagen obtenida y realiza la medición de manera computarizada.

Los valores de la *tensión superficial* y del *ángulo de contacto* que deben ser usados con la *ecuación de Washburn* son sujetos a discusión además de los límites para aplicar la ecuación. El ángulo de contacto del mercurio, como el de otros líquidos,

depende de si el mercurio está avanzando sobre, retirándose de, o en posición estática sobre la superficie del sólido y del estado físico y químico de la superficie misma. Estos factores producen que los valores reportados en la literatura muestren una variación considerable. Sin embargo, se ha sugerido que hay un valor del ángulo de contacto mercurio-sólido válido para todos los sólidos. Para el cálculo de la distribución de tamaño de poro se sugiere un valor promedio de 130° . Como es de esperarse, la incertidumbre en el valor calculado del radio de poro que surge al considerar un ángulo de contacto promedio es considerable como puede juzgarse a partir de la siguiente tabla:

TABLA I
Efecto del valor del ángulo de contacto θ del mercurio en el valor calculado de radio de poro a diferentes valores de la presión aplicada P y valor de la tensión superficial $\gamma=480$ ergs/cm².

Presión atm	Radio de poro Å		
	$\theta = 130^\circ$	$\theta = 140^\circ$	$\theta = 150^\circ$
1	60900	72600	82100
2	30500	36300	41000
10	6090	7260	8210
100	609	726	821
200	305	363	410
500	122	145	164
1000	61	73	82
2000	30	36	41
5000	12	15	16

Uno de los objetivos de este trabajo es utilizar el ángulo de contacto medido experimentalmente en el cálculo del radio de poro y su distribución, así como de otros parámetros relacionados indirectamente con el ángulo de contacto y comparar con los resultados obtenidos cuando se utiliza un valor de 130° convencional para el ángulo de contacto.

La rapidez con que los fluidos se mueven adentro y a través de un medio poroso, representa una gran importancia para diferentes disciplinas: en ingeniería química (por ejemplo, adsorción, cromatografía, filtración, flujo en columnas empacadas, ingeniería de

reactores); en ingeniería petroquímica (desplazamiento de un aceite por un gas, agua o solventes miscibles incluyendo soluciones con agentes tensoactivos); en hidrología (movimiento de trazas de contaminantes en sistemas de agua, recuperación y tratamiento de agua, el escurrimiento de agua salada en las reservas de agua fresca); en biofísica (procesos vitales tales como flujo en pulmones y riñones); en ingeniería civil y en la agricultura. Se han realizado varios intentos para correlacionar la resistencia al transporte con la morfología del sólido poroso desarrollándose varios modelos para el coeficiente de difusión. Sin embargo, no ha sido posible encontrar una correlación simple entre las propiedades de transporte y la porosidad determinada por adsorción de gas o porosimetría de mercurio. Otra complicación es que la cinética de adsorción es notablemente complicada para modelarla a nivel molecular.

Puesto que los soportes estudiados son del tipo empleado para hidrotamiento de petróleo crudo, se ha seleccionado el proceso de hidrosulfuración para estudiar el efecto que tiene la distribución de tamaño de poro obtenida con el ángulo de contacto experimental sobre el transporte de masa y compararla con aquella obtenida utilizando el valor *convencional* de 130° .

El papel de la estructura porosa de los catalizadores en el transporte de masa se discutirá más adelante y se pondrá énfasis en la importancia de la macroporosidad para que el proceso de difusión sea o no controlante.

Capítulo II

ANTECEDENTES

El objetivo principal de este trabajo es determinar la influencia en el mecanismo de transferencia de masa de una de las variables involucradas en uno de los métodos más ampliamente utilizado para caracterizar un sólido poroso. El propósito de este capítulo es proporcionar la información fundamental utilizada para cumplir el objetivo planteado.

En la sección de caracterización de un sólido poroso se establece la definición de medio poroso, así como las propiedades necesarias para definirlo y los métodos más comúnmente empleados para caracterizarlo. Puesto que en este trabajo se obtiene la distribución de tamaño de poro, la porosimetría de mercurio es discutida de manera general. El ángulo de contacto es una variable utilizada en la descripción de la interfase sólido-gas (ecuación de Young). La ecuación de Washburn es la base del método de porosimetría de mercurio; también involucra el ángulo de contacto y es un caso particular de una de las ecuaciones fundamentales de la química de superficies, ecuación de Laplace.

Los sólidos porosos estudiados aquí son utilizados como soporte de catalizadores. La hidrosulfuración es una de las reacciones donde pueden ser utilizados estos catalizadores y para que su funcionamiento sea adecuado se debe procurar que la rapidez de reacción no sea afectada por problemas difusionales. El factor de efectividad y el módulo de Thiele son parámetros indicadores de la relación existente entre la rapidez de reacción y la transferencia de masa dentro de la pastilla de catalizador. Para evaluarlos, se requiere de la difusividad efectiva así como de la distribución de tamaño de poro y por lo tanto, indirectamente del ángulo de contacto.

II.1 CARACTERIZACIÓN DE UN MEDIO POROSO

El término *caracterización* tal y como se aplica a sistemas porosos puede tener diversos significados los cuales dependen del propósito para el que se requiere el dato. Se puede requerir información fundamental acerca de un conjunto de propiedades físicas, tales como densidad, porosidad total (y sus subdivisiones en poros abiertos y bloqueados), área superficial (accesible e inaccesible), tamaño de poro y distribución de tamaño de poro, forma del poro y conectividad entre poros. Por otro lado se puede desear conocer las propiedades de adsorción y su dependencia con el tamaño de molécula adsorbida, la reversibilidad de la adsorción, la cinética de la adsorción y la desorción, la permeabilidad y

flujo de fluidos, el mojado y su proceso contrario (secado), el desplazamiento de un fluido por otro, las propiedades catalíticas, la resistencia mecánica y la resistencia al congelamiento.

En principio estos dos conjuntos de propiedades están relacionadas, aunque en los sistemas reales la relación existente es muy compleja. Un objetivo muy importante del trabajo en la caracterización de los sólidos porosos debe ser establecer estas relaciones. De esta manera se podrían utilizar cierto conjunto de datos para deducir ciertas características del poro, y después utilizar esta información para predecir el comportamiento experimental bajo condiciones diferentes. Esto necesariamente lleva al uso de un modelo del sistema poroso. La utilidad del modelo la dará el grado en que permite racionalizar un grupo de observaciones experimentales. Sin embargo, es importante tener en mente que los modelos de los sistemas porosos son, en la mayoría de los casos, una gran simplificación de los sistemas reales. Los valores numéricos de los parámetros obtenidos utilizando tales modelos para analizar los datos experimentales pueden no corresponder de manera precisa con las propiedades geométricas verdaderas del sistema

Un medio poroso es un sólido con agujeros a los que llamamos poros, éstos forman una red compleja de espacios vacíos no uniformes, y su número es lo suficientemente grande como para requerir un volumen promedio para calcular las propiedades del sólido. Una gran cantidad de materiales pueden ser clasificados como medios porosos. De manera general, los medios porosos son clasificados como:

no consolidados	corpúscular, ensambles de pastillas.	arena, vidrio, grava, carbón vegetal.
consolidados	aglomerada, laberinto de canales y cavidades.	la mayoría de las rocas (como calizas y areniscas), concreto, cemento, ladrillos, papel, tela, madera, pulmón.

Otra clasificación de la estructura de sistemas porosos es en sistemas ordenados y arreglados al azar. Los sistemas al azar son difíciles de encontrar pues casi siempre se puede encontrar un factor de correlación.

La caracterización de la morfología de un medio poroso no es un problema trivial. El objetivo del análisis de la estructura del poro de un sistema poroso es proporcionar una descripción que pueda ser relacionada a propiedades macroscópicas o de bulto, tal como ya se ha mencionado. Las propiedades de bulto que se quieren relacionar a la descripción del poro son la porosidad, permeabilidad, dispersión, tortuosidad, capilaridad,

conectividad, permeabilidad relativa, adsorción y mojado. Debido a la complejidad que involucra la descripción de la estructura del poro, ésta será una distribución estadística de tamaños de poro aparentes. El adjetivo *aparente* se utiliza porque para convertir las mediciones realizadas a tamaños de poro se tiene que recurrir a modelos que proporcionen un *promedio* o tamaños de poro modelo. Esto involucra algunas suposiciones sobre la arquitectura del sólido antes de que se pueda analizar cualquier dato. Los modelos más simples son los sistemas o las pastillas regularmente arregladas o los poros de forma geométrica simple y de tamaños iguales. Para las estructuras corpusculares, que no están consolidadas o débilmente agregadas, estos son los modelos que consisten de glóbulos regularmente arreglados, discos, rodillos, poliedros. Los modelos para las estructuras aglomeradas son los que consisten de cilindros o poros con cuellos. Se obtendrán modelos más complejos si se consideran pastillas irregularmente arregladas o poros de varios tamaños.

Para los catalizadores hechos de micropastillas no-porosas aglomeradas y fundidas al azar, el modelo de poros cilíndricos con cuellos (dos radios iguales en los extremos y un radio mayor en la parte media) es una estructura útil y suficientemente general. En este modelo se asume que el volumen vacío interno se distribuye en canales que conectan a los poros. Los canales proporcionan las trayectorias comunicantes entre poros y representan las fronteras de transporte. Las propiedades que son suficientes para definir este tipo de medio^[10] son:

1	volumen vacío total (volumen de los espacios a volumen del sólido)
2	tamaño de la red de los espacios vacíos (dimensión del sistema)
3	conectividad vacía promedio (número promedio de cuellos que conectan los poros).
4	distribución del tamaño de poro
5	distribución del tamaño de cuello.

Es necesario asumir que el sólido es ideal, esto es isotrópico, uniforme y homogéneo. El término *homogéneo* implica que una propiedad promedio puede ser usada para explicar el comportamiento del sistema entero. Por ejemplo, un sólo valor de permeabilidad puede ser usado para caracterizar una sólido *homogéneo* y este valor caracterizará el flujo en este sólido. Desafortunadamente, un sistema que es *homogéneo* para una propiedad en este sentido puede no ser *homogéneo* para otra ^[17]. El identificar

las propiedades necesarias para definir un medio poroso no implica que existan métodos analíticos para evaluarlas.

Los métodos más comúnmente empleados para caracterizar a un sólido poroso son los siguientes:

1	Determinación del área superficial total por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).
2	Fracción libre.
3	Distribución de tamaño de poro.
4	Área metálica específica por quimisorción selectiva.

La distribución de tamaño de poro es de particular interés para la predicción de la *difusividad efectiva* en un catalizador poroso además de los cálculos de facilidad de acceso de la molécula reaccionante al interior de la pastilla (pellet) de catalizador por difusión. Se pueden utilizar dos métodos diferentes: adsorción física de un gas (método aplicable a poros menores de 60 nm de diámetro) y porosimetría de mercurio (aplicable a poros mayores de 3.5 nm, aunque este límite depende de la presión que puede ser aplicada por un aparato determinado).

De acuerdo con la IUPAC [36], existe una clasificación de poros de acuerdo a su tamaño y es la siguiente:

- microporo: el ancho del poro no debe exceder de los 2 nm (20 Å),
- mesoporo: el ancho del poro debe estar en el rango de (2-50) nm y
- macroporo: el ancho del poro está por arriba de los 50 nm (0.05 μm).

La clasificación de la IUPAC es arbitraria y ha sido desarrollada principalmente relacionada a la adsorción del nitrógeno en su punto normal de ebullición. En esta clasificación no se establece la condición de poros aislados y pueden existir diferentes regiones en el espacio del poro. Dubinin ha señalado la conveniencia de una subdivisión de los microporos en ultramicroporos (<0.6 nm.) y en supermicroporos (0.6 a 1.6 nm) [12]. En los años recientes, estas definiciones han sido muy útiles especialmente en el contexto de adsorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio, pero se hace cada vez más evidente que se requieren algunos ajustes, como por ejemplo, tomar en cuenta la forma del poro.

Usando la porosimetría y la adsorción es posible medir 6 propiedades de la estructura de un sólido poroso. Estas se obtienen de analizar tanto la intrusión de mercurio como los perfiles de retracción (extrusión). Estas propiedades son:

1	distribución de tamaño de poro
2	distribución de tamaño de cuello
3	razón (tamaño de poro/tamaño de cuello)/(espacio vacío)
4	volumen vacío retenido (volumen de mercurio intruido menos el retraído)
5	porosidad total
6	área superficial

Aún se especula el cómo estas medidas obtenidas a partir de la porosimetría se relacionan a la conectividad y tamaño de la red. Es todavía más incierto el grado de influencia de estas propiedades en la resistencia al transporte de masa.

La *porosimetría de mercurio* está basada en el comportamiento capilar de líquidos que no mojan, suponiendo que los poros pueden ser representados por cilindros. Ver figura 1. Si el ángulo de contacto entre un líquido y un sólido, θ , es mayor de 90° , la tensión interfacial se opone a la entrada del líquido al poro. La presión externa puede representar el efecto contrario. Para un poro cilíndrico la fuerza que se opone a la entrada del mercurio al poro actúa a lo largo de la circunferencia y es igual a $-2\pi r \gamma \cos \theta$. La presión externa actúa sobre la sección transversal del poro y es igual a $\pi r^2 P$. En el equilibrio estas dos fuerzas son iguales y entonces obtenemos la ecuación de Washburn:

$$r = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{\Delta P} \quad \text{ec. (1)}$$

donde:

r es el radio de poro

γ es la tensión superficial del líquido

Para ángulos $>90^\circ$, la diferencia de presión es negativa y el nivel del menisco en el capilar será menor que el nivel del líquido que los rodea (figura 1b). Durante la aplicación del método, se evacua el aire del sistema y entonces $\Delta P = P$, ésto es, la presión absoluta requerida para forzar la entrada de un líquido que no moja al interior de un poro con radio r .

En la ecuación de Washburn se han hecho varias suposiciones:

1. La sección transversal de los poros es perfectamente circular.
2. La tensión superficial del líquido se mantiene constante.
3. El ángulo de contacto sólido-líquido se mantiene constante.

La ecuación 1 es válida aunque los poros no sean capilares cilíndricos regulares. Para encontrar la expresión verdadera entre la presión de saturación y la presión capilar para un sistema poroso se requeriría conocer la curvatura interfacial promedio como función de la saturación. Puesto que esto es difícil de determinar, generalmente se usa el modelo de capilares circulares.

Otros factores que es necesario tomar en cuenta en el uso de la ecuación de Washburn son:

1. El efecto de compresibilidad del mercurio al aumentar la presión. Esto se debe corregir llevando a cabo una medición como blanco.
2. La compresibilidad del material a prueba.

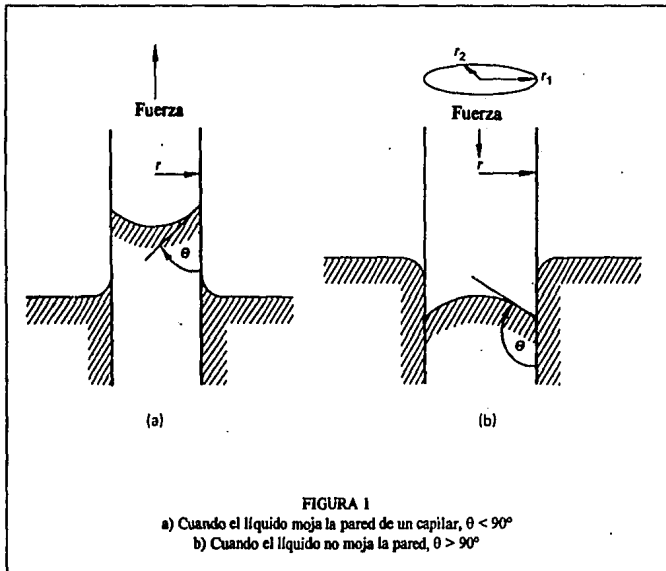


FIGURA 1
 a) Cuando el líquido moja la pared de un capilar, $\theta < 90^\circ$
 b) Cuando el líquido no moja la pared, $\theta > 90^\circ$

La ecuación 1 indica que el radio del poro es inversamente proporcional a la presión, así que para que los tamaños de poro más pequeños puedan ser detectados por este método dependerá de la presión que pueda ser aplicada al sistema por un determinado aparato. El volumen del mercurio introducido al sólido, v_i , para un valor de P_i aplicado,

proporciona el volumen de todos los poros con un radio igual o mayor que r_p y es llamado volumen acumulativo de poro. Esta designación es la contraria que para la sorción de gas, donde el volumen acumulativo de poro es el volumen de todos los poros de radio igual o menor que r_p . Por lo tanto, en la porosimetría de mercurio el volumen acumulativo de poro $v(Hg)$ decrece cuando r_p se incrementa. En ambas técnicas las curvas de distribución de tamaño de poro se obtienen diferenciando el volumen acumulativo contra r_p . En el apéndice B se puede consultar el principio de la técnica experimental de porosimetría de mercurio y las bases teóricas para las distribuciones de tamaño de poro, volumen y área superficial.

Regresando brevemente a las seis propiedades listadas que es posible medir utilizando la adsorción de N_2 y la porosimetría de Hg, la distribución de tamaño de cuello es dada por el perfil de intrusión durante la porosimetría de mercurio, la distribución de tamaño de poro se obtiene del perfil de extrusión y en este trabajo se ha asumido que el cuerpo del poro es cilíndrico. La relación entre el tamaño de poro y el tamaño de cuello a una fracción de volumen de poro dada proporciona una indicación acerca de la forma o dimensión del espacio vacío. La cantidad de mercurio retenido (la diferencia entre el volumen intruido y el extruido) da información acerca de la conectividad promedio y el tamaño de la red de los espacios vacíos. Finalmente, la porosidad total en el rango de 50-5000 Å de diámetro se puede obtener a partir de la cantidad total de mercurio intruido y de la densidad del sólido por desplazamiento de mercurio a 1 bar.

II.2 ÁNGULO DE CONTACTO

El interés por el fenómeno de mojado no es reciente, algunas de sus bases fundamentales fueron establecidas a principios del siglo XIX por científicos notables como Young.

Cuando una gota de líquido se coloca sobre un sólido, el líquido se extiende para formar una capa delgada y más o menos uniforme o permanece como una gota discreta. El primer comportamiento es descrito como mojado completo y el segundo como mojado incompleto o parcial (figura 2). El líquido también puede interactuar química o físicamente con el sólido, por ejemplo, adsorbiéndose o disociándose en el sólido.

El fenómeno de mojado en sólidos involucra tres fases coexistentes (figura 3): fluido (líquido A o gas), líquido B, sólido. El ángulo de contacto es una medida del grado en que se lleva a cabo el fenómeno de mojado y lo definimos de la siguiente manera:

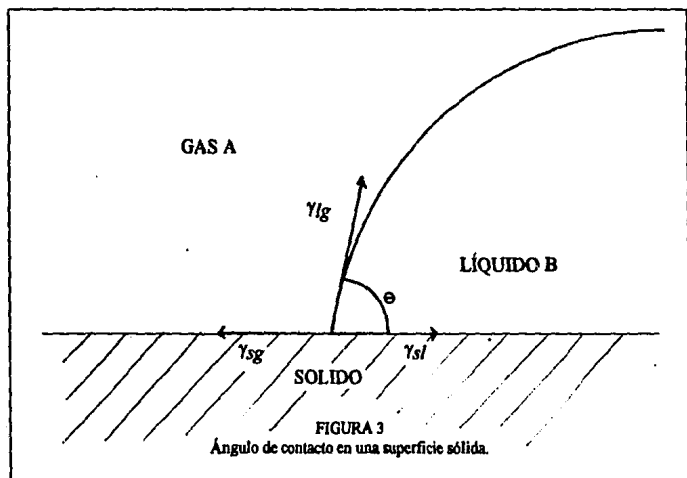
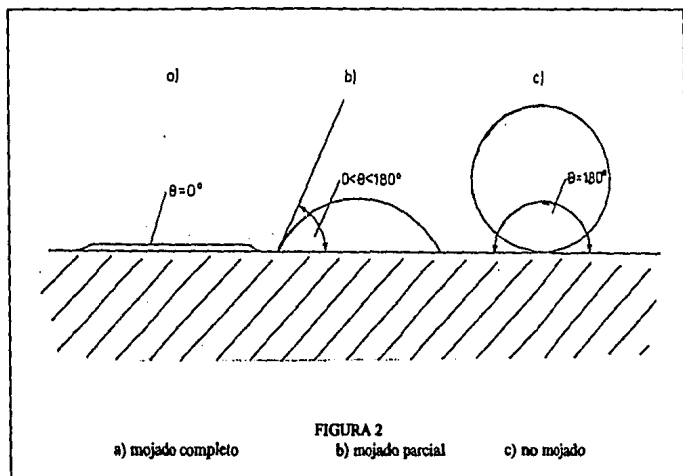
Ángulo de contacto es el ángulo formado entre los planos tangentes a la superficie del sólido y el líquido B en el perímetro de mojado.

El perímetro de mojado se refiere a la línea de tres fases y también se le conoce como *línea de mojado*. Sin embargo, cuando se utilice este término es necesario recordar que a nivel molecular, las tres fases se encuentran en una zona de dimensiones pequeñas pero finitas en la cual las tres regiones interfaciales se unen y las propiedades y estructuras asociadas con una interfase sólido-fluido dan paso a las asociadas con la interfase sólido-líquido. Esta zona, que no línea, se llama de tres fases.

Muchos estudios de mojado se centran en la medición del ángulo de contacto. Mientras más pequeño sea el ángulo, se dice que el líquido moja mejor al sólido. El mojado completo implica un ángulo de cero y un ángulo de 180° significa que el líquido no moja al sólido. Esto es sólo posible si la segunda fase fluida es otro líquido y no un gas. Hablando cualitativamente, las tensiones en la interfase sólido-líquido y líquido-vapor deben ser tan pequeñas como sea posible para que exista mojado. Prácticamente, esto se hace agregando un tensoactivo a la fase líquida, éste se absorberá tanto en la interfase sólido-líquido como en la líquido-aire y las tensiones interfaciales disminuirán. Si el tensoactivo es no volátil, se supone que no afectará la tensión sólido-vapor. El mojado generalmente va acompañado del uso de un tensoactivo. De acuerdo a lo señalado arriba, disminuir la tensión sólido-líquido es igualmente o más importante que disminuir la tensión líquido-vapor.

Existen diferentes casos donde se requiere que un líquido, usualmente acuoso, moje adecuadamente superficies grasosas, con aceite o con cera. Ejemplos de ello son:

- los insecticidas deben mojar adecuadamente la epidermis de los insectos.
- los desinfectantes para animales deben mojar el pelo con grasa.
- las tintas deben mojar el papel.
- el lavado de fibras.
- el fluido lagrimal que debe lubricar el ojo y esto es válido para la córnea y para el material de lentes de contacto.
- los compuestos que intervienen en una reacción catalítica heterogénea deben mojar el catalizador.



Las mediciones del fenómeno de mojado y su interpretación son complicadas por el hecho de que aún los ángulos estáticos no tienen un valor único. Se intentará establecer las causas de esta discrepancia en las mediciones durante la discusión de resultados.

En algunas ocasiones se desea medir ángulos dinámicos, esto es, aquéllos asociados al movimiento del perímetro de mojado. En la gran parte de los sistemas el ángulo exhibe histéresis, es decir, que su valor depende de la historia del sistema y varía de acuerdo a si el fluido tiende a avanzar o retroceder de la superficie sólida. Los ángulos límites alcanzados justo cuando comienza el movimiento de la línea de mojado (o justo después que termina) son conocidos como ángulo de contacto de avance o de retroceso, y pueden ser bastante diferentes entre sí.

La utilidad de las mediciones del ángulo de contacto depende en gran medida de los argumentos de equilibrio termodinámico.

II.3. ECUACIONES DE YOUNG, LAPLACE Y WASHBURN

Una gota líquida toma la forma que minimiza la energía libre del sistema, esto es equivalente a minimizar el área superficial de la gota. La forma de la gota en equilibrio es esférica en ausencia de gravedad. Cuando una gota está en contacto con un sustrato sólido o líquido, también toma la forma que minimiza la energía libre del sistema. Gibbs demostró que para minimizar la energía libre en una situación como la mostrada en la figura 3 se requiere minimizar la suma:

$$\gamma_{lg} A_{lg} + \gamma_{sg} A_{sg} + \gamma_{sl} A_{sl}$$

donde:

- γ es la tensión superficial* o interfacial
- A es área
- lg se refiere a la interfase líquido-vapor
- sg se refiere a la interfase sólido-gas
- sl se refiere a la interfase sólido-líquido

* El término tensión superficial se utiliza cuando la propiedad se ha medido existiendo equilibrio de un líquido con su propio vapor.

Para una superficie plana, homogénea e indeformable, la minimización lleva a la ecuación que fue propuesta primeramente por Young (1805) basado en consideraciones mecánicas:

$$\gamma/g \cos\theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad \text{ec. (2)}$$

donde θ es el ángulo de contacto. En la ecuación (2) los radios de curvatura principales de la gota r_1 y r_2 son constantes. La superficie libre del líquido es, por lo tanto, la sección de una esfera.

El ángulo que adquiere una gota en una superficie sólida es el resultado de un balance entre fuerzas cohesivas en el líquido y las fuerzas adhesivas entre sólido y líquido. Si no hubiese interacción entre sólido y líquido, la tensión interfacial sería la suma de las dos tensiones superficiales γ_{sg} y γ/g ,

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma/g \quad \text{ec. (3)}$$

y el ángulo de contacto sería de 180° e indicaría no mojado. Cuando hay interacción, el líquido se extiende hasta que la ecuación de Young se satisface. Cuando $\theta = 0$,

$$\gamma/g = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad \text{ec. (4)}$$

que es la forma a la que se reduce la ecuación (2) cuando existe mojado total. Para algunos autores [8] esta ecuación ha representado dificultades conceptuales puesto que la línea de mojado para la cual la ecuación representa la condición de equilibrio hidrostático, ya no existe. Sin embargo, se han realizado estudios experimentales en sustratos líquidos con los que se ha comprobado que la ecuación de mojado total se cumple. La ecuación (4) también aplica para sistemas líquido-líquido y se conoce como la *regla de Antonoff*. Adicionalmente, el sistema debe estar en equilibrio de adsorción. Algunas veces se encuentra en la literatura [24] que cuando $\theta = 0$,

$$\gamma/g \geq \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad \text{ec. (5)}$$

en esta ecuación el "mayor que" sólo aplica cuando el equilibrio aún no se alcanza. Entonces, cuando $\theta \neq 0$ y no existe equilibrio de adsorción, es incorrecto aplicar la regla de Antonoff.

La razón por la que la ecuación de mojado total se cumple puede ser comprendida más fácilmente si re-escribimos la ecuación 3 para tomar en cuenta más claramente la forma en que el líquido se adsorbe en la interfase entre el sólido y el gas (o la otra fase fluida). Definiremos la presión de esparcimiento (spreading), π_{sg} , de un vapor en un sólido como:

$$\pi_{sg} = \gamma_s - \gamma_{sg} \quad \text{ec. (6)}$$

donde

γ_s es la tensión superficial del sólido en su propio vapor

γ_{sg} es la tensión superficial del sólido en equilibrio con el vapor del líquido que lo moja.

Cuando $\theta = 0$, $\gamma_s - \gamma_{sg}$ es de hecho mayor que γ/g pero la adsorción del vapor es suficiente para que se cumpla la ecuación de Young para ángulo de contacto cero.

$$\gamma/g = \gamma_s - \pi_{sg} - \gamma_{sl} \quad \text{ec. (7)}$$

La igualdad en la ecuación 5 se alcanza cuando el grosor de la película adsorbida es tal que aquellas partes de la película en contacto con la fase gas y el sólido corresponden a las interfases líquido-gas y sólido-líquido.

En presencia de gravedad, la gota tiende a aplastarse en el sólido. La minimización del área superficial de la gota no minimiza la energía libre total del sistema, pero Gibbs y otros han demostrado que la ecuación de Young es aplicable en campos gravitacionales. La curvatura del líquido libre no es constante, pero está descrita por la ecuación de Laplace:

$$\Delta P = \gamma/g \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{ec. (8)}$$

donde ΔP es la diferencia de presión a través de un elemento de superficie,

r_1, r_2 son los radios de curvatura.

La ecuación de Washburn, utilizada en la porosimetría de mercurio, es un caso particular de la ecuación anterior. Puesto que el menisco es un segmento de una esfera,

$$r_1 = r_2 = \frac{r}{\cos \theta} \quad \text{ec. (9)}$$

ΔP es la presión que debe ejercerse sobre el mercurio para obligarlo a entrar al poro cilíndrico de radio r^p . Insertando las ecuaciones 9 en la 8 y rearreglando obtenemos la ecuación de Washburn, ecuación 1.

En general, la ecuación de Young proporciona una definición termodinámica precisa del ángulo de contacto, pero carece de verificación experimental directa porque la tensión superficial del sólido no es susceptible de medición directa. Una posible prueba para la verificación de la ecuación sería comparar el efecto de un soluto en el ángulo de contacto con el efecto calculado por estudios de adsorción realizados separadamente.

Bikerman [7] ha señalado que en la derivación de la ecuación de Young se ignora la componente vertical de γ_l , dada por $\gamma_l \sin \theta$. Esta componente es real como puede observarse en superficies suaves donde existe un anillo en la periferia de la gota. En sólidos no homogéneos, el efecto no es visible pero el esfuerzo existe. El grosor de la línea de tres fases en la que se localiza este efecto es difícil de estimar, pero es de dimensiones moleculares, y esta componente vertical puede producir esfuerzos locales importantes (figura 4). Se ha sugerido [2] que el ángulo de contacto está determinado por el balance de esfuerzos superficiales y no por las energías libres superficiales, puesto que en estados de no equilibrio el esfuerzo superficial no es igual a la energía libre superficial.

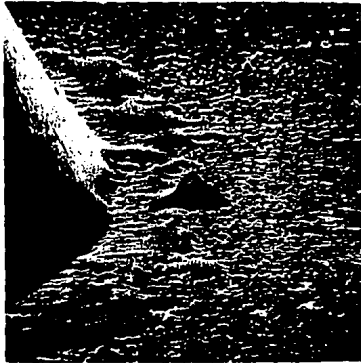


FIGURA 4

Basada en la información anterior se puede considerar la existencia de tres ángulos de contacto diferentes:

1. θ_m o ángulo de contacto microscópico entre el líquido y sólido, tomando en cuenta la deformación local debido a la componente vertical $\gamma / \sin \theta$.
2. θ_t o ángulo de contacto termodinámico obtenido en la derivación de la ecuación de Young y que es el obtenido en una minimización de la energía libre del sistema.
3. θ_a o ángulo de contacto aparente que es el observado cuando la superficie es rugosa.

A pesar de tener en mente que el ángulo medido durante este trabajo es aparente, se ha considerado que la heterogeneidad de la superficie es microscópica y por lo tanto, la aproximación $\theta_a \approx \theta_t$ es razonable.

II.4 HIDRODESULFURACIÓN

A. Introducción

La industria petrolera, que en México juega un papel decisivo en la economía, constituye un ejemplo sobresaliente de la importancia de la catálisis. Se puede afirmar que buena medida del desarrollo de la Petroquímica ha sido paralelo al descubrimiento y uso de nuevos catalizadores. Uno de los principales problemas es el tratamiento de crudos pesados. En particular, el petróleo Maya contiene una gran cantidad de azufre, metales y nitrógeno que deben ser removidos antes de la refinación. Como es bien conocido, el valor de mercado del petróleo pesado es menor que el petróleo ligero y por lo tanto, es una estrategia de muchos países obtener catalizadores cada vez más eficientes para este tipo de crudos.

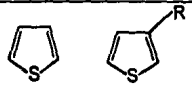
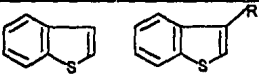
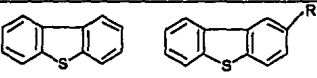
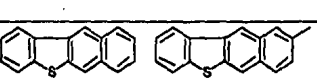
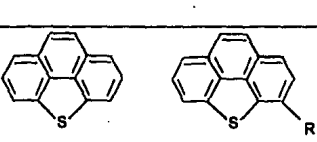
El desarrollo de la tecnología de refinación del petróleo en las últimas dos décadas ha introducido el uso de las reacciones conocidas como *hidroprocesamiento* que actualmente tienen una importancia económica relevante. En las aplicaciones de hidroprocesamiento, los componentes del petróleo reaccionan catalíticamente con hidrógeno. La *hidroruptura* (hidrocrqueo) es uno de los más importantes ejemplos e involucra la ruptura (craqueo) y la hidrogenación de hidrocarburos para obtener combustibles refinados con moléculas más pequeñas y una proporción hidrógeno:carbono (H:C) mayor. Sin embargo, la aplicación más importante del hidroprocesamiento es la *hidrodesulfuración*, que involucra reacciones para remover los compuestos de azufre del petróleo.

Es necesario reducir el contenido de sulfuro de las fracciones del petróleo por una serie de razones que se listan a continuación:

1. La cantidad máxima aceptable de sulfuros en la alimentación a un reformador catalítico depende de la naturaleza del catalizador. Los catalizadores bimetálicos para la reformación son especialmente sensibles a los sulfuros, y el contenido de éstos debe ser limitado a 1 ppm o menos.
2. Los estándares y normas para el control de la contaminación en algunos casos requieren que se remueva el 80% o más del contenido de sulfuros en varios combustibles.
3. Una gran cantidad de los sulfuros presentes en la alimentación de gasóleo a un proceso de cracking catalítico se deposita en forma de coque. Posteriormente en el regenerador se convierte a dióxido de azufre y se emite a la atmósfera como parte de los gases de combustión, presentando problemas de contaminación. Para limitar esta fuente de contaminación, el contenido de sulfuros del gasóleo debe reducirse antes de alimentar a la unidad de craqueo.
4. Para evitar el envenenamiento del catalizador que se utiliza en la hidroruptura, es necesario reducir el contenido de compuestos organosulfurados de la alimentación.
5. La reducción del contenido de sulfuros reduce la corrosión durante la refinación y el manejo, y mejora el olor del producto.

El contenido de sulfuros del petróleo crudo varía dependiendo de su origen. El punto de ebullición de la fracción se incrementa progresivamente con el contenido de sulfuros. Los compuestos metálicos se encuentran casi completamente en el residuo y complican grandemente el proceso de hidrodesulfuración del residuo pues forman depósitos dentro de los poros del catalizador o en la superficie de la pastilla del catalizador, que finalmente causan taponamiento y desactivación del catalizador. Algunos compuestos organosulfurados del petróleo se incluyen en la tabla 2 en orden de reactividad decreciente^[15]. La reactividad decrece cuando se incrementa el tamaño molecular y varía dependiendo si el grupo sustituyente R es un grupo alifático o aromático. Entre los derivados del tiofeno, la reactividad en condiciones industriales es tiofeno > benzotiofeno = dibenzotiofeno > benzotiofenos sustituidos por un metilo. Los alquil tiofenos son menos reactivos que el tiofeno, pero hay una variación importante dependiendo de la localización del grupo alquil. Los metilos en posición 2 y 5 causan gran inhibición, seguramente por efecto estérico. Con el dibenzotiofeno, la presencia de metilos en las posiciones 4 o 4 y 6 disminuyen importantemente la reactividad, pero en las posiciones 3 y 7 o 2 y 8 se incrementa. En los últimos casos deben predominar los efectos inductivos mientras que en los primeros, el efecto estérico es más importante^[16].

TABLA 2.
Compuestos organosulfurados contenidos en el petróleo.

Clase de compuesto	Estructura
Mercaptanos (tioles)	RSH
Disulfuros	RSSR'
Sulfuros	RSR'
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Dibenzotiofenos	
Benzonaftotiofenos	
Benzo[def]dibenzotiofenos	

El proceso usado para remover los compuestos sulfurados es un tratamiento catalítico con hidrógeno de los diferentes compuestos de azufre presentes para convertirlos en ácido sulfhídrico.* El ácido sulfhídrico es fácilmente separable y se

* Los compuestos de azufre también pueden ser removidos por un proceso de adsorción en una cama de óxido de zinc donde se convierten a ácido sulfhídrico. La temperatura de reacción máxima es aproximadamente 400°C, limitada por las reacciones secundarias. Sólo aquellos compuestos de azufre que se descomponen térmicamente a H₂S de una forma fácil pueden ser removidos. Esto incluye a los mercaptanos y disulfuros, pero muchos sulfuros y todos los tiofenos son relativamente estables a la máxima temperatura de operación. El óxido de zinc consumido no es regenerable y el proceso no se puede aplicar cuando el contenido de compuestos de azufre es muy alto.

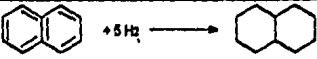
convierte a azufre elemental, el cual es una forma en que se puede manejar convenientemente, utilizando el proceso Claus.^[32]

El interés en la hidrodesulfuración fue estimulado inicialmente debido a la disponibilidad de hidrógeno proveniente de los reformadores catalíticos. Sin embargo, actualmente la demanda de hidrógeno para la hidrodesulfuración e hidrotratamiento muchas veces sobrepasa lo disponible y tiene que ser generado específicamente para este proceso. Bajo condiciones apropiadas, se puede formar hidrógeno a partir de la reacción secundaria de deshidrogenación en el reactor de hidrodesulfuración siendo posible reciclarlo.^[32]

B. Reacciones

Un resumen de las clases de reacciones^[15] más importantes que ocurren durante los procesos de hidrodesulfuración se presenta en la tabla 3. Las reacciones de hidrodesulfuración son virtualmente irreversibles a las temperaturas y presiones ordinariamente aplicadas, que de manera muy general son (300,450)°C y hasta 200 atm. Las reacciones son exotérmicas con calores de reacción del orden de 10 a 20 kcal/mol de H₂ consumido o de 50 a 100 Btu por pie cúbico de hidrógeno consumido.

TABLA 3.
Reacciones presentes en la hidrodesulfuración.

Clase	Reacción
Hidrogenólisis	$R-SH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$
Hidro craqueo	$RCH_2CH_2R' + H_2 \rightarrow RCH_3 + R'CH_3$ $RCH_2CH_2R' + H_2 \rightarrow RCH_3 + R'CH_3$
Hidrogenitrogenación	$RNH_2 + H_2 \rightarrow RH + NH_3$
Hidrogenación	
Craqueo térmico	
Demetalización	
Formación de coque	

C. Catalizadores

Los catalizadores utilizados en la hidrodesulfuración están compuestos por óxidos de cobalto y molibdeno soportados en alúmina, y la superficie es usualmente sulfidizada durante la operación. Para los catalizadores de este tipo se ha acuñado el término molibdato de cobalto. Industrialmente pueden contener entre un 10 y 20% de Co y Mo pero la proporción Mo:Co es siempre considerablemente mayor que 1:1; una composición típica puede ser 3%w de CoO y 12% de MoO₃. Existe una composición alternativa bastante activa donde se utilizan los metales Ni y W soportados en Al₂O₃, su desventaja es que es muy costosa. En contraste con los catalizadores soportados en Pt y aleaciones de Pt usados en la reformación, los catalizadores de hidrodesulfuración tienen actividad para hidrogenar en presencia de altas concentraciones de compuestos de azufre; sin embargo, sus actividades son significativamente menores que las de catalizadores de Pt por varios órdenes de magnitud.^[15,16,32]

Los catalizadores de hidrodesulfuración son usados como pastillas porosas o *extrudados*, con dimensiones típicas de 1.5 a 3 mm. El tamaño de pastilla y geometría de poro tienen una influencia significativa en el funcionamiento del catalizador, especialmente cuando la alimentación es pesada, puesto que el *transporte de masa intrapastilla* (el transporte de masa llevado a cabo en el interior de la pastilla extruida de catalizador) tiene una fuerte influencia en la rapidez de reacción. Una discusión más amplia al respecto se encuentra en la sección II.5

D. Cinética

Los compuestos del tiofeno son los compuestos de azufre menos reactivos presentes en el petróleo. Frecuentemente el tiofeno es seleccionado para ser estudiado, convirtiéndolo en un reactivo modelo. La hidrodesulfuración del tiofeno ha sido examinada en diversos estudios. Gates ^[15] presenta una buena recopilación de algunos de los estudios mencionados.

Satterfield y Roberts ^[34] realizaron una determinación parcial de la cinética de la hidrodesulfuración del tiofeno en ausencia de influencia por transferencia de masa. Utilizaron un catalizador de 3% de cobalto y 7% de molibdeno soportado en alúmina (CoMo/Al₂O₃). Se obtuvieron datos de rapidez de reacción para bajas conversiones en un reactor con recirculación operado a régimen permanente. La presión fue ligeramente superior a la atmosférica, el rango de temperatura de operación fue de 235 a 265°C y la alimentación contuvo diferentes concentraciones de tiofeno y ácido sulfhídrico; la presión

parcial de hidrógeno no fue variada significativamente. Los datos para la rapidez de desaparición del tiofeno (hidrogenólisis) y para la rapidez de formación de buteno (hidrogenación de butano) fueron representados en las siguientes ecuaciones del tipo Langmuir-Hinshelwood:

$$r_{HDS} = \frac{kP_T P_{H_2}}{(1 + K_T P_T + K_{H_2S} P_{H_2S})^2} \quad \text{ec. (10)}$$

$$r_{HD} = \frac{k' P_B P_{H_2}}{(1 + K'_B P_B + K'_{H_2S} P_{H_2S})} \quad \text{ec. (11)}$$

donde k es la constante de rapidez de la hidrogenólisis, K es constante de equilibrio de adsorción en la hidrogenólisis, k' es la constante de rapidez de la hidrogenación, K' es constante de equilibrio de adsorción en la hidrogenación, P es presión parcial; respecto a los subíndices T se refiere a tiofeno, B a butano, H_2S a ácido sulfhídrico.

El denominador de las ecuaciones corresponde a las etapas de adsorción y su exponente está determinado por el número de centros activos que intervienen en la etapa controlante. Para la reacción de hidrogenólisis, el tiofeno y el H_2S compiten por un tipo de sitio activo disponible.

Por otro lado, para las fracciones industriales se puede emplear una ecuación cinética simplificada^[15]. El que el H_2S inhiba la reacción y que el orden para la presión parcial de hidrógeno es primer orden son resultados encontrados para los compuestos puros que se observan también para la hidrodesulfuración de fracciones ligeras y pesadas.

La ecuación cinética simplificada es de la siguiente forma:

$$r_{HDS} = kC_s \quad \text{ec. (12)}$$

donde k es la constante de primer orden (incluye el término de la presión parcial de hidrógeno) y C_s es la concentración de compuestos de azufre de la alimentación.

E. Procesos**FRACCIONES LIGERAS^[15]:**

La fase gas o líquida se pone en contacto en paralelo con hidrógeno, y fluyen a través de pastillas sólidas del catalizador en un reactor de cama fija. De la corriente de producto el hidrógeno que no reaccionó se somete a un proceso de absorción para remover el H₂S y después se recicla. Una guía general de las condiciones se proporciona a continuación:

Condiciones de operación	Petróleo ligero (destilados)
Temperatura, °C	(300, 400)
Presión, atm.	(35, 75)
Velocidad espacial del líquido por hora, Volumen alimentado/vol. catalizador x h (LHSV)	(2, 10)
Rapidez de H ₂ reciclado, std.cu.ft./bbl	(300, 2000)
Vida del catalizador, años	≈ 10

La temperatura se incrementa gradualmente durante la operación para compensar la reducción de la actividad por la acumulación de depósitos de coque. El coque se quema periódicamente, y el catalizador soportará varios ciclos de operación alcanzando una vida de 10 años. Los costos de catalizador representan menos del 10% de los costos de procesamiento.

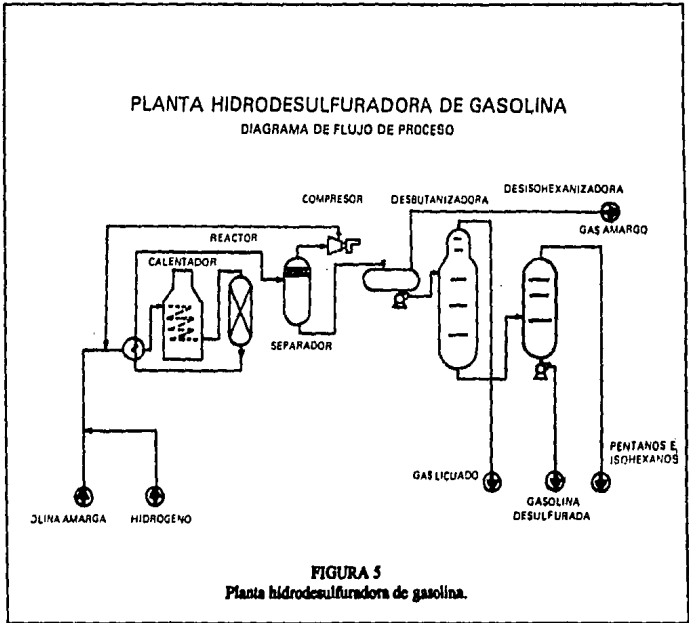
Si el petróleo que se procesa está presente en fase líquida, por ejemplo gasóleo, entonces el reactor tiene fases gas, líquida y sólida y es llamado reactor de escurrimiento (*trickle bed*). Los procesos de hidrodesulfuración parecen ser las aplicaciones más importantes de este tipo de reactor.

La siguiente es información de PEMEX (1984)^[45] acerca de la refinería Miguel Hidalgo en Tula.

PLANTA HIDRODESULFURADORA DE GASOLINA

- En esta planta se elimina por medio de una hidrogenación catalítica los compuestos de azufre, oxígeno, nitrógeno, cloro, metales y olefinas contenidas en la gasolina.
- Capacidad: 36,500 b/d
- Rendimiento: se diseñó para una mezcla de gasolinas con 800 ppm de azufre y una corriente de hidrógeno de reposición de 76.73% de pureza y un volumen de 2.92 millones de pies cúbicos por día (82,670 m³/día).

- **Productos:** gas amargo $1,07 \times 10^6 \text{ ft}^3/\text{día}$ (30,300 $\text{m}^3/\text{día}$)
 butanos 895 B/día
 gasolina desulfurizada 32,891 B/día (0.5 ppm azufre)
 hexanos 2,761 B/día
- **Consumo de hidrógeno:** 1,367 m^3/barril
- **Ingeniería básica y de detalle por el IMP.**
- **Catalizador:** IMP-DSD-1 a base de Co-Mo-Ni soportado en alúmina.



FRACCIONES PESADAS:

También se utilizan los reactores *trickle bed* y las condiciones de operación son más severas puesto que las fracciones son menos reactivas.

Las reacciones de deposición de coque y demetalización son especialmente importantes para este tipo de residuos de petróleo. Los depósitos de coque y compuesto metálicos inorgánicos son fácilmente formados, y la acumulación de depósitos metálicos

impide la regeneración del catalizador. El uso de catalizadores no regenerables en este proceso es único entre los procesos catalíticos a larga escala de conversión de hidrocarburos.

Condiciones de operación	Petróleo pesado (residuos)
Temperatura, °C	(340,425)
Presión, atm.	(55,170)
Velocidad espacial del líquido por hora, Volumen alimentado/vol. catalizador x h (LHSV)	(0.2,1)
Rapidez de H ₂ reciclado, std.cu.ft./bbl	(2000, 10,000)
Vida del catalizador, años	(0.5, 1)

Algunos aspectos que se deben tener en mente en la ingeniería de estos procesos son los problemas para obtener un contacto fluido-sólido eficiente, temperaturas uniformes en la cama de catalizador, y una utilización eficiente del catalizador en presencia de resistencia por transferencia de masa.

Otro tipo de reactor que se utiliza comercialmente es el de lecho fluidizado. Este reactor se distingue del utilizado en el cracking catalítico gas-sólido porque también contiene una fase líquida. También se le conoce como reactor *slurry-bed*.

La información de PEMEX^[45] en Tula para este tipo de fracciones es:

PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DESTILADOS INTERMEDIOS

- En esta planta se elimina por medio de una hidrogenación catalítica los compuestos de azufre, oxígeno, nitrógeno, cloro, metales y olefinas contenidas en los destilados intermedios, turbosina base, querosina primaria y diesel.
- Capacidad: 25,000 B/D
- Rendimiento:
 - a) Para turbosina con 4,400 ppm de azufre y una corriente de hidrógeno de reposición de 76.9% de pureza y un volumen de 3.04 millones de pies cúbicos por día (86,095 m³/día).
- Productos: gas amargo 2.01 x 10⁶ ft³/día (56,924 m³/día)

gasolina amarga	249	B/D	0.99% vol.
turbosina	24,509	B/D	98.04% vol.

- Consumo de hidrógeno: 1.9 m³/barril de turbosina con máx.de 1,000 ppm de azufre.

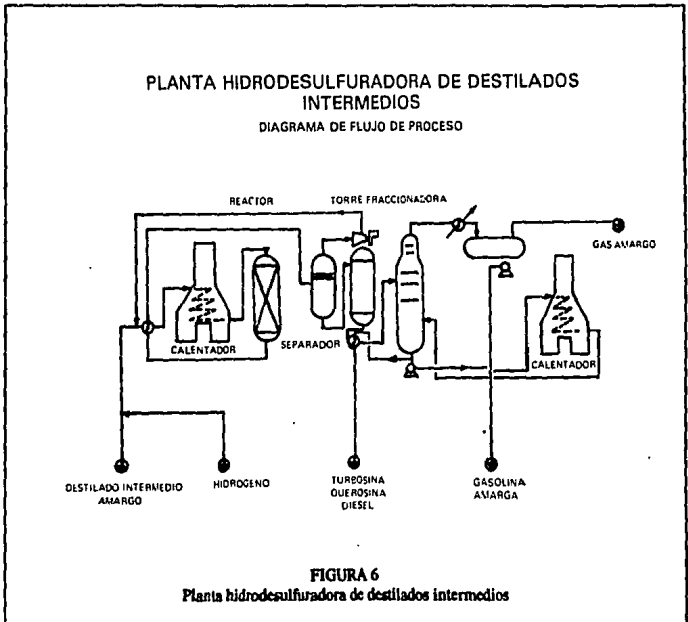
b) Para una mezcla de gasóleo con 20,000 ppm de azufre y una corriente de hidrógeno de reposición de 76.9% de pureza y un volumen de 10 millones de pies cúbicos por día (282,206 m³/día).

- Productos:

gas amargo	6.67 x 10 ⁶ ft ³ /día	(188,898 m ³ /día)
gasolina amarga	328	B/D 1.31% vol.
turbosina	24,161	B/D 96.60% vol.

- Consumo de hidrógeno: 6.2 m³/barril de diesel con máx.de 1,000 ppm de azufre

- Ingeniería básica y de detalle por el IMP.
- Catalizador: IMP-DSD-1 a base de Co-Mo-Ni soportado en alúmina.



DERIVADOS DE CARBÓN^[15]

Se pueden producir aceites a partir de carbón a través de procesos de licuefacción y remoción de sólidos, la mayoría de los cuáles involucra la pirólisis del carbón polimérico y la transferencia de hidrógeno para producir moléculas más pequeñas, donde muchas de ellas son compuestos aromáticos policíclicos. En muchos procesos actuales la licuefacción tiene lugar en el mismo reactor que la hidrodesulfuración catalítica de los líquidos derivados del carbón; se pueden utilizar tanto reactores de escurrimiento como de lecho fijo, y el diagrama de flujo de proceso es similar al diagrama de fracciones pesadas. Sin embargo, el arreglo de proceso más común contempla la licuefacción en una etapa, seguida por la remoción de sólidos (principalmente minerales) y después la hidrodesulfuración catalítica en un reactor de escurrimiento (trickle bed).

Después de la licuefacción, la mayoría de los compuestos de azufre se encuentran como dibenzotiofeno, benzonaftotiofeno y compuestos similares. Estos compuestos tienen el tamaño requerido para difundirse en los poros de la pastilla de catalizador y sufrir reacciones de hidrodesulfuración como las ya mencionadas.

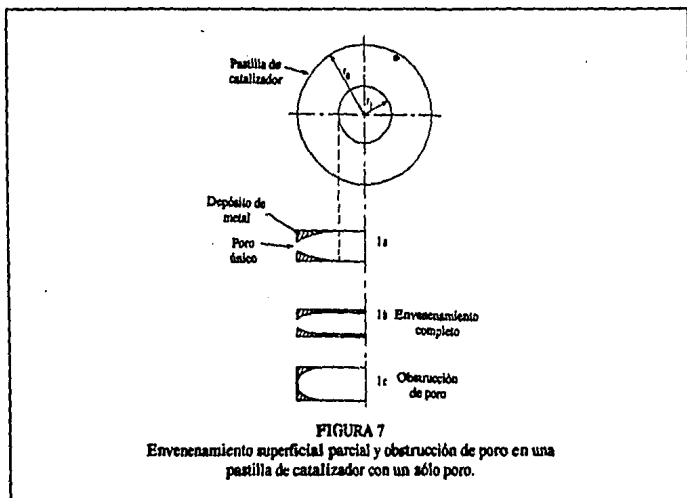
Debido a que los líquidos derivados del carbón son altamente aromáticos requieren un tratamiento considerable para producir combustibles apropiados; consecuentemente, las condiciones de proceso son más severas que aquéllas requeridas para la hidrodesulfuración de fracciones pesadas de petróleo. La hidrodesulfuración procede más rápidamente que para las fracciones pesadas debido principalmente a que éstas últimas tienen más de los grupos susituyentes ramificados que pueden causar impedimentos estéricos.

II.5 CATÁLISIS Y TRANSPORTE DE MASA INTRAPASTILLA

Como se ha mencionado anteriormente, el catalizador convencional usado para la hidrodesulfuración contiene concentraciones relativamente altas de metales y el soporte catalítico está constituido por alúmina de alta área superficial y radio de poro pequeño. Los radios de poro están comprendidos en el rango de (40-60) Å y las áreas superficiales son de aproximadamente (200-300) m²/g.

Los procesos catalíticos son más o menos eficientes, pero están limitados por una desactivación rápida e irreversible debido a la depositación de contaminantes metálicos, principalmente níquel y vanadio, los cuales están presentes en los hidrocarburos pesados en forma de compuestos organometálicos. La depositación se realiza sobre la superficie

externa de los poros de los pastillas como consecuencia de la alta velocidad de demetalización y el proceso de difusión restrictivo, lo que ocasiona la obstrucción de los poros y la desactivación (Figura 7). Una propuesta alternativa para mejorar el tratamiento catalítico es preparar y probar catalizadores baratos hechos con materiales de origen natural, para disminuir el costo de desactivación [6,9,37,41].



Los catalizadores se hacen porosos para proporcionar la mayor superficie de contacto entre el elemento activo y los reaccionantes. En muchas situaciones prácticas los reaccionantes y los productos deben entrar y salir del medio poroso por difusión.

Los problemas en el transporte de masa se presentan debido a que el tamaño de las moléculas que se difunden es del mismo orden de magnitud que el tamaño de los poros y por lo tanto, la rapidez de difusión es lenta comparada con la rapidez de reacción en la superficie. Si la pastilla de catalizador es grande, el camino que las moléculas de reactivos deben seguir es largo y una gran parte de la conversión ocurrirá cuando los reaccionantes se están adsorbiendo y desorbiendo en los poros. El proceso de hidrodesulfuración de hidrocarburos pesados involucra el transporte de masa de moléculas con tamaños entre 25 y 150 Å al interior de catalizadores de CoMo-NiMo soportados sobre γ -alúmina con un radio de poro promedio de 35 Å. El empleo de estos soportes ocasiona que la velocidad

de reacción esté limitada por la velocidad a la cual esas moléculas se difunden al interior de la estructura catalítica.

Se ha propuesto incrementar el tamaño de poros como una solución alternativa a los problemas difusionales y de desactivación. El empleo de soportes macroporosos ayudaría tanto a eliminar los efectos difusionales como a dispersar uniformemente los venenos hacia el interior del catalizador.

II.6 DIFUSIÓN Y COEFICIENTES DE DIFUSIÓN

La teoría cinética de los gases proporciona una forma de imaginar lo que sucede cuando una molécula se difunde en otra sustancia. De acuerdo con una teoría cinética simplificada, se puede imaginar que una molécula viaja en línea recta con una velocidad uniforme, que choca con otra molécula y que entonces su velocidad cambia tanto en magnitud como en dirección. La distancia promedio que viaja la molécula entre cada choque es su trayectoria libre promedio; su velocidad promedio depende de la temperatura. Como la molécula viaja en zigzag, la distancia neta en la dirección en la que se mueve sólo es una pequeña fracción de la longitud de su trayectoria real. Por esta razón, la rapidez de difusión es muy pequeña aunque podría aumentar con un descenso de presión, que reduciría el número de choques y un incremento de temperatura, que aumentaría la velocidad molecular

A. Difusión en sólidos porosos

Si consideramos que la difusión se llevará a cabo en un poro cilíndrico idealizado, podemos escribir la ley de Fick para un sistema binario con difusión equimolar de la siguiente manera:

$$N_A = -cD_{AB} \frac{dy_A}{dz} \quad \text{ec. (13)}$$

donde N_A está expresado en moles de A que se difunden por unidad de sección transversal de poro y por unidad de tiempo, z es la variable que describe el camino de difusión a lo largo del poro, y_A es la fracción molar de A y c es concentración. La difusividad D_{AB} es la difusividad molecular ordinaria como se utiliza en otros estudios de fenómenos de transporte y varía con $T^{1.5}$ y P^{-1} para gases. Es el resultado de colisiones intermoleculares fluido-fluido tal y como se consideran en la teoría cinética de los gases. Como ya se

mencionó, en el caso estudiado las colisiones molécula-molécula ya no son las dominantes, alterándose el modo en que se lleva a cabo la difusión.

La difusividad tipo *Knudsen* puede establecerse a partir de la teoría cinética de los gases de la siguiente manera:

$$D_{KA} = \frac{4}{3} r \left(\frac{2}{\pi} \frac{RT}{PM_A} \right)^{1/2} \quad \text{ec. (14)}$$

donde R está expresada en $\text{kg m}^2/\text{s}^2 \text{ K kmol}$ y PM_A es el peso molecular de la especie que se difunde. D_{KA} es una función del radio de poro y varía con $T^{0.5}$ pero es independiente de la presión. La ecuación 14 fue obtenida suponiendo que las colisiones de las moléculas del gas con la pared son totalmente al azar. Esta suposición es razonable cuando el poro es aún relativamente grande comparado con la dimensión de las moléculas que se difunden.

Cuando el tamaño de poro es efectivamente del mismo orden de magnitud con respecto a las moléculas mismas, se tiene la difusividad tipo *configuracional*. (Ver figura 8). En este tipo de difusión se tienen que tomar en cuenta las interacciones (molécula que se difunde-molécula en la pared) y (molécula-molécula). Esta es la situación que se presenta en la hidrodesulfuración^[14].

B. Descripción cuantitativa general de la difusión en catalizadores porosos

Los poros en la pastilla no son perfectamente cilíndricos, sino que constituyen una red interconectada tortuosamente. Puesto que no se puede describir la difusión para cada uno de los caminos de interconexión debemos definir un coeficiente de difusión efectiva para describir la difusión promedio que tiene lugar en cualquier posición de la pastilla. Esta definición debe incluir el hecho de que no toda el área normal a la dirección del flujo está disponible para que las moléculas se difundan, que los caminos de interconexión son tortuosos y que los poros tienen áreas transversales variables^[13,14].

Una ecuación que relaciona la difusividad efectiva D_e a la difusividad de bulto o a la difusividad de Knudsen es:

$$N_A = -cD_{eA} \frac{dy_A}{dz} \quad \text{ec. (15)}$$

Este flujo medible es por unidad de área de la pastilla de catalizador, el cual consiste de una parte sólida y poros. Por lo tanto está relacionado a la ecuación 15 por la proporción agujeros:área total, lo cual es equivalente a la fracción vacía interna ϵ .

También se debe considerar que la trayectoria de flujo a lo largo de los poros es mayor que la longitud z de la pastilla, debido a la naturaleza tortuosa de los poros y las restricciones presentes. El gradiente de composiciones basado en la coordenada z de la pastilla, debe ser corregida por un *factor de tortuosidad* τ , con lo que obtenemos:

$$N_A = -c \frac{\varepsilon D_{AB}}{\tau} \frac{dy_A}{dz} \quad \text{ec. (16)}$$

La definición del factor de tortuosidad de acuerdo a la ecuación 16 debe tomar en cuenta tanto el efecto de las trayectorias de difusión alteradas como el cambio en el área transversal (restricciones)^[13].

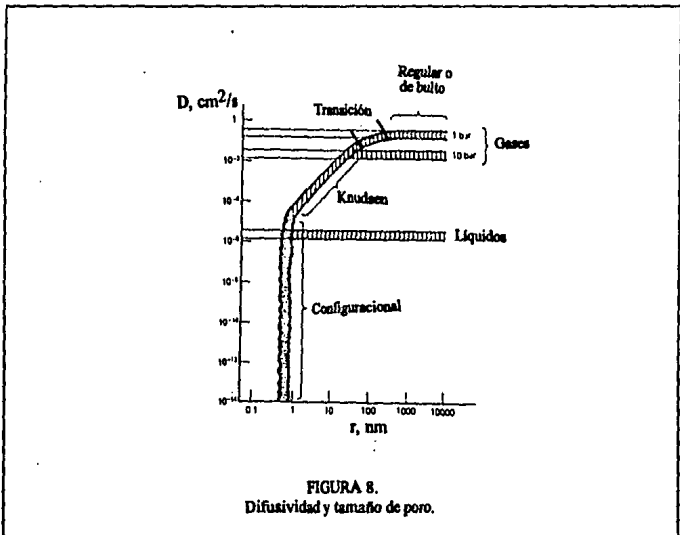


FIGURA 8.
Difusividad y tamaño de poro.

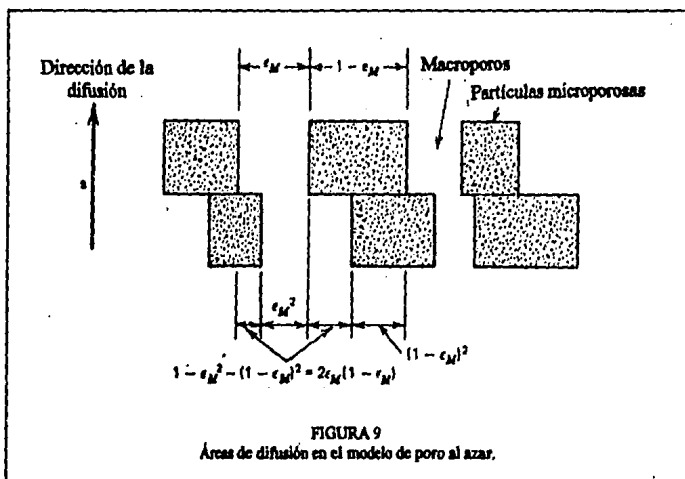
Puesto que en este trabajo se pretende:

1. Evaluar la posibilidad de evitar el uso de la tortuosidad como un factor de corrección en los modelos de transporte.
2. Proporcionar una forma de medir la resistencia al transporte de masa sin llevar a cabo un experimento de difusión.

3. Contribuir a la mejor comprensión de la relación entre una variable morfológica, como la porosidad, y la resistencia al transporte.

Entonces se ha decidido utilizar un modelo más conveniente a estos propósitos que el que la ecuación 16 establece.

Para tomar las distribuciones de tamaño de poro en cuenta se utilizó el modelo de poro al azar o modelo de poro micro-macro de Wakao y Smith [41,14], que demostró ser muy útil para el tipo de pastillas de partículas comprimidas. En este modelo la distribución de tamaño de poros es dividida, de manera un tanto arbitraria, en valores macro (M) y micro (μ) para el volumen de poro y el radio de poro promedio. Usualmente se utiliza un valor de aproximadamente 100 Å como punto para hacer la división. Un argumento probabilístico para la difusión a través de las macroregiones, microregiones y las interconexiones basado en la colocación azarosa de las micropastillas en el interior de poros, proporciona las áreas indicadas en la figura 9.



Las distintas contribuciones se suman de la siguiente manera:

$$D_o = \epsilon_M^2 D_M + (1 - \epsilon_M)^2 \frac{\epsilon_\mu^2}{(1 - \epsilon_M)^2} D_\mu + 2[2\epsilon_M(1 - \epsilon_M)] \frac{\epsilon_\mu^2}{(1 - \epsilon_M)^2} D_\mu \quad \text{ec. (17)}$$

donde D_e es la difusividad efectiva

D_M es la difusividad en la región macro

D_μ es la difusividad en la región micro

ϵ_M es la porosidad en la región macro

ϵ_μ es la porosidad en la región micro

En el segundo y tercer términos de la ecuación 17, la difusividad micro D_μ está basada en el área de microvacíos así como también en la razón de microvacíos a área de pastilla. En el último término también se asume que en la parte de las series macro-micro, la microdifusión es la resistencia dominante.

Rearreglando la ecuación 17:

$$D_e = \epsilon_M^2 D_M + \frac{\epsilon_\mu^2 (1 + 3\epsilon_M)}{1 - \epsilon_M} D_\mu \quad \text{ec. (18)}$$

Las difusividades D_M y D_μ [5] se encuentran a partir de la ecuaciones 19 y 20 donde debe notarse que no son corregidas por porosidad o tortuosidad, puesto que estas variables ya han sido consideradas en la ecuación 18.

$$\frac{1}{D_M} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KM}} \quad \text{ec. (19)}$$

$$\frac{1}{D_\mu} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{K\mu}} \quad \text{ec. (20)}$$

donde $D_{K\mu}$ es la difusividad tipo Knudsen en la región micro

D_{KM} es la difusividad tipo Knudsen en la región macro

C. Factor de efectividad

La determinación de la distribución de las especies reaccionantes en un pastilla de catalizador constituye el principal problema en la teoría de difusión y de reacción. Ferencz Jüttner de Breslau [5] en 1909 fue el primero en reconocer el problema y proporcionar una solución al mismo. Su trabajo fue extenso y completo tanto que tocó problemas que sólo en los últimos tiempos han sido tratados. En 1939, Y.B. Zel'dovich reconoció que un catalizador poroso presenta una región de limitaciones difusionales internas y que esta región se encuentra entre el caso límite de una rapidez de reacción muy lenta, donde el efecto de transferencia de masa es despreciable, y el otro extremo que es una rapidez de

reacción muy rápida, donde la lentitud de la transferencia de masa controla la rapidez del proceso.

También en 1939 E.W. Thiele desarrolló su trabajo a partir de las ecuaciones básicas de difusión y reacción, las cuales no resolvió de una manera tan general o completa como Jüttner, pero realizó un acercamiento cuantitativo general de la difusión intrapastilla definiéndolo en términos de un factor de eficiencia llamado *factor de efectividad* y que es la razón de la rapidez observada a la rapidez que existiría si toda la superficie del catalizador fuera igualmente accesible, esto es, si no hubiese resistencia difusional. Esta forma de presentar sus resultados es conceptualmente adecuada y además muy práctica y su análisis demuestra que la efectividad depende de un parámetro adimensional (*módulo de Thiele*) que contiene el tamaño de la pastilla, la constante de rapidez de reacción y el coeficiente de difusión.

D. Ecuación diferencial de difusión y reacción^[13]

El desarrollo de esta ecuación se realizará para un pastilla de catalizador de forma esférica y posteriormente se generalizará el modelo para otras formas de pastillas de catalizador.

Considerése un balance de materia en estado estacionario para la especie A que entra, sale y reacciona en un elemento de volumen de radio interior r y radio exterior $r + \Delta r$ de la pastilla (figura 10).

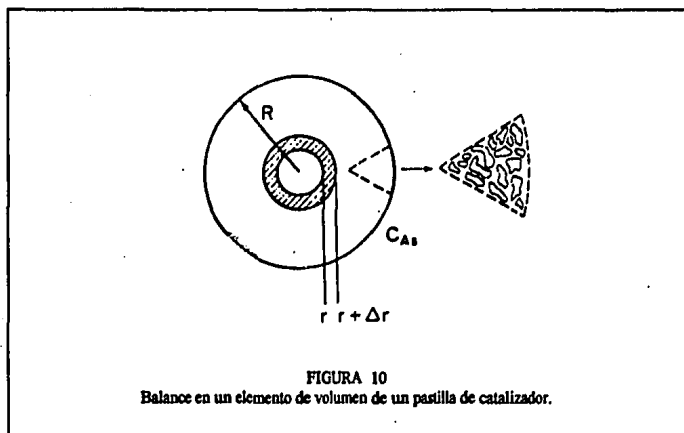


FIGURA 10
Balance en un elemento de volumen de un pastilla de catalizador.

El flujo de la especie A será positivo en la dirección de incremento de r , esto es, hacia el exterior. El área que aparece en la ecuación de balance es el área total (espacios vacíos y sólido) *normal* a la dirección del flux molar. El balance de la especie A en el elemento de volumen de la pastilla de catalizador es como sigue:

$$\text{rapidez de entrada de A en } r = W_{Ar} \times \text{área} = W_{Ar} \times 4\pi r^2 \Big|_r \quad \text{ec. (21)}$$

$$\text{rapidez de salida de A en } (r + \Delta r) = W_{Ar} \times \text{área} = W_{Ar} \times 4\pi r^2 \Big|_{r+\Delta r} \quad \text{ec. (22)}$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{rapidez de generación de A} \\ \text{dentro de un elemento de volumen} \\ \text{de radio } \Delta r \end{array} \right] = \left[\frac{\text{rapidez de reacción}}{\text{unidad de área superficial}} \right] \times \left[\frac{\text{área superficial interna}}{\text{unidad de volumen del pellet}} \right] \times [\text{volumen del elemento}]$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{rapidez de generación de A} \\ \text{dentro de un elemento de volumen} \\ \text{de radio } \Delta r \end{array} \right] = r_A'' \times A_t \times 4r_m^2 \Delta r \quad \text{ec. (23)}$$

donde r_m es un radio medio entre r y $r + \Delta r$ usado para aproximar el volumen ΔV elemento de volumen.

El balance de materia sobre el elemento de volumen de radio Δr es:

$$(\text{entrada en } r) - (\text{salida en } r + \Delta r) + (\text{generación en } \Delta r) = 0 \quad \text{ec. (24)}$$

$$(W_{Ar} \times 4\pi r^2 \Big|_r) - (W_{Ar} \times 4\pi r^2 \Big|_{r+\Delta r}) + (r_A'' \times A_t \times 4\pi r_m^2 \Delta r) = 0 \quad \text{ec. (25)}$$

Después de dividir por $(-4\pi\Delta r)$ y tomar el límite como $\Delta r \rightarrow 0$ obtenemos la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d(W_{Ar} r^2)}{dr} - r_A'' A_t r^2 = 0 \quad \text{ec. (26)}$$

Si se considera que una mol de A reacciona bajo condiciones de temperatura y presión constantes para formar una mol de B, se tiene el régimen de contradifusión equimolar a concentración total constante.

$$W_{Ar} = -cD_s \frac{dy_A}{dr} = -D_s \frac{dC_A}{dr} \quad \text{ec. (27)}$$

donde C_A es el número de moles de A por dm^3 de volumen de poro abierto. La ecuación 27 se puede utilizar en sistemas que no se encuentren bajo contradifusión equimolar en los

poros de catalizador siempre y cuando los gases reaccionantes estén presentes en concentraciones bajas.

Después de sustituir la ecuación 27 en la ecuación 26 llegamos a la ecuación diferencial que describe la difusión y reacción en un pastilla de catalizador:

$$\frac{d\left[-D_e \frac{dC_A}{dr} r^2\right]}{dr} - r^2 A_i r_A'' = 0 \quad \text{ec. (28)}$$

Una forma común de expresar el área superficial interna de un catalizador en términos diferentes que el área superficial por unidad de volumen de catalizador (A_i) es en términos del área superficial por unidad de masa del catalizador, esto es:

$$S_o = \frac{A_i}{\rho_p} [=] \frac{m^2}{g \text{ cat.}} \quad \text{ec. (29)}$$

donde ρ_p es la densidad de la pastilla de catalizador. La rapidez de reacción por unidad de masa de catalizador ($-r_A'$) y la rapidez de reacción por unidad de área se relacionan a través de la siguiente ecuación:

$$-r_A' = -r_A'' S_o \quad \text{ec. (30)}$$

Considerando una ecuación para la rapidez de reacción de A de la forma siguiente:

$$-r_A'' = k_n C_A^n \quad \text{ec. (31)}$$

donde n es el orden de reacción. Sustituyendo la ecuación de rapidez de reacción (ec. 31) en la ecuación 28 se obtiene:

$$\frac{d\left[r^2(-D_e \frac{dC_A}{dr})\right]}{dr} + r^2 k_n A_i C_A^n = 0 \quad \text{ec. (32)}$$

Diferenciando el primer término y dividiendo entre ($r^2 D_e$), la ecuación 32 se convierte en:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{dC_A}{dr}\right) - \frac{k_n A_i}{D_e} C_A^n = 0 \quad \text{ec. (33)}$$

Las condiciones a la frontera de la ecuación anterior son las siguientes:

1. La concentración permanece como un número finito en el centro de la pastilla.

$$C_A \text{ es un número finito} \quad @ \ r=0$$

2. En la superficie exterior de la pastilla, la concentración de A es la concentración en la superficie (C_{As}).

$$C_A = C_{As} \quad @ \ r=R$$

E. Ecuación diferencial de difusión y reacción en forma adimensional

El siguiente desarrollo tiene el propósito de obtener el *módulo de Thiele*, un parámetro frecuentemente discutido en las reacciones catalíticas. Sea

$$\varphi = \frac{C_A}{C_{As}} \quad \text{ec. (34)}$$

$$\lambda = \frac{r}{R} \quad \text{ec. (35)}$$

Con la transformación de variables, las condiciones a la frontera se pueden escribir como:

1. C_A es un número finito @ $r=0$ se convierte en φ es un número finito @ $\lambda=0$

2. $C_A = C_{As}$ @ $r=R$ se convierte en $\varphi = 1$ @ $\lambda=1$

Para reescribir la ecuación diferencial para el flujo molar en términos de las variables adimensionales se puede comenzar con la ecuación 27:

$$W_{Ar} = -D_s \frac{dC_A}{dr} \quad \text{ec. (27)}$$

Usando la regla de la cadena:

$$\frac{dC_A}{dr} = \left(\frac{dC_A}{d\lambda} \right) \frac{d\lambda}{dr} = \frac{d\varphi}{d\lambda} \left(\frac{dC_A}{d\varphi} \right) \frac{d\lambda}{dr} \quad \text{ec. (36)}$$

Diferenciando la ecuación 34 con respecto a φ y la ecuación 35 con respecto a r se obtienen las expresiones siguientes:

$$\frac{dC_A}{d\varphi} = C_{As} \quad \text{y} \quad \frac{d\lambda}{dr} = \frac{1}{R}$$

Sustituyendo en la ecuación del gradiente de concentraciones (ecuación 36) se obtiene:

$$\frac{dC_A}{d\varphi} = \frac{d\varphi}{d\lambda} \frac{C_{A2}}{R} \quad \text{ec. (37)}$$

El flux de A en términos de las variables adimensionales es:

$$W_{Ar} = -D_e \frac{dC_A}{dr} = -\frac{D_e C_{A2}}{R} \left(\frac{d\varphi}{d\lambda} \right) \quad \text{ec. (38)}$$

En estado estacionario el flujo neto de la especie A que entra a la pastilla a través de la superficie exterior de la pastilla reacciona completamente dentro de la pastilla, por lo tanto, la rapidez de reacción total es igual al flujo molar total de A dentro de la pastilla de catalizador. La rapidez de reacción total (es decir, la rapidez de reacción limitada por los efectos difusionales), M_A , puede ser obtenida multiplicando el flux molar en la superficie externa por el área superficial exterior de la pastilla, $4\pi R^2$:

$$M_A = -4\pi R^2 W_{Ar} \Big|_{r=R} = +4\pi R^2 D_e \frac{dC_A}{dr} \Big|_{r=R} = 4\pi R^2 D_e C_{A2} \frac{d\varphi}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} \quad \text{ec. (39)}$$

Consecuentemente, para determinar la rapidez de reacción total, dada por la ecuación 39, primero se resuelve la ecuación 33 para C_A , diferenciando C_A con respecto a r , y después sustituyendo las expresiones resultantes en la ecuación 39. Diferenciando el gradiente de concentración (ecuación 37), se obtiene:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) = \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{d\varphi}{d\lambda} \frac{C_{A2}}{R} \right) \frac{d\lambda}{dr} = \frac{d^2 \varphi}{d\lambda^2} \left(\frac{C_{A2}}{R^2} \right) \quad \text{ec. (40)}$$

Sustituyendo el área superficial por volumen de catalizador, A_i , por $A_i = \rho_p S_a$ y dividiendo entre $\frac{C_{A2}}{R^2}$, la forma adimensional de la ecuación 33 se puede escribir como sigue:

$$\frac{d^2 \varphi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \frac{d\varphi}{d\lambda} - \frac{k_n R^2 S_a \rho_p C_{A2}^{n-1}}{D_e} \varphi^n = 0 \quad \text{ec. (41)}$$

Entonces

$$\frac{d^2\phi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \frac{d\phi}{d\lambda} - \phi^2 \phi^n = 0 \quad \text{ec. (42)}$$

donde

$$\phi^2 = \frac{k_n R^2 S_a \rho_p C_{As}^{n-1}}{D_e} \quad \text{ec. (43)}$$

El cuadrado del módulo de Thiele, ϕ , es una medida de la relación de la rapidez de reacción a la rapidez de difusión a través de la pastilla de catalizador:

$$\phi^2 = \frac{k_n R^2 S_a \rho_p C_{As}^{n-1}}{D_e} = \frac{k_n R S_a \rho_p C_{As}^n}{D_e \left[\frac{(C_{As} - 0)}{R} \right]} = \frac{\text{rapidez de reacción}}{\text{rapidez de difusión}} \quad \text{ec. (43)}$$

Cuando el módulo de Thiele es grande, usualmente la difusión limita la rapidez de reacción total; cuando ϕ es pequeño, la reacción limita la rapidez de reacción total.

F. Solución a la ecuación diferencial para una reacción de primer orden

Si para la reacción $A \rightarrow B$ la rapidez de reacción estuviese limitada por la adsorción de A y la desorción de B, y si las especies A y B estuviesen débilmente adsorbidas (por ejemplo, a altas temperaturas) y además se encuentran presentes en concentraciones bajas, se puede escribir una rapidez de reacción aparente de primer orden:

$$-r_A'' = k_1 C_A \quad \text{ec. (44)}$$

Las unidades de k_1 son $m^3/m^2 \cdot s$

Para una reacción de primer orden, la ecuación 42 se escribe como:

$$\frac{d^2\phi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \frac{d\phi}{d\lambda} - \phi_1^2 \phi = 0 \quad \text{ec. (45)}$$

donde

$$\phi_1 = R \sqrt{\frac{k_1 S_a \rho_p}{D_e}} \quad \text{ec. (46)}$$

La ecuación diferencial 45 se puede resolver con la ayuda de la transformación $y = \varphi \lambda$:

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{dy}{d\lambda} \right) - \frac{y}{\lambda^2}$$

$$\frac{d^2\varphi}{d\lambda^2} = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{d^2y}{d\lambda^2} \right) - \frac{2}{\lambda^2} \left(\frac{dy}{d\lambda} \right) + \frac{2y}{\lambda^3}$$

Con estas transformaciones, la ecuación 45 se reduce a:

$$\frac{d^2y}{d\lambda^2} - \phi_1^2 y = 0 \quad \text{ec. (47)}$$

La ecuación diferencial tiene la solución:

$$y = A_1 \cosh \phi_1 \lambda + B_1 \sinh \phi_1 \lambda$$

En términos de φ :

$$\varphi = \frac{A_1}{\lambda} \cosh(\phi_1 \lambda) + \frac{B_1}{\lambda} \sinh(\phi_1 \lambda) \quad \text{ec. (48)}$$

Las constantes arbitrarias A_1 y B_1 pueden ser fácilmente evaluadas utilizando las condiciones a la frontera. En $\lambda=0$, $\cosh(\phi_1 \lambda) \rightarrow 1$; $1/\lambda \rightarrow \infty$ y $\sinh(\phi_1 \lambda) \rightarrow 0$. Debido a que la segunda de las condiciones a la frontera requiere que φ sea finito en el centro, A_1 debe ser cero. La constante B_1 es evaluada a partir de $\varphi=1$, $\lambda=1$ y el perfil de concentración adimensional es:

$$\varphi = \frac{C_A}{C_{A_s}} = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\sinh(\phi_1 \lambda)}{\sinh(\phi_1)} \right) \quad \text{ec. (49)}$$

En la figura 12 se muestra el perfil de concentración para tres valores diferentes del módulo de Thiele, ϕ . La rapidez de reacción controla para valores pequeños del módulo de Thiele y esto indica que cantidades significativas de los reactivos se difunden bien en el interior de la pastilla sin reaccionar. Un valor grande del módulo de Thiele, por ejemplo $\phi = 10$, indica que la rapidez de reacción es alta y que los reactivos se consumen cerca de la superficie externa de la pastilla y que penetran muy poco al interior de la pastilla. Consecuentemente, cuando la difusión y la reacción están caracterizadas por módulos de

Thiele grandes si la pastilla porosa se va a impregnar con un material activo valioso, sólo deberá ser impregnado en la vecindad de la superficie externa o de lo contrario existirá desperdicio de material valioso puesto que la difusión interna está limitada debido a que los reactivos se consumen cerca de la superficie externa.

G. Ecuación del factor de efectividad interno

La magnitud del factor de efectividad, acotado entre 0 y 1 siempre y cuando el proceso sea a temperatura constante, indica la importancia relativa de las limitaciones por difusión y por reacción. El factor de efectividad interno está definido como:

$$\eta = \frac{\text{rapidez de reacción total observado}}{\text{rapidez de reacción que se obtendría si toda la superficie interior fuese expuesta a las condiciones externas de la superficie del pellet, } C_{As}, T_s} \quad \text{ec. (30)}$$

Si la superficie completa fuese expuesta a la concentración en la superficie de la pastilla, C_{As} , la rapidez sería:

$$\begin{aligned} \text{rapidez} &= (\text{rapidez por unidad de área})(\text{área superficial}) \\ &= (\text{rapidez por unidad de área}) \left(\frac{\text{área superficial}}{\text{masa de catalizador}} \right) (\text{masa de catalizador}) \\ &= (k_1 C_{As}) (S_0) \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \rho_p \right) \quad \text{ec. (31)} \\ &= (-r_{As}) (\text{masa de catalizador}) \end{aligned}$$

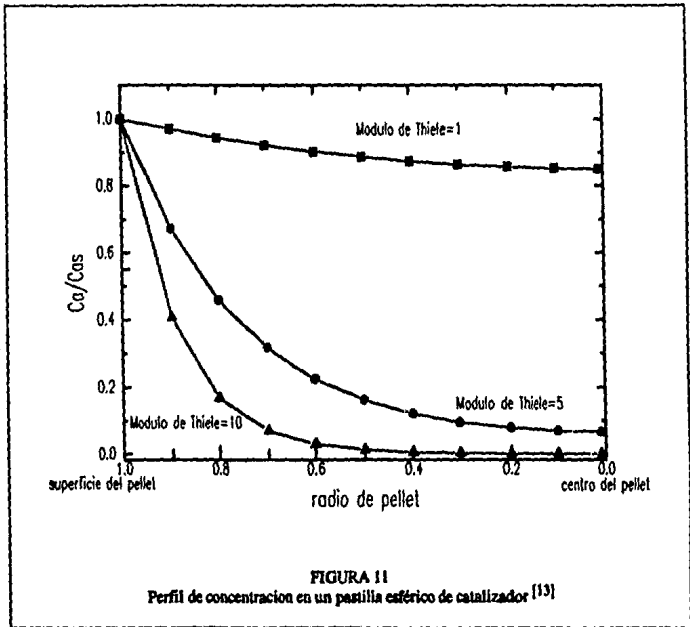
El subíndice s indica que la rapidez $-r_{As}$ es evaluada a las condiciones presentes en la superficie externa de la pastilla.

La ecuación 39 nos proporciona la expresión para la rapidez de reacción total:

$$M_A = 4\pi R^2 D_s C_{As} \left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r=R} \quad \text{ec. (39)}$$

Diferenciando la ecuación 45 y después evaluando el resultado en $\lambda=1$, se obtiene:

$$\left. \frac{d\phi}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} = \left[\frac{\phi_1 \cosh(\lambda\phi_1)}{\lambda \sinh(\phi_1)} - \frac{1 \sinh(\lambda\phi_1)}{\lambda \sinh(\phi_1)} \right]_{\lambda=1} = [\phi_1 \coth(\phi_1) - 1] \quad \text{ec. (32)}$$



Sustituyendo la ecuación 52 en la ecuación 39 se tiene que:

$$M_A = 4\pi R^2 D_e [\phi_1 \coth(\phi_1) - 1] \quad \text{ec. (53)}$$

Finalmente, se sustituyen las ecuaciones 51 y 53 en la ecuación 50 para obtener una expresión para el factor de efectividad:

$$\eta = \frac{M_A}{(-r_s)(\text{masa de catalizador})}$$

$$\eta = \frac{3}{\phi_1^2} [\phi_1 \coth(\phi_1) - 1] \quad \text{ec. (54)}$$

Las ecuaciones 46 y 54 son el módulo de Thiele y el factor de efectividad para una pastilla de catalizador de forma esférica, respectivamente. Si se definiera un nuevo módulo utilizando la longitud característica $R/3$ (volumen/área exterior) para una esfera, el resultado es el siguiente:

$$\phi_1' = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_1 S_a \rho_p}{D_e}} = \frac{\phi_1}{3} \quad \text{ec. (55)}$$

$$\eta = \frac{1}{\phi_1'} \frac{[3\phi_1' \coth(3\phi_1') - 1]}{3\phi_1'} \quad \text{ec. (56)}$$

$$\eta \approx \frac{1}{\phi_1'} \quad \phi_1' \rightarrow \infty \quad \text{ec. (57)}$$

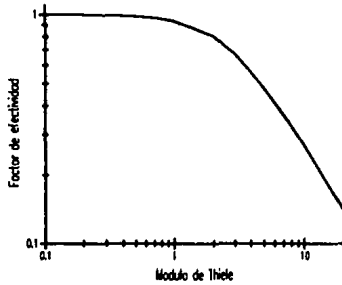
De forma análoga, se puede encontrar un módulo para otros tipos de geometrías de pastillas de catalizador. Así, para una pastilla en forma de cilindro se tiene que la longitud característica es $R/2$, por lo que las ecuaciones para el módulo y para el factor de efectividad son las siguientes:

$$\phi_1'' = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{k_1 S_a \rho_p}{D_e}} = \frac{\phi_1}{2} \quad \text{ec. (58)}$$

$$\eta = \frac{1}{\phi_1''} \frac{[2\phi_1'' \coth(2\phi_1'') - 1]}{2\phi_1''} \quad \text{ec. (59)}$$

$$\eta \approx \frac{1}{\phi_1''} \quad \phi_1'' \rightarrow \infty \quad \text{ec. (60)}$$

En la figura 12 se muestra una gráfica del factor de efectividad como una función del módulo de Thiele correspondiente a una reacción de primer orden que ocurre en tres formas diferentes de pastillas de catalizador.



Esfera $\phi_1' = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_1 S_a \rho_p}{D_e}}$

Cilindro $\phi_1'' = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{k_1 S_a \rho_p}{D_e}}$

Placa plana $\phi_1''' = L \sqrt{\frac{k_1 S_a \rho_p}{D_e}}$

FIGURA 12

Factor de efectividad para una reacción de primer orden en pastillas de diferente geometría.

Capítulo III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 SISTEMA DE MEDICIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO

Para la medición de los ángulos de contacto del mercurio sobre las superficies de los distintos tipos de soportes de alúmina empleados en aire se utilizó un goniómetro modelo G1 Krüss (figura 13).

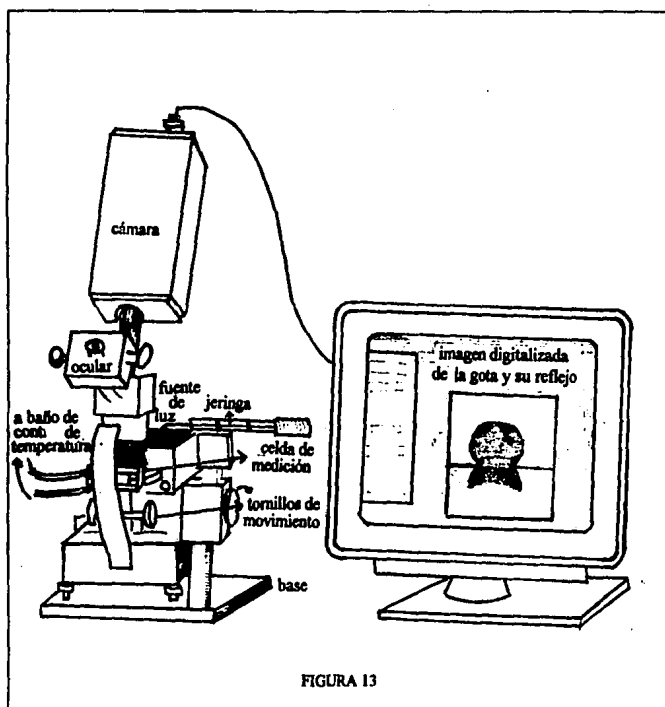


FIGURA 13

El sistema tiene una celda en la cual se coloca el sólido y posteriormente, se utiliza una jeringa para colocar la gota del líquido, en nuestro caso, de mercurio dental tridestilado Degussa. El tamaño de la muestra sólida puede ser de un máximo de 50 x 30 x 5 mm, lo cual es suficiente para el tamaño de las pastillas utilizadas (10 mm de diámetro, aproximadamente). Para controlar la temperatura, la celda permite la circulación de un fluido en canales por la parte superior e inferior de la misma. Se intentó utilizar un rango de temperatura de (10,80)°C, pero se presentaron dificultades experimentales que posteriormente serán expuestas y que tienen relación con el diseño de la celda.

Utilizando una fuente de luz fría colocada detrás de la celda, se recibe la imagen en un ocular, el cual está provisto de una escala goniométrica. Para poder recibir esta imagen claramente se cuenta con diversos tornillos de ajuste que permiten el movimiento de la celda a lo largo de los tres ejes, así como de un *prisma* para ajustar el contorno de la gota de manera que no existan distorsiones. El prisma funciona de la manera indicada en la figura 14.

Para lograr que la imagen de la gota este en foco y no exista ningún tipo de distorsión también se debe optimizar la iluminación. En principio, se puede ajustar una línea tangente al contorno de la gota que parta del punto en que se unen las tres fases y el ángulo de contacto será el punto en que se intersectan la línea tangente y la escala goniométrica. Una alternativa es emplear un paquete de software del fabricante. Mediante una cámara de video se registra el contorno de la gota, el cual es digitalizado y evaluado por el paquete de software G40, que proporciona el ángulo de contacto de manera automática. Para realizar la medición deberá aparecer en pantalla la gota completa y su reflejo. No es necesario que el reflejo aparezca completo, pero si indispensable que el contorno cercano a la línea de contacto sea claro. La línea de contacto sólido-líquido es donde la imagen de la gota se encuentra con su reflejo (figura 15).

Cuando los ángulos son menores de 90° y existe un buen reflejo de la gota en la superficie sólida, el programa ajusta la línea base a la línea de contacto de manera automática. Si el ángulo esperado es mayor de 90° y/o la superficie es no reflejante, la línea base deberá ser ajustada manualmente por el usuario. El que un material sea reflejante o no depende de su naturaleza, y para algunas de las alúminas utilizadas se presentó el caso de no ser suficientemente reflejantes. Por otro lado, el ángulo de estos materiales con mercurio es mayor de 90°, por lo que es necesario calibrar la línea base utilizando el ocular de goniómetro. El procedimiento utilizado fue el siguiente:

1. Se coloca una superficie reflejante y se pone una gota de mercurio sobre la superficie en la celda.
2. Utilizando el ocular del goniómetro, se colocan los extremos de la gota en la línea base del ocular.

3. Después se debe colocar la línea base de la computadora en forma manual a la imagen en pantalla.

De esta manera se ha creado una referencia y cuando se hace la medición en la muestra no-reflejante se ajusta la línea base horizontal del ocular a la superficie sólida, asegurando de esta manera que la línea base del paquete de software está ajustada correctamente y no habrá errores en la digitalización y evaluación del ángulo de contacto.

La posición correcta de la línea base es de gran importancia para la exactitud de la medición. Mientras más pequeños sean los ángulos, el programa no puede compensar correctamente las desviaciones debido a la disminución de la pendiente (figura 16).

Los ángulos de contacto medidos en este trabajo son los llamados de equilibrio estático. Para cada uno de los valores del ángulo de contacto, se tomaron en todos los casos 20 intervalos de 5 segundos entre mediciones realizadas sobre un mismo sistema. El propósito es asegurar que no hay variaciones importantes del ángulo de contacto con el tiempo, o en caso de que existan, conocer la manera en que lo hacen.

Para tener valores de comparación con los reportados en la literatura y asegurar que el goniómetro se utilizaba de manera adecuada, se midió el ángulo de contacto para el sistema mercurio-vidrio-aire. Se utilizaron cubreobjetos Represa pre-limpiados. De cualquier manera, al momento de ser usados, se utilizó la flama de un mechero para limpiarlos de posibles impurezas. Al ser observados por el ocular, presentaron huellas de polvo, aunque aparentemente no de grasa.

Los ángulos de contacto mercurio-vidrio medidos a temperatura ambiente se presentan a continuación.

Sistema mercurio-vidrio-aire

Temperatura ambiente

136.0	135.6
136.0	137.0
135.5	136.6
136.6	135.5
136.1	136.0
136.2	135.5

El ángulo de contacto promedio es de 136.05 y tiene una desviación estándar de 0.47. En la literatura ^[1] se reporta que el valor del ángulo de contacto para mercurio vidrio (o sílica) se encuentra en la vecindad de 140°.

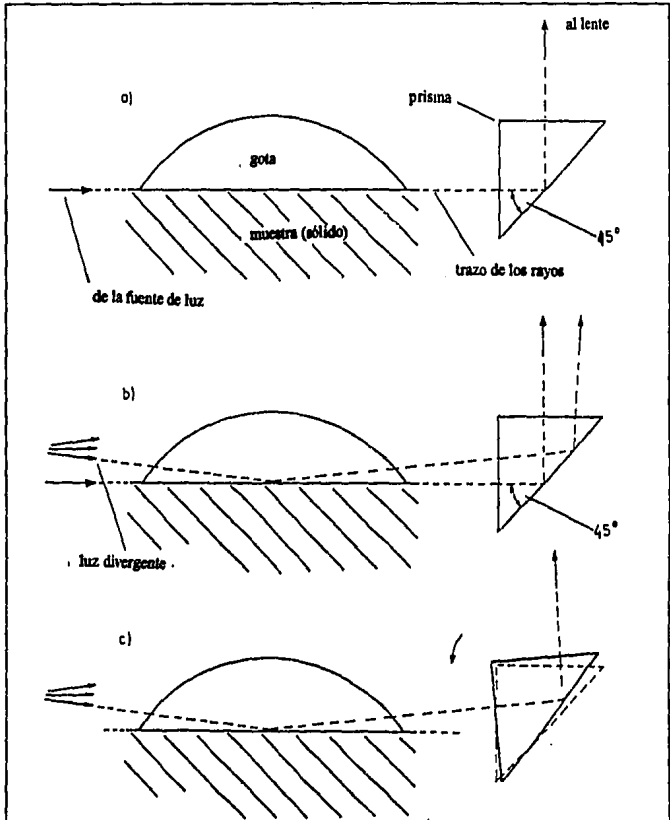
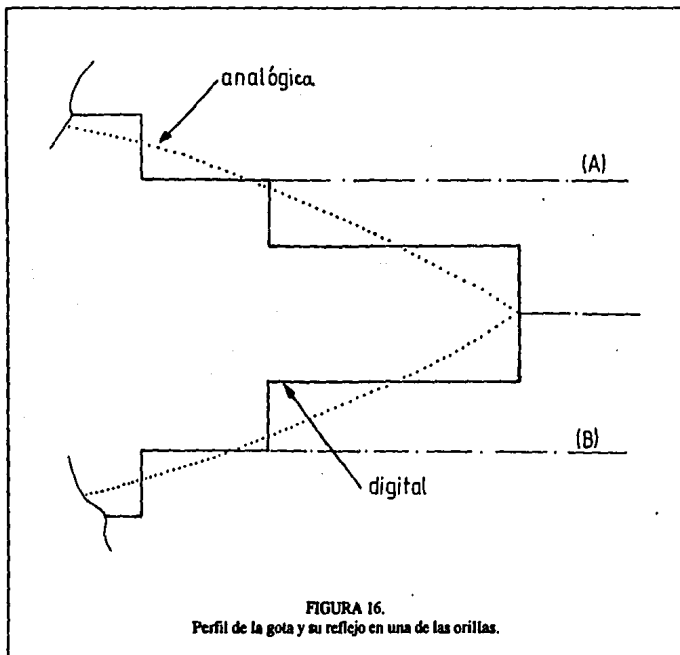
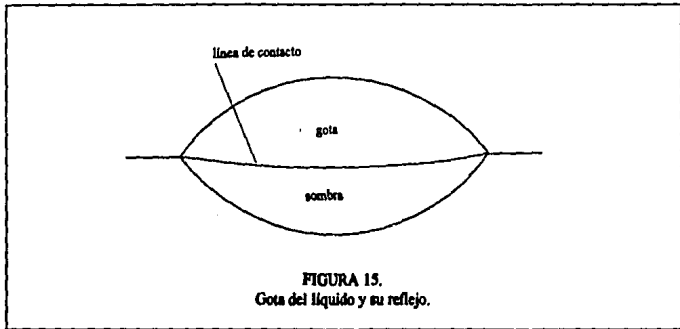


FIGURA 14

a) La forma de la gota no tendrá distorsiones en caso de que la luz incidente sea exactamente paralela y la inclinación del prisma sea de 45° contra el nivel del objetivo

b) El reflejo de la gota será aún visible si se utiliza la posición anterior para las fuentes de luz convencionales que siempre emiten haces de luz más o menos divergentes.

c) En la práctica, el prisma debe ser ajustado de manera que el reflejo de la gota sea aún visible. La ventaja es que los puntos de contacto sólido-líquido pueden ser vistos claramente.



III.2 SISTEMAS MERCURIO-SOPORTE DE CATALIZADOR

A. Soportes.

La siguiente etapa de experimentación consistió en medir el ángulo de contacto del sistema Hg-soporte de catalizador. La composición del soporte consiste en alúmina del tipo $\text{Al}(\text{OH})_3$ H-42 y otro compuesto adicional, pudiendo ser alguno de los siguientes:

- Atagel 50.
- Sepiolita de España.
- Sepiolita de Turquía.
- Negro de humo.

Los diferentes tipos de soportes fueron proporcionados al laboratorio de Termofísica en forma de pastillas cilíndricas extruídas con un diámetro aproximado de 0,8 a 1,5 mm. Con el propósito de formar una superficie adecuada para realizar las mediciones, los pellets fueron pulverizados en un mortero y se aplicó un tratamiento térmico consistente en introducir en una estufa el polvo obtenido durante 2 horas a una temperatura de entre 150 y 200 °C. Posteriormente se compactaron pastillas utilizando una prensa y una pastilladora. Después de efectuar varias pruebas se decidió seleccionar una presión de compactación de 400 kg/cm².

B. Control de temperatura

Cuando se realizaron mediciones del ángulo de contacto a temperatura controlada, el control de ésta fue llevado a cabo haciendo circular agua proveniente de un baño de control por unos canales en forma de U localizados en la parte superior e inferior de la celda. En la parte superior de celda se localizan dos aberturas; una de ellas se utiliza para introducir un termistor que registra la temperatura del aire de la celda, suponiéndose que esta temperatura es la correspondiente al sistema. Es necesario señalar que la celda utiliza varios materiales en su estructura: acero inoxidable (parte superior e inferior), ventanillas de cristal (parte posterior y anterior) y bisagras de teflón (mecanismo de apertura); debido al diferente comportamiento en la dilatación de estos materiales, especialmente entre el acero y el teflón, a temperaturas cercanas a 70°C se presentan problemas con el mecanismo de apertura de la celda. Puesto que no existe ningún tipo de aislante térmico en la celda y en las conexiones entre ella y el baño de control de temperatura, no se pueden alcanzar temperaturas superiores a los 80°C en el sistema.

Se estima que el control de temperatura fue realizado con $\pm 0,47^\circ\text{C}$.

III.3 REPRODUCIBILIDAD Y ESTIMACIÓN DE ERRORES.

Se presentan los resultados de un grupo de mediciones cuyo objetivo consistió en evaluar la influencia de variables tales como contaminación de la pastilla por polvo, grasa o humedad en la reproducibilidad de resultados, así como también verificar la eficiencia del sistema de control de temperatura utilizado.

Los resultados se presentan en la tabla siguiente:

TABLA 4

Composición del soporte	Temp. (°C)	Ángulo de contacto θ	Intervalo de confianza	Condiciones
10% negro de humo	50	152.6	± 0.29	misma pastilla
10% negro de humo	50	153.9	± 0.30	15 días después
10% sepiolita España	28	147.6	± 0.17	misma pastilla
10% sepiolita España	28	149.7	± 0.54	16 días después
30% atagel	50	153.6	± 0.33	misma pastilla
30% atagel	40	152.9	± 0.24	horas después

Cada uno de los valores de los ángulos de contacto reportados en la tabla son el promedio de 20 mediciones hechas a lo largo de 100 segundos. También se han calculado parámetros estadísticos como la desviación estándar y el intervalo de confianza.

La *desviación estándar* fue calculada de la siguiente manera:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2$$

donde s es desviación estándar,

n es el número de datos.

Y_i es el dato i ,

\bar{Y} es el promedio.

El *intervalo de confianza* fue calculado como se indica a continuación:

$$c \approx z_{\alpha/2} \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right)$$

donde $z_{\alpha/2} = 2.752$ (para $n=20$ y nivel de confiabilidad del 95%).

Durante este primer grupo de mediciones fue evidente que la limpieza de la pastilla es una de las variables que se deben cuidar para lograr una medición confiable, puesto que si existen zonas con depositación de polvo o partículas pequeñas, éstas pueden contar con el tamaño suficiente para alterar el perfil de la gota de tal manera que la imagen digitalizada corresponde al contorno de la gota más las partículas agregadas.

Si al manipular la pastilla se contamina con grasa, esta zona no será apropiada para la colocación de la gota de mercurio ya que ésta tenderá a desplazarse hacia otra zona.

Si se forman las pastillas y se dejan pasar varios días se observará que sufren una decoloración que puede ser en toda la pastilla o por zonas, probablemente indicando la absorción de humedad ambiental.

A partir de los resultados anteriores es claro que el valor único de 130° del ángulo de contacto del mercurio con cualquier sólido adoptado por convención es un valor alejado del experimental.

En cuanto a la estimación del error en las mediciones, éste es función de una gran cantidad de factores, por ejemplo: pureza del mercurio, preparación de la pastilla, presencia de polvo y otros contaminantes, variación de la temperatura, ajuste de la línea base, iluminación perpendicular, tamaño de la gota, etcétera. Es claro que resulta muy difícil evaluar la contribución de cada uno de los factores mencionados al error, por lo que se ha decidido considerar la reproducibilidad como una medida del error.

Se puede hablar de dos tipos de reproducibilidad:

- La primera es entre mediciones hechas sobre una misma pastilla a la misma temperatura y se encuentra que es de 0.86° .
- La segunda es la que se presenta entre pastillas distintas pero con la misma composición y la misma temperatura. En este caso se puede encontrar una diferencia de 3 a 4° entre mediciones.

Johnson^[21] considera que para este tipo de método se puede esperar una exactitud en el ángulo de contacto de ± 1 a 2° . Para las mediciones que se hicieron en este trabajo, la limitación para la reproducibilidad no es el método, sino el control de los factores que afectan la superficie del sólido.

Capítulo IV

PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

IV.1 ÁNGULO DE CONTACTO

En seguida se presentan tablas donde se muestran los ángulos de contacto medidos para los diferentes soportes de alúmina y material adicional.

TABLA 5
ALÚMINA-SEPIOLITA DE ESPAÑA

TEMP. °C	COMPOSICIÓN (% sepiolita de España)					Media
	0%	10%	30%	50%	100%	
10°		149.10	145.60	142.50	147.45	146.16
			146.50	150.35		
15°		150.90	151.90	143.10	154.10	149.48
			151.95	153.25		
25°		150.60	151.70	145.10	149.90	150.42
			154.25	153.40		
35°		152.60	148.80	153.50	150.40	
	151.35	153.30	152.20	152.50	153.90	152.38
			152.23	152.60		
45°		156.00	150.90	145.60	152.90	
	151.20	150.60	151.40	156.00	151.50	151.90
60°		152.90	151.30	149.30	151.00	
						151.13
70°		157.15	151.50	155.50	155.50	
						154.91
Media	151.28	152.57	150.79	150.21	151.85	

TABLA 6
ALÚMINA-ATAGEL 50

TEMP. °C	COMPOSICIÓN (% atagel)						Media
	0%	10%	30%	50%	70%	100%	
10°		148.70	147.80	150.30	149.50	149.00	
							149.06
15°		152.80	150.00	148.50	153.20	148.40	
							150.17
25°		144.50	156.20	146.40	148.20	150.60	
							149.32
35°		154.30	153.30	145.30	151.80	150.50	
		151.35	153.50	152.70	155.50	154.30	152.29
45°		151.80	155.50	147.60	151.30	150.60	
		151.20	149.30	154.40		152.60	151.83
60°		149.90	153.10	142.80	147.90	142.80	
							147.30
70°		147.80	146.60	147.60	151.10	148.30	
							148.28
Media	151.28	150.29	151.23	148.00	151.10	150.29	

En las tablas anteriores, cada renglón representa un lote de material a una temperatura dada, por lo que a una misma temperatura y composición, el valor del ángulo reportado corresponde a las mediciones realizadas sobre diferentes pastillas. Así mismo, en la última columna se presentan las medias de los ángulos obtenidos a una misma temperatura sin considerar las diferencias en composición y en el último renglón se encuentran las medias obtenidas a una misma composición y distintas temperaturas. Los reportes completos de las mediciones para obtener los resultados contenidos en las siguientes tablas están registrados en el Apéndice A.

Durante la realización de las mediciones en los dos grupos anteriores se observó condensación de la humedad atmosférica a temperaturas cercanas a 10 y 15°C. Existe una aparente disminución del ángulo de contacto debido a la condensación de agua. Esto podría explicarse si consideramos la formación de una película de agua sobre el sistema, lo cual altera el perfil de la gota. Por otro lado, a la temperatura de 70° se presenta el

problema de apertura de la celda. Considerando lo anterior y con el fin de contar con un conjunto final de resultados del ángulo de contacto para la siguiente parte del trabajo, se ha decidido considerar sólo las temperaturas de 35 y 45°C para las series de sepiolita de España y atagel 50, a las cuales no es probable que se haya presentado condensación ni existen dificultades en el manejo de la celda.

Los ángulos de contacto resaltados a las temperaturas de 35 y 45°C son aquéllos que se consideran más confiables debido a las condiciones en que se llevó a cabo la experimentación. Estas condiciones consistieron en la preparación de pastillas frescas para las mediciones, desechándose las anteriores. Con lo anterior se pretende que las pastillas estén libres de humedad y otros contaminantes. El mercurio también procede de un frasco nuevo.

Para la serie de alúmina y sepiolita de España se puede consultar el reporte completo de mediciones en las tablas 15 y 18 del Apéndice A.

TABLA 7

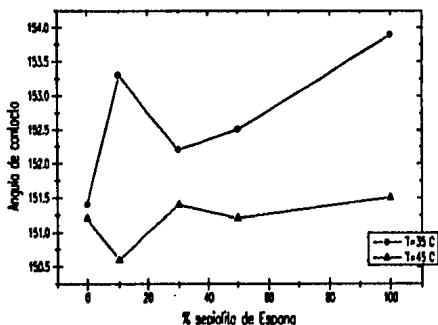
ALÚMINA-SEPIOLITA DE ESPAÑA			
% sepiolita de España	35°C	45°C	Promedio
0	151.4	151.2	151.3
10	153.3	150.6	151.9
30	152.2	151.4	151.8
50	152.5	151.2	152.5
100	153.9	151.5	152.7

El reporte completo de resultados para la serie de alúmina y atagel 50 se encuentra en las tablas 16 y 19 del Apéndice A.

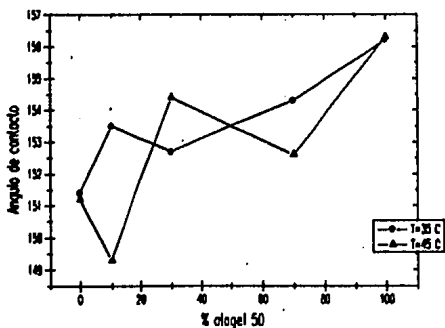
TABLA 8

ALÚMINA-ATAGEL 50			
% atagel 50	35°C	45°C	Promedio
0	151.4	151.2	151.3
10	153.5	149.3	151.4
30	152.7	154.4	153.5
50	155.5	—	—
70	154.3	152.6	153.5
100	156.2	156.3	156.3

GRÁFICA 1
Ángulo de contacto como función de la composición de sepiolita de España



GRÁFICA 2
Ángulo de contacto como función de la composición de atigel 50

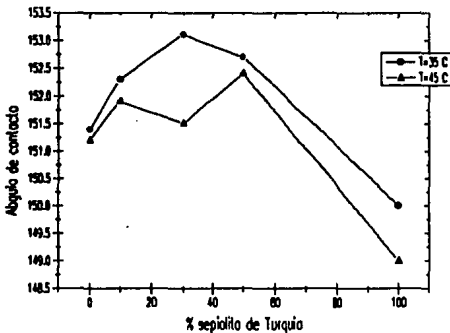


Para la serie de soportes constituidos por alúmina y sepiolita de Turquía las mediciones con que se cuenta fueron a las temperaturas de 35 y 45°C. El reporte completo de mediciones se encuentra en las tablas 17 y 20 del Apéndice A.

TABLA 9

ALÚMINA-SEPIOLITA DE TURQUÍA			
% sepiolita de Turquía	35°C	45°C	Promedio
0	151.4	151.2	151.3
10	152.3	151.9	152.1
30	153.1	151.5	152.3
50	152.7	152.4	152.5
100	150.0	149.0	149.5

GRÁFICA 3
Ángulo de contacto como función de la composición de sepiolita de Turquía



Para las tres series de soportes, el promedio de los valores a ambas temperaturas se utiliza para el cálculo de las distribuciones de tamaño de poro.

Puede observarse en las gráficas 1 y 2 que los ángulos de contacto siguen una tendencia a aumentar conforme se incrementa el porcentaje de sepiolita de España o atagel 50. En la gráfica 3, los ángulos inicialmente parecen aumentar con el porcentaje de sepiolita de Turquía y después disminuyen. Es complicado intentar relacionar este comportamiento a factores propios de la estructura porosa de los soportes, por ejemplo, área superficial. Por otro lado, es deseable comprobar el valor del ángulo de contacto para la sepiolita de Turquía y preparar un soporte con un 70% de sepiolita de Turquía para comprobar o descartar esta tendencia.

IV.2 DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE PORO

En el Apéndice B se puede consultar el principio de la técnica experimental de porosimetría de mercurio, el desarrollo de las expresiones para obtener las distribuciones de tamaño de poro y de área superficial. También se anexan los datos experimentales obtenidos en el porosímetro Autoscan-33^[6] y un programa en lenguaje Fortran utilizado para realizar el cálculo de las distribuciones.

Para ejemplificar la forma en que funciona el programa, se presenta a continuación un desarrollo de los cálculos para una de las muestras. Al azar, se seleccionó el soporte con una composición de 10% sepiolita de España y 90% de alúmina.

Los datos presión-volumen obtenidos experimentalmente se tabulan en la primera y segunda columna de la tabla 10. A partir de la ecuación siguiente:

$$r = \frac{2\gamma \cos\theta}{P}$$

se obtienen la tercera y cuarta columnas que corresponden al radio de poro calculado cuando se utilizan el ángulo de contacto convencional de 130° y el experimental de 151.9°, respectivamente y en ambos casos se tomó la tensión superficial $\gamma=480 \text{ ergs/cm}^2$. Para utilizar la presión en lb/in^2 y el volumen en cm^3/g se requiere dividir entre $6.895\text{e-}4$ para obtener el radio en Å.

TABLA 10

Presión (lb/in ²)	Volumen intruido (cm ³ /g)	Radio de poro (Å) $\theta=130^\circ$	Radio de poro (Å) $\theta=151.9^\circ$
75	0.03881	11932.8200	16376.0134
150	0.05527	5966.4120	8188.0067
300	0.05527	2983.2060	4094.0034
450	0.08310	1988.8040	2729.3356
600	0.09304	1491.6030	2047.0017
675	0.09543	1325.8690	1819.5570
750	0.13121	1193.2820	1637.6013
900	0.27435	994.4019	1364.6678
940	0.32167	952.0870	1306.5968
1050	0.35388	852.3445	1169.7152
1200	0.37694	745.8015	1023.5008
1350	0.40159	662.9346	909.7785
1530	0.42147	584.9423	802.7458
1740	0.43340	514.3458	705.8626
1950	0.47714	458.9547	629.8467
2250	0.45726	397.7608	545.8671
2550	0.46918	350.9654	481.6475
3900	0.49304	229.4774	314.9233
4950	0.50497	180.8004	248.1214
7950	0.52087	112.5738	154.4907
10950	0.52883	81.7317	112.1645
16950	0.54473	52.8001	72.4602
24450	0.55666	36.6038	50.2332
33000	0.55984	27.1201	37.2182

GRÁFICA 4
Curva de presurización

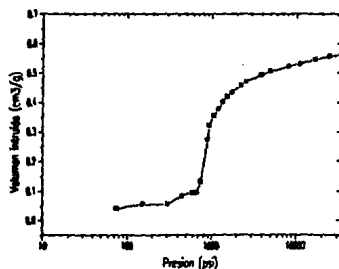


TABLA II

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Presión P lb/in ²	Volumen V cm ³ /g	Radio de poro @130° r Å	Radio de poro @151.9° r Å	Presión media p lb/in ²	Incre- mento volumen ΔV cm ³ /g	P ΔV	Σ P ΔV	Área superfi- cial @130° m ² /g	Área superfi- cial @151.9° m ² /g	ΔV/ Δ[log(r)] cm ³ /g Å
75	0.0388	11932.82	16376.01					0.0000	0.0000	0.0000
150	0.0553	5966.412	8188.006	112.5	0.0165	1.8519	1.8519	0.0414	0.0302	0.0547
300	0.0775	2983.206	4094.003	225	0.0223	5.0099	6.8618	0.1533	0.1117	0.1264
450	0.0831	1988.804	2729.335	375	0.0056	2.0875	8.9493	0.2000	0.1457	0.0446
600	0.0930	1491.603	2047.001	525	0.0099	5.2187	14.1680	0.3166	0.2307	0.1943
675	0.0954	1325.869	1819.557	637.5	0.0024	1.5209	15.6889	0.3506	0.2555	0.0521
750	0.1312	1193.282	1637.601	712.5	0.0358	25.4970	41.1859	0.9204	0.6707	0.4519
900	0.2744	994.4019	1364.667	825	0.1431	118.0915	159.2774	3.5594	2.5937	7.5795
940	0.3217	952.0870	1306.596	920	0.0473	43.5308	202.8082	4.5322	3.3025	0.9845
1050	0.3539	852.3445	1169.715	995	0.0322	32.0457	234.8538	5.2483	3.8244	0.5554
1200	0.3769	745.8015	1023.500	1125	0.0231	25.9444	260.7983	5.8281	4.2468	0.4508
1350	0.4016	662.9346	909.7785	1275	0.0247	31.4314	292.2297	6.5305	4.7587	0.4535
1530	0.4215	584.9423	802.7458	1440	0.0199	28.6281	320.8577	7.1703	5.2248	0.3559
1740	0.4334	514.3458	705.8626	1635	0.0119	19.5031	340.3608	7.6061	5.5424	0.2411
1950	0.4453	458.9547	629.8467	1845	0.0119	22.0079	362.3687	8.0979	5.9008	0.1919
2250	0.4573	397.7608	545.8671	2100	0.0119	25.0496	387.4184	8.6577	6.3087	0.2194
2550	0.4692	330.9654	481.6475	2400	0.0119	28.6284	416.0468	9.2975	6.7749	0.0646
3900	0.4930	229.4774	314.9233	3225	0.0239	76.9382	492.9850	11.0168	8.0278	0.2304
4950	0.5050	180.8004	248.1214	4425	0.0119	52.7836	545.7686	12.1964	8.8873	0.0580
7950	0.5209	112.5738	154.4907	6450	0.0159	102.5840	648.3526	14.4889	10.5578	0.1144
10950	0.5288	81.7317	112.1645	9450	0.0080	75.1492	723.5018	16.1682	11.7815	0.0419
16950	0.5447	52.8001	72.4602	13950	0.0159	221.8692	945.3710	21.1264	15.3944	0.1000
24450	0.5567	36.6038	50.2332	20700	0.0119	246.9179	1192.288	26.6443	19.4152	0.0916
33000	0.5598	27.1201	37.2182	28725	0.0032	91.3714	1283.660	28.6862	20.9031	

La tabla 11 contiene el ejemplo de como se obtiene la distribución de tamaño de poro y del área superficial del soporte constituido por 10% de sepiolita de España. La información contenida en cada una de las columnas se detalla a continuación:

- Columna 1: Presión aplicada. Variable independiente experimental.
- Columna 2: Volumen de mercurio intruido. Variable dependiente experimental.
- Columna 3: Radio de poro utilizando el valor convencional del ángulo de contacto mercurio-soporte (130°).

$$\eta = \frac{-2 \times 480 \times \cos(130^\circ)}{P_i \times 6.895e-4}$$

- Columna 4: Radio de poro utilizando el valor experimental del ángulo de contacto mercurio-soporte (151.9° , en este caso).

$$\eta = \frac{-2 \times 480 \times \cos(151.9^\circ)}{P_i \times 6.895e-4}$$

- Columna 5: Presión media.

$$\bar{P} = \frac{P_i + P_{i-1}}{2}$$

- Columna 6: Incremento de volumen.

$$\Delta V = V_i - V_{i-1}$$

- Columna 7: $\bar{P} \Delta V$ es el área de un trapecio en la curva de presurización.

- Columna 8: $\Sigma \bar{P} \Delta V$ es la suma de las áreas de los pequeños trapecios, es por

lo tanto, la integral gráfica de $\int_{0.0188}^{0.5598} P dV$.

- Columna 9: El área superficial se calcula como $S_g = -\frac{1}{\gamma \cos \phi} \int_{V_0}^{V_{\text{máx}}} P dV$, por lo tanto, si el ángulo de contacto se toma como 130° y la tensión superficial igual

$$480 \text{ erga/cm}^2, S_g = -\frac{6.895e-4}{480 \times \cos 130^\circ} \times \Sigma \bar{P} \Delta V$$

- Columna 10: Área superficial obtenida utilizando el ángulo de contacto experimental (151.9°):

$$S_g = -\frac{6.895e-4}{480 \times \cos 151.9^\circ} \times \Sigma \bar{P} \Delta V$$

- Columna 11: La distribución de tamaño de poro se calcula de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta V}{\Delta[\log(r)]} = \frac{\Delta V}{\log\left(\frac{r_i}{r_{i-1}}\right)} = \frac{\Delta V}{\log\left(\frac{P_{i-1}}{P_i}\right)}$$

Es necesario aquí hacer el siguiente análisis: existe una diferencia importante entre el valor convencional del ángulo de contacto y el valor experimental. Esta diferencia es, en general, de aproximadamente 20° y representa casi un 15%. Este porcentaje es por sí mismo alto, pero lo que es más importante es que la relación entre los cosenos de estos ángulos muestra una diferencia de aproximadamente un 25%. Puesto que en la construcción de la distribución de radio de poro y en la de área superficial interviene el coseno del ángulo de contacto, la diferencia que se encuentra entre aquéllas calculadas con un ángulo de 130° y con el experimental debe representar el mismo porcentaje de error. Por ejemplo, a partir de los resultados obtenidos en la tabla 11, se encuentra que a la presión de 900 psi se presenta el radio de poro más frecuente, correspondiendo a 994.4Å @ 130° y a 1364.7Å @ 151.9° . El radio de poro de 994.4Å es menor que 1364.7Å en un 27%. Por lo que respecta al área superficial, se debe presentar la misma diferencia porcentual y así tenemos que el área superficial tiene un valor de $28.7 \text{ m}^2/\text{g}$ @ 130° y de $20.9 \text{ m}^2/\text{g}$ @ 151.9° con una diferencia de, efectivamente, 27%.

Las tablas 12, 13 y 14 y en las gráficas 5,6 y 7 se muestran los valores del radio de poro más frecuente para los distintos soportes así como la relación entre los radios calculados utilizando el ángulo de contacto convencional y el experimental.

En las gráficas 8 a 11 están las distribuciones de radio de poro para los soportes con contenido de sepiolita de España, de las gráficas 12 a 15 las de sepiolita de Turquía y de las gráficas 16 a 20 las de atigel 50. En la gráfica 21 está la distribución de radio de poro para la alúmina pura.

TABLA 12

ALÚMINA-SEPIOLITA DE ESPAÑA			
Radio promedio			
Å			
%	$\theta=130^\circ$	$\theta=\text{exp}$	$r(\theta=130^\circ)/r(\theta=\text{exp})$
0	994.40	1356.96	0.73281
10	952.09	1310.23	0.72666
30	962.32	1319.41	0.72936
50	828.67	1143.52	0.72467
100	426.17	589.16	0.72330

TABLA 13

ALÚMINA-SEPIOLITA DE TURQUÍA			
Radio promedio			
Å			
%	$\theta=130^\circ$	$\theta=\text{exp}$	$r(\theta=130^\circ)/r(\theta=\text{exp})$
0	994.40	1356.96	0.73281
10	662.93	911.46	0.72730
30	745.80	1027.29	0.72599
50	511.41	703.13	0.72733
100	161.25	216.15	0.74601

Las tablas 12, 13 y 14 y en las gráficas 5,6 y 7 se muestran los valores del radio de poro más frecuente para los distintos soportes así como la relación entre los radios calculados utilizando el ángulo de contacto convencional y el experimental.

En las gráficas 8 a 11 están las distribuciones de radio de poro para los soportes con contenido de sepiolita de España, de las gráficas 12 a 15 las de sepiolita de Turquía y de las gráficas 16 a 20 las de atigel 50. En la gráfica 21 está la distribución de radio de poro para la alúmina pura.

TABLA 12

ALÚMINA-SEPIOLITA DE ESPAÑA			
Radio promedio			
Å			
%	$\theta=130^\circ$	$\theta=\text{exp}$	$r(\theta=130^\circ)/r(\theta=\text{exp})$
0	994.40	1356.96	0.73281
10	952.09	1310.23	0.72666
30	962.32	1319.41	0.72936
50	828.67	1143.52	0.72467
100	426.17	589.16	0.72330

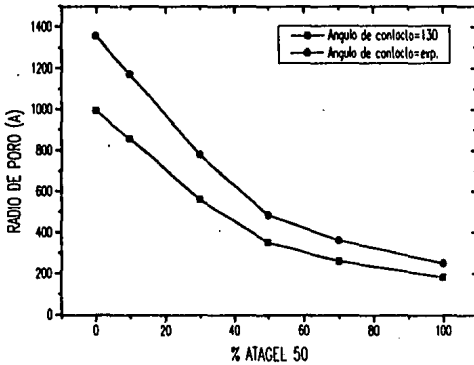
TABLA 13

ALÚMINA-SEPIOLITA DE TURQUÍA			
Radio promedio			
Å			
%	$\theta=130^\circ$	$\theta=\text{exp}$	$r(\theta=130^\circ)/r(\theta=\text{exp})$
0	994.40	1356.96	0.73281
10	662.93	911.46	0.72730
30	745.80	1027.29	0.72599
50	511.41	703.13	0.72733
100	161.25	216.15	0.74601

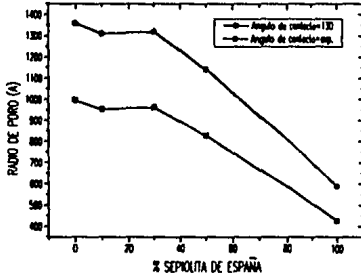
TABLA 14

ALÚMINA-ATAGEL 50			
Radio promedio			
Å			
%	$\theta=130^\circ$	$\theta=exp$	$r(\theta=130^\circ)/r(\theta=exp)$
0	994.40	1356.96	0.73281
10	858.06	1172.03	0.73211
30	559.35	778.77	0.71825
50	350.97	484.31	0.72468
70	259.41	361.17	0.71825
100	180.80	249.49	0.72464

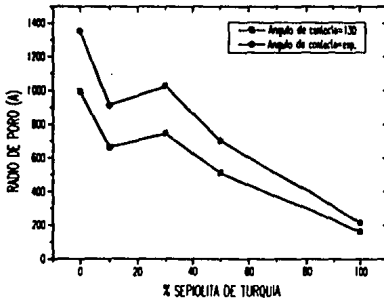
GRÁFICA 5
Radio promedio de poro
alúmina-atagel 50



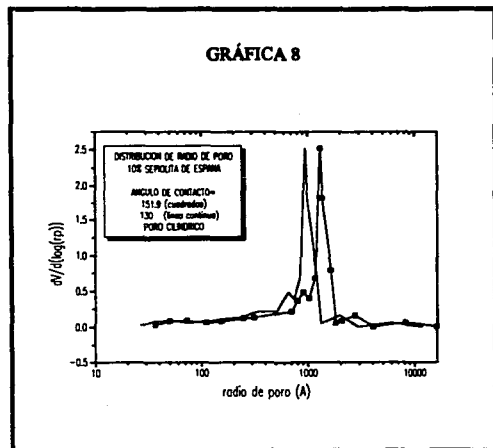
GRÁFICA 6
Radio promedio de poro
alúmina-sepiolita de España



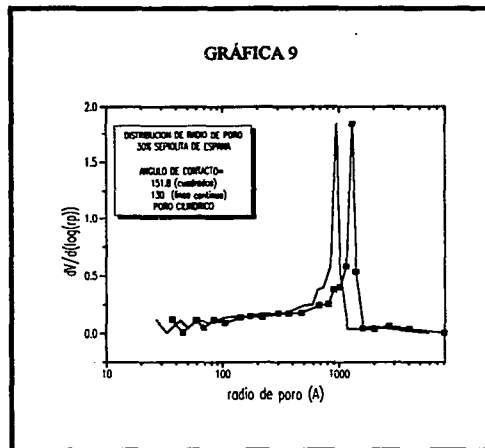
GRAFICA 7
Radio promedio de poro
alúmina-sepiolita de Turquía



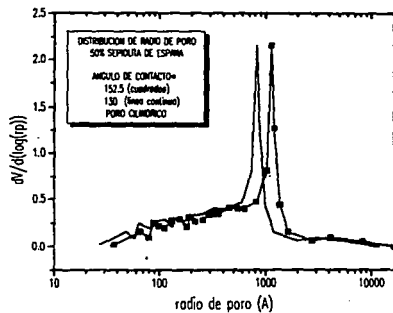
GRÁFICA 8



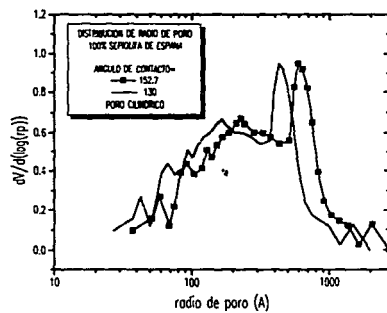
GRÁFICA 9



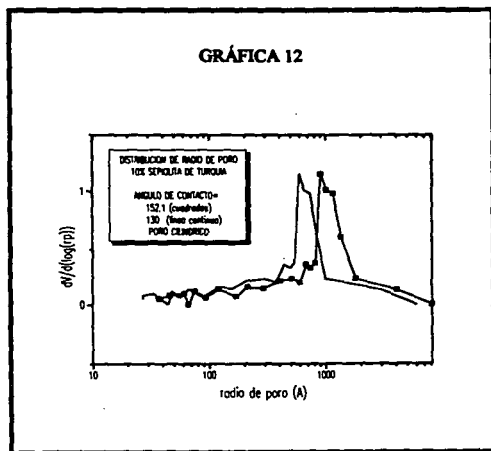
GRÁFICA 10



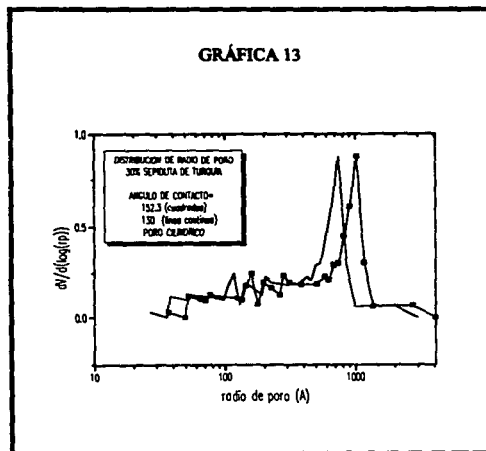
GRÁFICA 11



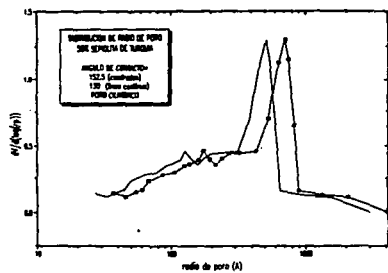
GRÁFICA 12



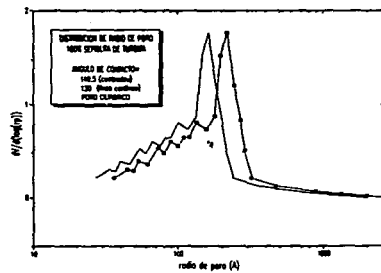
GRÁFICA 13



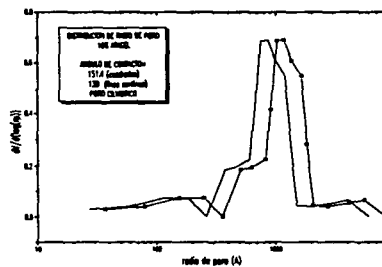
GRÁFICA 14



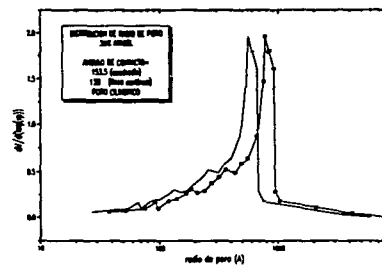
GRÁFICA 15



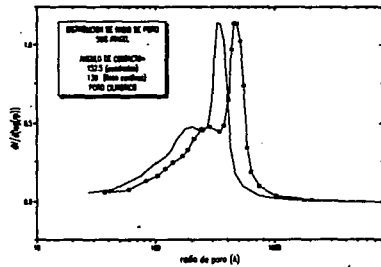
GRÁFICA 16



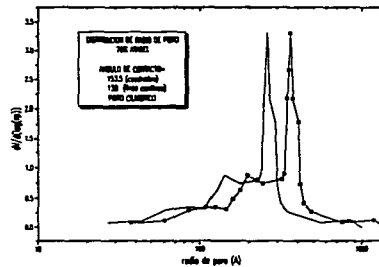
GRÁFICA 17



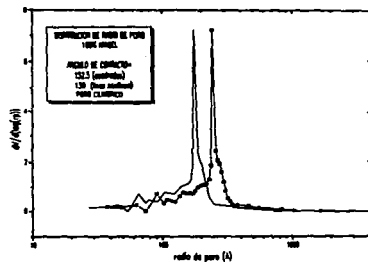
GRÁFICA 18



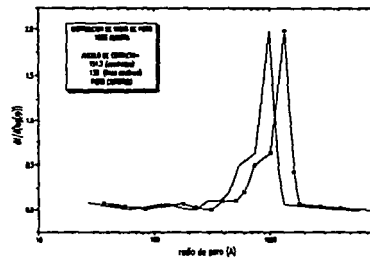
GRÁFICA 19



GRÁFICA 20



GRÁFICA 21



La consecuencia inmediata de una distribución desplazada a la derecha se observa en la disminución de los valores del área superficial.

TABLA 15

ALÚMINA-SEPIOLITA DE ESPAÑA			
Área superficial de macroporos m ² /g			
%	$\theta=130^\circ$	$\theta=\text{exp}$	$A(\theta=\text{exp})/$ $A(\theta=130^\circ)$
0	24.14	17.69	0.73
10	28.58	20.77	0.73
30	32.93	24.02	0.73
50	55.66	40.33	0.72
100	96.48	69.79	0.72

TABLA 16

ALÚMINA-SEPIOLITA DE TURQUÍA			
Área superficial de macroporos m ² /g			
%	$\theta=130^\circ$	$\theta=\text{exp}$	$A(\theta=\text{exp})/$ $A(\theta=130^\circ)$
0	24.14	17.69	0.73
10	34.68	25.22	0.73
30	35.60	25.84	0.73
50	79.74	58.00	0.73
100	145.77	108.75	0.75

TABLA 17

ALÚMINA-ATAGEL 50			
Área superficial de macroporos m ² /g			
%	$\theta=130^\circ$	$\theta=\text{exp}$	$A(\theta=\text{exp})/$ $A(\theta=130^\circ)$
0	24.14	17.69	0.73
10	18.43	13.49	0.73
30	51.77	37.18	0.72
50	51.24	37.13	0.73
70	85.35	61.30	0.72
100	115.93	86.15	0.74

Las tablas de datos de caracterización de los soportes tienen los números 18, 19 y 20; la forma en que se obtuvo cada una de las columnas es la explicada a continuación:

- Columna 1: Porcentaje en peso del material aditivo.
- Columna 2: Área BET es el área superficial determinada a partir de la adsorción de nitrógeno [6].
- Columna 3: Volumen total de poros es la suma de volumen de mesoporos y del volumen de macroporos.
- Columna 4: Volumen de mesoporos (es decir, con radios de poro comprendidos entre 10 y 250Å) se estimó sumando:
 - a) el volumen de mesoporos con radios de poro entre 10 y 27Å utilizando la distribución de volumen de poros acumulativo por desorción de nitrógeno [6].
 - b) el volumen de mesoporos con radios de poro entre 27 y 250Å utilizando la distribución de volumen de poros acumulativo por intrusión de mercurio obtenida con $\theta=130^\circ$.
- Columna 5: Volumen de macroporos (es decir, con radios de poro mayores a 250Å) se estimó utilizando la distribución de volumen de poros acumulativo por intrusión de mercurio obtenida con $\theta=130^\circ$.
- Columna 6: Volumen de mesoporos (radios de poro comprendidos entre 10 y 250Å) se estimó sumando:
 - a) el volumen de mesoporos con radios de poro entre 10 y 27Å utilizando la distribución de volumen de poros acumulativo por desorción de nitrógeno [6].
 - b) el volumen de mesoporos con radios de poro entre 27 y 250Å utilizando la distribución de volumen de poros acumulativo por intrusión de mercurio obtenida con $\theta=exp$.
- Columna 7: Volumen de macroporos (radios de poro mayores a 250Å) se estimó utilizando la distribución de volumen de poros acumulativo por intrusión de mercurio obtenida con $\theta=exp$.

TABLA 18

1	2	3	4	5	6	7
% sepiolita de España	Área BET m^2/g	Volumen total poros cm^3/g	Volumen mesoporos cm^3/g	Volumen macroporos cm^3/g @ $\theta = 130^\circ$	Volumen mesoporos cm^3/g	Volumen macroporos cm^3/g @ θ exp
0	175.0	0.69	0.285	0.405	0.280	0.410
10	154.0	0.68	0.20	0.48	0.175	0.505
30	196.0	0.56	0.26	0.3	0.235	0.325
50	176.0	0.81	0.32	0.49	0.271	0.539
100	122.0	0.75	0.41	0.34	0.326	0.424

TABLA 19

1	2	3	4	5	6	7
% sepiolita de Turquía	Área BET m^2/g	Volumen total poros cm^3/g	Volumen mesoporos cm^3/g	Volumen macroporos cm^3/g @ $\theta = 130^\circ$	Volumen mesoporos cm^3/g	Volumen macroporos cm^3/g @ θ exp
0	175.0	0.69	0.285	0.405	0.280	0.410
10	283.3	0.73	0.26	0.47	0.240	0.490
30	233.0	0.55	0.31	0.24	0.278	0.272
50	222.0	0.80	0.41	0.39	0.350	0.450
100	201.0	0.75	0.65	0.10	0.565	0.185

TABLA 20

1	2	3	4	5	6	7
% atagel 50	Área BET m^2/g	Volumen total poros cm^3/g	Volumen mesoporos cm^3/g	Volumen macroporos cm^3/g @ $\theta = 130^\circ$	Volumen mesoporos cm^3/g	Volumen macroporos cm^3/g @ θ exp
0	175.0	0.69	0.285	0.405	0.280	0.410
10	177.0	0.53	0.22	0.31	0.206	0.324
30	158.0	0.83	0.34	0.49	0.284	0.546
50	172.0	0.56	0.32	0.24	0.252	0.308
70	156.0	0.76	0.47	0.29	0.340	0.420
100	126.0	0.74	0.63	0.11	0.492	0.248

IV.3. DIFUSIVIDAD Y FACTOR DE EFECTIVIDAD

La porosidad es otro de los factores que intervienen en la evaluación de la difusividad efectiva en los soportes. Para calcular la porosidad, se requiere del volumen intruido y de la densidad de la pastilla del soporte.

$$\epsilon_i = \rho_i V_i \quad i = \text{total}, \mu^{**}, M$$

Al momento de escribir esto, no se han medido experimentalmente las densidades, por lo que se toma un valor supuesto de 1 g/cm³. La tabla 21 muestra las porosidades para la serie de alúmina-sepiolita de España.

TABLA 21

% sepiolita de España	ρ_p g/cm ³	ϵ total	ϵ_μ @ $\theta = 130^\circ$	ϵ_M @ $\theta = 130^\circ$	ϵ_μ @ θ exp	ϵ_M @ θ exp
10	1	0.68	0.2	0.48	0.175	0.505
30	1	0.56	0.26	0.3	0.235	0.325
50	1	0.81	0.32	0.49	0.271	0.539
100	1	0.75	0.41	0.34	0.326	0.424

También se requerirá del coeficiente de difusividad D_{AB} para el cálculo de la difusividad efectiva. La difusividad de bulbo D_{AB} es un estimado hecho por Chang y Crynes^[9] para un aceite obtenido a partir de la refinación con un solvente de carbón. Otra opción es calcular este parámetro utilizando, por ejemplo, la ecuación de Wilke y Chang^[39] pero entonces se requeriría determinar propiedades para una fracción de petróleo, tales como viscosidad, volumen molar del soluto en su punto de ebullición normal. Puesto que el valor estimado por Chang y Crynes es razonable de acuerdo al orden de magnitud que se puede esperar para la difusión de líquidos (10^{-9}) y al estimado por otros autores^[37], es el que se adopta en este trabajo para todos los soportes.

$$D_{AB} = 0.19 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

** El subíndice μ se refiere, de aquí en adelante, a la región meso.

La ecuación de Knudsen para la difusividad es

$$D_{Ki} = \frac{4}{3} r_i \left(\frac{2}{\pi} \frac{RT}{PM_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{donde } i = \text{meso, macro}$$

La tabla 22 muestra los valores para la difusividad de Knudsen calculada a la temperatura de 673.15 K, peso molecular de 1750 kg/kgmol^[37,14] y al radio de poro correspondiente.

TABLA 22

% sepiolita de España	r_μ Å	$D_{K\mu}$ m ² /s	r_M @ $\theta = 130^\circ$ Å	r_M @ θ exp Å	D_{KM} @ $\theta = 130^\circ$ m ² /s	D_{KM} @ θ exp m ² /s
10	18.2	1.095E-07	952.09	1310.228	5.7281E-06	7.8828E-06
30	18.2	1.095E-07	962.32	1319.409	5.7896E-06	7.938E-06
50	17.2	1.0348E-07	828.67	1143.52	4.9855E-06	6.8798E-06
100	17.4	1.0468E-07	426.17	589.16	2.564E-06	3.5446E-06

En la tabla 23 se tabulan las difusividades D_M y D_μ , calculadas a partir de la ecuaciones:

$$\frac{1}{D_\mu} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{K\mu}}$$

$$\frac{1}{D_M} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KM}}$$

donde $D_{K\mu}$ es la difusividad tipo Knudsen en la región meso

D_{KM} es la difusividad tipo Knudsen en la región macro

Para evaluar la difusividad efectiva se ha seleccionado el modelo de Wakao-Smith^[14,41], cuya ecuación es:

$$D_e = \varepsilon_M^2 D_M + \frac{\varepsilon_\mu^2 (1 + 3\varepsilon_M)}{(1 - \varepsilon_M)} D_\mu$$

TABLA 23

% sepiolita de España	D_{μ} m ² /s	D_M @ $\theta = 130^\circ$ m ² /s	D_M @ θ exp m ² /s	D_c @ $\theta = 130^\circ$ m ² /s	D_c @ θ exp m ² /s
10	1.8967E-10	1.900E-10	1.900E-10	7.937E-11	7.797E-11
30	1.8967E-10	1.900E-10	1.900E-10	5.190E-11	5.072E-11
50	1.8965E-10	1.900E-10	1.900E-10	1.397E-10	1.343E-10
100	1.8966E-10	1.900E-10	1.900E-10	1.195E-10	1.137E-10

Debe notarse la poca diferencia entre la difusividad efectiva calculada a partir del ángulo de 130° y del ángulo experimental. Esto se debe a que el volumen intruido para la región macro utilizando la distribución de radio de poro obtenida con $\theta = 130^\circ$ y el volumen intruido en macroporos a partir de la distribución con θ experimental no presentan una diferencia considerable, mucho menos comparable a la encontrada entre ángulos. Para ejemplificar, vease la tabla 10; para determinar el volumen intruido de macroporos ($r \geq 250\text{Å}$) si se considera $\theta = 130^\circ$ en el cálculo de radio de poro, se tiene que el $V=0.489 \text{ cm}^3/\text{g}$ mientras que si se considera $\theta = 151.9^\circ$ $V=0.504 \text{ cm}^3/\text{g}$. Puede observarse que la diferencia entre ambos volúmenes de macroporos no es grande, representando apenas un 3%. Puesto que es el volumen intruido el parámetro utilizado para calcular porosidad, la difusividad efectiva es una función de este volumen.

Para calcular el módulo de Thiele se tomó la constante de reacción reportada por Chang y Crynes^[9] para la reacción de demetalación, puesto que no fue posible contar con una ecuación cinética simplificada para la hidrodesulfuración. No debe olvidarse que las reacciones de demetalación y de desulfuración están estrechamente relacionadas y forman parte del proceso de hidrotratamiento y en los reactores generalmente se llevan a cabo ambas reacciones, por lo que se debe considerar el funcionamiento de un catalizador tomando en cuenta los dos tipos de reacciones.

$$k_1^0 = 1.13 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / (\text{s kg}_{\text{cat}})$$

TABLA 24

% sepiolita de España	ϕ @ $\theta = 130^\circ$	ϕ @ θ exp	% dif.	η @ $\theta = 130^\circ$	η @ θ exp	% dif.
10	3.018486	3.04562	0.89%	0.446248	0.444044	0.50%
30	3.732845	3.776211	1.15%	0.392866	0.389933	0.75%
50	2.275483	2.320854	1.95%	0.511427	0.507222	0.83%
100	2.459667	2.522474	2.49%	0.494503	0.48883	1.16%

El módulo de Thiele fue calculado como se indica a continuación:

$$\phi_1 = R \sqrt{\frac{k_1^* \rho_p}{D_e}}$$

donde R es el radio de la pastilla de catalizador ($R=0.0008$ m), k_1^* es la constante de rapidez de la reacción de demetalación ($k_1^*=1.13 \times 10^{-6}$ m³/s kg_{cat.}), D_e es la difusividad efectiva.

En la ecuación 46 del capítulo II, se utiliza una constante de reacción por unidad de área y la constante de rapidez reportada por Crynes y Chang es por unidad de masa de catalizador, por lo tanto, no es necesario utilizar el área superficial en el módulo de Thiele.

El factor de efectividad es:

$$\eta = \frac{2}{\phi^2} [\phi \coth(\phi) - 1]$$

Debido a que las difusividades son similares, los módulos así como los factores de efectividad calculados no muestran variación considerable.

Si se utiliza otro modelo [28,37] que considera que la difusividad efectiva es proporcional a la macroporosidad y a la microporosidad:

$$D_e = \frac{D_{AB}}{\tau} \left[\epsilon_M \left(1 - \frac{r_{mol}}{r_M} \right)^4 + \epsilon_\mu \left(1 - \frac{r_{mol}}{r_\mu} \right)^4 \right]$$

donde r_{mol} es el radio de la molécula de reactivo que se difunde.

TABLA 25

% sepiolita de España	D_e @ $\theta = 130^\circ$ m ² /s	D_e @ θ exp m ² /s	ϕ @ $\theta = 130^\circ$	ϕ @ θ exp	% dif.	η @ $\theta = 130^\circ$	η @ θ exp	% dif.
10	8.7E-11	9.33E-11	2.88396	2.78360	3.61%	0.45737	0.46588	1.83%
30	5.89E-11	6.42E-11	3.50266	3.35598	4.37%	0.40901	0.41982	2.57%
50	9.9E-11	1.08E-10	2.70305	2.58926	4.39%	0.47284	0.48286	2.07%
100	6.97E-11	8.24E-11	3.22203	2.96264	8.76%	0.43005	0.45082	4.61%

La diferencia entre módulos y factores de eficiencia aumentan, pero los porcentajes siguen siendo pequeños. Se obtienen resultados análogos para los otros dos materiales (alúmina+sepiolita de Turquía y alúmina+atagel 50).

De acuerdo a lo anterior, puede decirse que utilizar un ángulo de contacto medido experimentalmente o el valor convencional de 130° no es relevante en la evaluación de la efectividad del catalizador cuando se considera tanto la contribución de la región meso como la macro. Esto se debe a que en la evaluación de la difusividad efectiva, y posteriormente en el módulo de Thiele y factor de efectividad del soporte, se utiliza información que incluye la obtenida por adsorción de nitrógeno (región micro y meso) así como la obtenida a partir de la porosimetría de mercurio (región meso y macro). La contribución de la región meso es bastante mayor que la de la región macro y es por esto que porcentajes de diferencia tan significativos como un 27% para datos de radio de poro más frecuente y área superficial en la región macro se vuelven despreciables al considerarlos en forma total.

Sin embargo, puede realizarse un cálculo ilustrativo para soportes unimodales hipotéticos con el propósito de determinar cuál es la eficiencia de tales soportes al no considerar la contribución de la región macro, esto es, $\epsilon_M=0$ en la ecuación de Wakao y Smith. La tabla 26 presenta los resultados obtenidos y se puede observar claramente que el factor de efectividad es bastante menor que el evaluado considerando la región macro, como era de esperarse al incrementarse la restricción a la difusión de moléculas de tamaño comparable al radio de poro. Obsérvese también que la diferencia en los factores de efectividad al considerar distintos ángulos de contacto también se incrementa.

Utilizando otros modelos, como por ejemplo el que introduce la modificación de Spry y Sawyer [28,37] se obtienen resultados análogos que presentan diferencias incluso más pronunciadas.

TABLA 26

% scapolita de España	D_e @ $\theta = 130^\circ$ m^2/s	D_e @ θ exp m^2/s	ϕ @ $\theta = 130^\circ$	ϕ @ θ exp	% dif.	η @ $\theta = 130^\circ$	η @ θ exp	% dif.
10	7.59E-12	5.81E-12	9.76	11.16	12.50%	0.184	0.163	12.68%
30	1.28E-11	1.05E-11	7.51	8.31	9.62%	0.231	0.212	9.03%
50	1.94E-11	1.39E-11	6.10	7.21	15.31%	0.274	0.239	14.64%
100	3.19E-11	2.02E-11	4.76	5.99	20.49%	0.332	0.278	19.29%

En este punto, es conveniente presentar la siguiente discusión: la demetalación es un proceso que está controlado por el proceso de difusión y la creación de una región de macroporos en el catalizador incrementará significativamente su eficiencia. Las moléculas

que se deben desulfurar son más pequeñas que aquéllas con átomos metálicos, por lo que puede esperarse que en la desulfuración la difusividad sea mayor. También se debe considerar que los sulfuros metálicos se depositan en los poros a través de la vida activa del catalizador como resultado de las reacciones de hidrodemetalación por lo que la actividad para la desulfuración está restringida por dicha depositación. Por los factores anteriores, puede considerarse que en el proceso de hidrodesulfuración controla la cinética de reacción. Se pretende que la eficiencia de los soportes estudiados también sea adecuada para este proceso debido a la existencia de la región de mesoporos.

Por otro lado, para lograr que la eficiencia de estos soportes bimodales sea aún mejor resulta evidente de la ecuación del módulo de Thiele que se puede disminuir el radio de la pastilla de catalizador o bien aumentar la difusividad, lo cual se lograría creando una región de macroporos mayor. Pero no debe olvidarse que los macroporos tienen menor área superficial por lo que si no se optimiza de manera apropiada la distribución bimodal se corre el riesgo de producir un catalizador sin problemas de difusión, pero con un funcionamiento muy pobre por su baja área superficial.

Si consideramos reducir el tamaño de pastilla de catalizador, tampoco puede olvidarse que si bien partículas pequeñas nos proporcionan una mayor eficiencia, también provocarán una mayor caída de presión en el lecho de catalizador en un reactor.

Capítulo V

CONCLUSIONES

Se encuentra experimentalmente que el ángulo de contacto entre el mercurio y las tres series de soportes compuestos por alúmina y otro material (sepiolita de España, atagel 50 o sepiolita de Turquía) es significativamente mayor a 130° . En general, la diferencia es aproximadamente de 20° independientemente de la composición y temperatura, por lo que se recomienda adoptar un valor de 150° para los soportes estudiados.

En la reproducibilidad de las mediciones del ángulo de contacto mercurio-soporte de catalizador intervienen varios factores pero entre los que se consideran aquí más importantes se cuentan la contaminación por diferentes causas de la pastilla de catalizador y del mercurio que se utiliza.

Si la técnica que se utiliza para caracterizar al sólido es la porosimetría de mercurio, se obtiene información referente a la región macro y a una parte de la región meso. Al realizar el cálculo de la distribución de tamaño de poro y de la distribución de área superficial, la diferencia encontrada entre el ángulo de contacto experimental y el valor convencional recomendado es un factor importante.

Sin embargo, y como ya se estableció anteriormente, la influencia del ángulo de contacto en el mecanismo de transferencia de masa es irrelevante debido a que en la evaluación de la difusividad efectiva, y posteriormente en el módulo de Thiele y factor de efectividad del soporte, se utiliza información que incluye la obtenida por adsorción de nitrógeno (región micro y meso) y la obtenida a partir de la porosimetría de mercurio (región meso y macro). La contribución principal proviene de la región meso y es por esto que porcentajes de diferencia de 27% para datos de radio de poro más frecuente y área superficial en la región macro, se vuelven despreciables al considerarlos en forma total.

De cualquier manera, se encontró que los soportes con una distribución bimodal tienen una eficiencia mayor que los soportes unimodales hipotéticos para el caso de las reacciones de hidrodemetalación. Se espera que las reacciones de hidrodesulfuración también demuestren ser más eficientes, lo que será posible probar cuando se cuente con la información pertinente (ecuación cinética simplificada y un estimado del coeficiente de difusión) para seguir un procedimiento similar al realizado para la hidrodemetalación. Otro resultado importante que se puede derivar, es evaluar el funcionamiento de tales soportes utilizando, o bien desarrollando, un modelo que considere la interdependencia de la demetalación y la desulfuración, esto es, dos de los tipos de reacciones más importantes en el hidropcesamiento.

Capítulo VI

SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

⊕ Uno de los objetivos principales del trabajo experimental será mejorar la reproducibilidad de las mediciones del ángulo de contacto. Para lograrlo se pueden implementar las siguientes recomendaciones:

Colocar en la celda de medición un cubreobjetos de vidrio y el soporte de catalizador lo más cercanos entre sí. Poner la gota de mercurio sobre cada uno de los sólidos. Después se deberá seguir el procedimiento de calibración de la línea base tal y como se explica en la página 47 para el sistema vidrio-mercurio. Ajustar la iluminación hasta que se obtenga un ángulo de contacto con alta reproducibilidad y después intentar la medición para el soporte mercurio.

Modificar el diseño de la celda para controlar la temperatura de forma eficiente así como la humedad del aire contenido.

Establecer un volumen de gota de mercurio a depositar sobre el sólido para evitar deformaciones por tamaño.

Controlar cuidadosamente la preparación, limpieza de la superficie y la adsorción de humedad de la pastilla y la pureza del mercurio.

⊕ Medir las densidades de las pastillas y utilizar tales datos en los cálculos realizados.

⊕ Procurar la obtención de una ecuación cinética simplificada para la hidrodesulfuración de una fracción pesada de crudo y la estimación de un coeficiente de difusión o bien, un valor experimental.

⊕ Estudiar otros soportes bimodales obtenidos mediante la incorporación a la alúmina de otro material, por ejemplo, otros tipos de sepiolitas, negro de humo, zeolitas, etc.

APÉNDICE A

MEDICIONES DEL ÁNGULO DE CONTACTO MERCURIO-SOPORTES DE CATALIZADOR

TABLA 1.
Composición: 10% negro de humo
90% alúmina

A10350		*****	*****	*****		*****	*****
Medición	Tiempo (s)	T=10 C	T=15 C	T=25 C	T=25 C	T=34.97 C	T=45 C
1	0	143.2	148.5	148.8	153.8	146.8	147.7
2	5	143.2	148.6	148.8	153.3	147.0	149.1
3	10	142.4	148.3	148.7	153.9	146.8	148.7
4	15	142.9	147.8	149.3	152.9	146.5	148.7
5	20	142.4	148.4	149.1	153.1	146.7	148.5
6	25	142.2	148.2	149.0	154.3	147.4	148.2
7	30	142.8	147.9	148.7	154.0	145.8	147.9
8	35	143.4	147.5	148.8	153.1	146.1	147.4
9	40	143.0	148.3	148.2	153.0	145.9	148.5
10	45	142.5	148.8	149.1	153.5	147.9	148.7
11	50	143.4	148.3	148.5	154.2	147.4	148.6
12	55	142.2	148.9	149.2	152.9	147.1	148.1
13	60	142.4	148.8	149.0	153.1	147.3	148.5
14	65	143.0	148.6	149.1	154.1	146.4	148.0
15	70	143.1	148.8	149.1	153.4	145.9	148.3
16	75	143.5	148.0	149.0	153.5	146.6	148.0
17	80	144.7	148.5	148.7	154.2	146.6	148.5
18	85	143.1	148.1	148.6	153.3	146.9	148.3
19	90	143.0	149.1	148.5	154.2	146.6	147.9
20	95	142.9	148.2	149.1	153.7	147.5	147.6
Angulo promedio		142.97	148.38	148.87	153.58	146.76	148.26
Desviación standard		0.5715	0.4034	0.2815	0.4833	0.5744	0.4321
Intervalo de confianza		0.3517	0.2482	0.1732	0.2974	0.3534	0.2659
Límite superior		143.32	148.63	149.04	153.87	147.11	148.53
Límite inferior		142.61	148.13	148.69	153.28	146.41	147.99

TABLA 2
Composición: 30% sepiolita de España
70% alúmina

A20550		****		*****		*****	*****	*****
Medición	Tiempo (s)	T=10 C	T=15.4 C	T=15.1 C	T=25 C	T= 25 C	T=35 C	T=45 C
1	0	144.0	148.7	146.7	155.3	151.6	153.5	152.4
2	5	144.7	149.0	146.3	155.2	152.5	154.7	151.5
3	10	146.1	149.4	146.3	155.6	151.2	154.4	152.3
4	15	145.9	148.9	146.6	155.8	151.3	154.0	152.3
5	20	146.6	148.4	146.6	155.3	151.3	155.2	152.0
6	25	144.0	148.7	146.3	155.8	152.4	153.9	152.7
7	30	146.0	149.0	146.5	155.3	151.8	154.7	151.8
8	35	146.0	149.1	146.6	155.3	151.6	154.2	152.3
9	40	146.3	149.1	146.4	156.0	151.6	154.2	152.2
10	45	145.6	149.0	146.6	154.7	151.7	154.2	152.4
11	50	146.2	148.3	145.2	155.6	151.6	153.7	152.4
12	55	145.7	148.9	146.2	155.3	152.4	154.6	152.2
13	60	145.5	149.4	147.3	155.3	152.2	154.7	152.0
14	65	146.6	149.0	146.9	155.8	151.9	154.2	152.2
15	70	146.0	148.6	146.8	155.0	152.3	153.2	152.4
16	75	145.2	148.6	146.7	154.3	152.4	153.9	152.4
17	80	144.1	148.9	146.5	155.2	152.6	154.6	152.4
18	85	145.8	148.3	146.2	155.1	152.5	154.2	152.2
19	90	146.0	148.8	146.6	155.9	151.7	154.8	152.3
20	95	145.1		146.5	152.4	152.4	154.1	152.2
Ángulo promedio		145.57	148.85	146.54	155.21	151.95	154.25	152.23
Desviación standard		0.8027	0.3169	0.2703	0.7793	0.4628	0.4807	0.2557
Intervalo de confianza		0.4939	0.2001	0.1663	0.4795	0.2848	0.2958	0.1573
Límite superior		146.06	149.05	146.71	155.69	152.23	154.55	152.39
Límite inferior		145.08	148.65	146.37	154.73	151.67	153.95	152.07

TABLA 3
Composición: 50% sepiolita de España
50% alúmina

A27550		****	*****		*****	*****		*****	
Medición	Tiempo (s)	T=10 °C	T=14.95 C	T=24.9 C	T=25.1 C	T= 34.97 C	T=35.02 C	T=35.04 C	T=45.1 C
1	0	143.4	150.1	152.1	153.2	153.2	146.2	147.6	153.4
2	5	140.7	150.8	152.6	153.4	152.8	145.8	147.2	153.3
3	10	141.9	149.4	151.6	153.4	152.4	147.0	147.1	152.2
4	15	143.3	149.7	152.9	153.0	153.0	146.6	147.1	152.3
5	20	142.2	150.3	151.6	152.6	152.7	147.5	147.9	153.3
6	25	141.8	151.1	152.2	153.6	152.7	146.6	148.4	153.1
7	30	142.6	150.7	152.1	153.5	153.0	147.6	145.9	152.9
8	35	142.5	150.7	152.2	153.1	152.7	146.3	147.9	152.5
9	40	143.0	150.2	152.6	152.7	153.1	147.0	147.6	152.6
10	45	143.0	149.8	152.8	153.2	153.9	146.5	147.6	152.3
11	50	142.2	150.4	151.8	153.6	152.7	147.0	147.0	152.8
12	55	142.8	150.6	152.4	153.7	153.6	146.8	147.7	153.1
13	60	142.8	149.7	152.6	153.6	153.3	146.8	147.5	152.1
14	65	142.8	150.7	152.5	153.2	152.7	147.5	147.9	152.0
15	70	143.0	151.8	151.8	153.2	153.0	146.5	147.1	152.5
16	75	141.9	150.6	152.1	153.1	153.0	147.4	147.6	153.2
17	80	141.7	149.0	152.1	153.5	152.8	148.1	147.7	152.4
18	85	142.5	150.3	152.4	153.1	153.5	147.8	147.5	151.9
19	90	143.5	149.5	151.9	153.3	153.5	146.9	147.3	152.7
20	95	141.8	151.5	152.1	153.0	153.2	146.7	147.8	152.3
Angulo promedio		142.4700	150.3450	152.2200	153.2500	153.0400	146.9300	147.4700	152.6450
Desviación standard		0.6967	0.7022	0.3750	0.2965	0.3775	0.5777	0.5079	0.4685
Intervalo de confianza		0.4287	0.4321	0.2308	0.1824	0.2323	0.3555	0.3126	0.2883
Límite superior		142.8987	150.7771	152.4508	153.4324	153.2723	147.2855	147.7826	152.9333
Límite inferior		142.0413	149.9129	151.9892	153.0676	152.8077	146.5745	147.1574	152.3567

TABLA 4
Composición: 30% atagel
70% alúmina

EP4550		*****		*****			*****	*****			*****
Medición	Tiempo (s)	T=10 C	T=10 C	T=14.93 C	T=14.95 C	T=15.0 C	T=25.1 C	T=34.8 C	T=35.1 C	T=45 C	T= 45 C
1	0	147.5	146.8	147.7	149.3	147.3	150.1	148.0	150	153.2	149.4
2	5	147.7	147.9	148.3	148.5	148.2	149.9	148.8	149	152.8	149.3
3	10	148.2	147.5	148.5	150.8	148.9	150.1	149.0	149.6	153.2	148.9
4	15	147.5	148.5	147.5	148	146.1	150.1	148.4	150.2	152.8	150.0
5	20	147.4	148.1	146.5	150.6	148.7	150.2	148.8	149.3	153.4	149.6
6	25	147.4	147.4	147.7	150.2	149.4	150.1	149.4	149.3	153.1	149.4
7	30	147.4	147.7	148.8	148.9	146.5	149.9	149.4	150.1	153.0	149.5
8	35	148.1	148.3	149.3	148.6	147.2	149.7	148.6	149.8	153.6	149.3
9	40	148.1	147.9	149.3	146.9	147	150.4	148.7	149.8	153.0	149.4
10	45	148.1	148.4	148.4	150.3	149	149.8	148.9	148.5	153.7	150.1
11	50	148.0	148.6	147.8	147.7	146.5	150.0	148.9	149.8	152.8	149.4
12	55	148.0	147.1	148.3	150.5	146.5	149.9	149.0	148.4	154.7	149.7
13	60	148.0	148.1	149.8	150.9	147.8	149.9	148.6	149.2	153.5	149.0
14	65	148.6	147.7	148.6	148.7	147.7	150.3	149.1	148.9	152.8	149.4
15	70	147.6	148.0	147.1	148.6	146.5	149.8	148.9	149.7	153.4	150.0
16	75	148.0	147.4	147.8	148.6	146.6	149.5	149.1	150.1	153.2	149.3
17	80	147.0	146.9	148.3	151.8	147.2	150.1	148.7	149.5	154.4	149.1
18	85	148.7	147.7	147.5	151.7	147.6	149.3	149.0	149.4	153.2	149.3
19	90	147.8	147.5	147.4	150.1	146.3	149.8	148.3	149.6	153.1	149.4
20	95	147.6	147.0	148.2	151.7	145.8	150.5	148.9	149.4	153.6	149.7
Angulo promedio		147.84	147.73	148.14	149.62	147.34	149.97	148.83	149.48	153.33	149.46
Desviación standard		0.4234	0.5300	0.7989	1.4281	1.0500	0.2867	0.3401	0.5022	0.5056	0.3169
Intervalo de confianza		0.2605	0.3262	0.4916	0.8788	0.6461	0.1764	0.2093	0.3090	0.3111	0.1950
Límite superior		148.10	148.05	148.63	150.50	147.99	150.15	149.03	149.79	153.64	149.66
Límite inferior		147.57	147.40	147.65	148.74	146.69	149.79	148.62	149.17	153.01	149.26

TABLA 5
Composición: 100% γ **alúmina**

γ alúmina			*****	*****			*****	*****		****	
Medición	Tiempo (s)	T=10 C	T=10 C	T=15.1 C	T=15.4 C	T= 15 C	T=25 C	T=35 C	T=35 C	T=45 C	T=45 C
1	0	140.1	142.7	142.2	141.5	141.4	152.3	150.6	152.8	150.5	149.3
2	5	142.2	142.2	142.0	141.5	142.3	152.5	151.8	151.7	151.2	150.9
3	10	140.5	142.2	141.5	141.2	140.9	152.4	151.6	150.6	150.6	150.4
4	15	142.2	142.3	142.1	142.2	141.4	152.1	151.1	152.2	151.8	150.2
5	20	141.1	142.9	141.8	142.3	140.5	152.4	151.6	150.6	150.4	152.4
6	25	140.7	142.6	142.0	141.7	141.9	153.2	151.1	152.4	152.2	148.9
7	30	141.1	142.9	141.9	141.8	141.4	152.8	150.8	152.5	151.0	150.2
8	35	141.6	142.4	142.2	142.7	142.5	152.6	151.1	151.5	151.0	147.8
9	40	142.5	141.7	141.8	141.6	142.0	152.5	151.2	152.7	151.5	151.5
10	45	139.9	143.6	142.6	141.6	141.7	152.7	151.0	151.9	150.6	152.2
11	50	141.8	142.7	141.9	141.7	141.2	153.1	151.7	152.4	151.0	150.2
12	55	141.7	143.6	141.9	142.2	142.3	152.2	151.7	151.6	152.3	150.7
13	60	142.1	142.8	142.1	141.7	141.3	152.6	151.9	154.0	151.5	151.4
14	65	141.3	142.1	141.5	142.7	140.8	152.7	152.1	151.7	151.5	149.1
15	70	141.5	142.8	142.2	141.5	141.8	152.4	150.7	152.2	150.7	152.2
16	75	140.8	142.7	141.5	142.2	141.7	152.6	151.1	152.4	151.9	149.7
17	80	139.5	142.7	141.7	142.5	141.1	152.2	151.8	152.2	151.7	150.4
18	85	140.6	143.5	141.6	142.1	142.0	152.5	149.9	151.3	152.1	149.3
19	90	140.2	143.9	141.4	141.2	141.6	152.8	151.6	152.9	150.1	148.5
20	95	140.7	143.3	142.1	142.4	141.1	152.4	150.9	152.7	151.9	148.5
Angulo promedio		141.11	142.78	141.90	141.90	141.55	152.55	151.27	152.12	151.28	150.19
Desviación standard		0.8432	0.5690	0.3061	0.4631	0.5336	0.2819	0.5402	0.7956	0.6568	1.3198
Intervalo de confianza		0.5189	0.3502	0.1884	0.2781	0.3283	0.1735	0.3325	0.4896	0.4042	0.8122
Límite superior		141.62	143.13	142.09	142.17	141.87	152.72	151.60	152.60	151.68	151.00
Límite inferior		140.59	142.43	141.71	141.62	141.22	152.38	150.93	151.63	150.87	149.38

TABLA 6
Composición: 10% sepiolita de España
90% alúmina

A12		*1						
Medición	Tiempo (s)	T=10 C	T=15 C	T=25 C	T=35 C	T=45 C	T=60 C	T=70 C
1	0	149.6	151.2	150.6	152.3	156.2	153.5	157.1
2	5	148.5	151.0	150.1	152.6	155.6	153.1	157.3
3	10	148.8	151.2	151.3	152.6	156.0	152.6	156.8
4	15	149.3	150.6	151.0	152.3	155.9	152.7	157.2
5	20	149.0	150.7	149.8	152.3	155.7	152.7	157.2
6	25	149.7	150.2	149.6	152.8	156.1	153.2	157.1
7	30	148.8	151.5	151.7	153.3	156.2	152.9	157.3
8	35	149.7	150.5	150.3	152.6	156.1	152.7	156.8
9	40	149.0	150.5	150.2	152.5	155.7	153.0	156.7
10	45	149.6	151.6	150.9	152.6	155.6	152.8	157.2
11	50	148.9	150.7	149.8	152.7	156.5	153.1	157.3
12	55	149.0	151.2	149.7	152.1	156.4	152.9	157.4
13	60	148.7	150.7	150.6	152.7	156.0	152.9	157.0
14	65	149.0	151.0	150.3	153.2	155.3	152.5	157.1
15	70	149.0	150.9	150.8	152.8	156.8	153.1	157.5
16	75	149.6	150.4	151.3	152.8	155.6	153.1	157.3
17	80	148.7	150.7	150.2	152.3	156.0	152.8	157.3
18	85	149.3	150.8	151.2	152.2	155.6	153.0	157.4
19	90	148.8	151.1	150.4	152.6	156.2	152.6	157.0
20	95	149.5	151.0	151.3	152.9	155.9	152.8	157.0
Angulo promedio		149.13	150.88	150.56	152.61	155.97	152.90	157.15
Desviación standard		0.3796	0.3626	0.6143	0.3127	0.3629	0.2428	0.2164
Intervalo de confianza		0.2336	0.2231	0.3780	0.1924	0.2233	0.1494	0.1332
Límite superior		149.36	151.10	150.93	152.80	156.19	153.05	157.28
Límite inferior		148.89	150.65	150.18	152.42	155.75	152.75	157.02

TABLA 7
Composición: 30% sepiolita de España
70% alúmina

A20								*1
Medición	Tiempo (s)	T=15 C	T=25 C	T=35 C	T=45 C	T=60 C	T=70 C	T=70 C
1	0	151.9	150.9	149.4	151.3	150.6	147.1	151.2
2	5	151.8	151.1	148.2	150.9	151.1	147.1	151.4
3	10	151.8	152.8	149.1	150.4	151.1	147.0	151.1
4	15	152.0	151.6	149.0	151.1	150.8	147.3	151.3
5	20	152.1	151.4	149.6	151.6	150.9	147.0	151.5
6	25	152.2	152.6	148.5	151.0	151.5	147.3	151.3
7	30	152.4	151.1	148.5	149.9	150.7	147.2	151.1
8	35	151.8	152.0	148.7	149.8	152.0	147.0	151.0
9	40	152.0	151.3	148.9	151.4	152.0	146.8	151.8
10	45	151.6	152.0	148.0	150.1	150.9	147.1	151.5
11	50	151.7	151.8	149.5	150.4	151.2	147.0	151.5
12	55	152.0	152.3	148.7	150.5	151.2	147.3	151.6
13	60	152.0	151.4	148.0	151.2	150.8	146.9	151.8
14	65	151.8	150.7	148.7	151.0	151.4	147.1	152.0
15	70	152.0	151.9	148.1	150.7	151.2	146.9	151.6
16	75	151.8	151.4	148.9	151.4	151.8	147.0	151.9
17	80	151.7	152.3	148.4	151.7	150.9	146.6	151.8
18	85	151.9	151.3	149.0	150.4	152.1	147.2	151.6
19	90	152.0	152.7	149.3	151.6	152.2	147.6	151.7
20	95	151.7	151.5	148.8	151.0	150.8	146.8	151.9
Angulo promedio		151.91	151.71	148.77	150.87	151.26	147.07	151.53
Desviación standard		0.1917	0.6057	0.4815	0.5723	0.5072	0.2207	0.2940
Intervalo de confianza		0.1179	0.3727	0.2963	0.3521	0.3121	0.1358	0.1809
Límite superior		152.03	152.08	149.06	151.22	151.57	147.20	151.71
Límite inferior		151.79	151.33	148.47	150.52	150.95	146.93	151.35

TABLA 8
Composición: 50% sepiolita de España
50% alúmina

A28									
Medición	Tiempo (s)	T=15 C	T=25 C	T=35 C	T=35 C	T=45 C	T=60 C	T=70 C	*1 T=70 C
1	0	143.4	145.4	12.2	153.0	145.1	149.3	152.3	155.9
2	5	142.5	145.3	153.1	152.5	146.2	150.0	151.3	155.7
3	10	143.5	145.0	153.0	151.6	145.9	149.0	151.5	155.8
4	15	142.2	145.6	152.4	152.6	146.0	148.8	150.5	155.8
5	20	143.2	144.5	153.9	153.5	145.8	149.3	151.4	155.0
6	25	143.1	145.5	153.0	154.2	145.1	149.3	151.6	155.6
7	30	143.3	144.3	154.4	152.4	145.7	148.8	152.0	155.6
8	35	142.7	144.3	153.9	154.0	145.1	149.3	152.6	155.3
9	40	143.5	143.9	154.5	153.3	145.8	150.1	151.1	155.3
10	45	143.6	145.4	153.4	153.7	145.5	148.4	151.3	156.0
11	50	143.0	145.8	154.0	153.1	145.8	149.5	152.4	155.9
12	55	143.3	145.1	152.9	153.7	145.6	149.9	151.0	155.0
13	60	143.0	145.4	153.5	151.4	145.6	149.4	151.3	155.7
14	65	143.9	145.9	153.9	152.5	145.9	149.3	151.4	155.4
15	70	143.0	145.0	154.0	153.0	145.8	149.6	151.1	155.3
16	75	142.7	146.0	153.5	152.7	145.1	149.1	151.9	155.1
17	80	143.4	144.8	153.6	153.4	145.3	149.2	152.8	155.0
18	85	142.9	145.1	154.1	153.6	146.2	149.1	151.3	155.4
19	90	143.3	145.1	153.4	154.2	145.2	149.1	150.7	155.6
20	95	143.3	144.2	153.2	152.8	145.8	149.2	152.0	155.4
Angulo promedio		143.14	145.08	153.50	153.06	145.63	149.29	151.58	155.49
Desviación standard		0.4031	0.5917	0.6151	0.7721	0.3640	0.4082	0.6197	0.3177
Intervalo de confianza		0.2481	0.3641	0.3785	0.4752	0.2240	0.2512	0.3814	0.1955
Límite superior		143.39	145.44	153.87	153.54	145.85	149.54	151.96	155.69
Límite inferior		142.89	144.72	153.12	152.58	145.40	149.03	151.19	155.29

TABLA 9
Composición: 100% sepiolita de España

SE									
Medición	Tiempo (s)	*1							
		T=10 C	T=15 C	T=25 C	T=35 C	T=45 C	T=60 C	T=70 C	T=70 C
1	0	147.5	154.4	150.4	150.3	153.0	150.7	146.0	155.9
2	5	147.6	154.8	150.5	149.3	152.9	151.0	146.3	155.7
3	10	147.8	154.4	150.0	150.7	152.6	150.7	146.2	155.8
4	15	147.2	154.6	150.4	150.5	152.7	151.1	146.5	155.8
5	20	147.4	152.6	149.3	149.4	152.7	150.4	146.3	155.0
6	25	147.2	153.3	149.9	150.8	152.9	151.4	146.5	155.6
7	30	146.8	154.2	149.6	150.2	152.6	152.3	147.0	155.6
8	35	148.1	153.1	150.3	150.6	153.4	151.0	146.8	155.3
9	40	146.9	154.6	150.3	149.9	152.8	150.7	146.5	155.3
10	45	148.0	154.2	149.9	150.4	152.8	150.9	146.4	156.0
11	50	147.0	154.7	150.4	150.8	153.1	151.9	146.8	155.9
12	55	147.4	154.5	149.9	150.5	152.6	150.9	146.5	155.0
13	60	147.9	154.0	148.9	150.7	152.8	150.9	146.8	155.7
14	65	147.0	154.4	149.6	150.7	152.9	151.0	145.8	155.4
15	70	147.6	154.5	149.4	150.1	152.6	150.6	146.3	155.3
16	75	148.0	154.5	150.2	151.0	153.0	151.1	146.6	155.1
17	80	147.6	152.9	149.8	150.3	153.1	151.8	146.2	155.0
18	85	147.7	153.9	150.3	150.2	152.9	150.8	146.9	155.4
19	90	147.5	154.4	149.5	150.4	152.8	150.7	146.5	155.6
20	95	146.7	154.2	150.2	150.7	153.3	150.3	146.1	155.4
Angulo promedio		147.45	154.11	149.94	150.38	152.88	151.01	146.45	155.49
Desviación standard		0.4174	0.6324	0.4418	0.4435	0.2268	0.5004	0.3120	0.3177
Intervalo de confianza		0.2568	0.3891	0.2718	0.2729	0.1396	0.3079	0.1920	0.1955
Límite superior		147.70	154.50	150.21	150.65	153.01	151.32	146.64	155.69
Límite inferior		147.19	153.72	149.67	150.10	152.74	150.70	146.26	155.29

TABLA 10
 Composición: 10% atigel
 90% alúmina

EP2		*1					*2			
Medición	Tiempo (s)	T=10 C	T=15 C	T=25 C	T=35 C	T=45 C	T=45 C	T=60 C	T=70 C	
1	0	149.0	153.0	44.0	153.3	151.5	146.7	149.9	147.2	
2	5	148.3	153.1	144.5	154.4	152.0	146.8	149.7	147.1	
3	10	148.2	152.8	144.2	154.2	151.3	146.8	150.3	147.6	
4	15	148.9	152.9	144.1	155.0	152.3	147.3	150.1	147.4	
5	20	148.0	153.2	144.6	153.8	151.5	147.1	150.3	147.8	
6	25	149.5	150.8	144.5	154.7	151.8	146.9	149.7	148.1	
7	30	149.0	153.2	144.7	154.5	151.6	147.3	149.9	148.1	
8	35	148.2	153.0	144.4	154.7	151.2	146.6	150.1	147.4	
9	40	149.4	153.3	144.2	153.9	152.0	146.8	150.4	147.9	
10	45	148.1	153.5	144.0	154.0	151.7	146.9	150.0	148.2	
11	50	148.1	153.6	145.0	153.5	151.9	147.1	149.9	147.9	
12	55	148.8	153.1	144.2	154.0	151.7	147.0	150.0	148.1	
13	60	149.3	153.3	144.6	154.3	152.3	146.6	150.0	147.4	
14	65	148.5	152.3	144.9	154.6	151.6	146.6	149.7	147.7	
15	70	148.3	153.3	144.8	154.3	151.9	145.1	149.7	147.9	
16	75	149.2	152.9	145.2	154.0	152.5	147.0	149.4	148.5	
17	80	148.0	150.5	144.8	154.9	151.3	147.0	149.9	148.2	
18	85	149.0	152.6	144.3	154.9	152.1	146.5	149.7	147.4	
19	90	148.5	152.6	144.6	154.5	151.5	146.8	149.4	147.8	
20	95	148.9	152.5	143.9	155.1	151.6	146.8	149.9	147.8	
Angulo promedio		148.66	152.78	144.48	154.33	151.77	146.79	149.90	147.78	
Desviación standard		0.4957	0.8006	0.3611	0.4953	0.3573	0.4545	0.2695	0.3726	
Intervalo de confianzas		0.3050	0.4926	0.2222	0.3048	0.2199	0.2797	0.1658	0.2293	
Límite superior		148.97	153.27	144.70	154.63	151.98	147.06	150.07	148.00	
Límite inferior		148.35	152.28	144.25	154.03	151.55	146.51	149.73	147.55	

TABLA 11
 Composición: 30% atigel
 70% alúmina

EP4							
Medición	Tiempo (s)	T=15 C	T=25 C	T=35 C	T=45 C	T=60 C	T=70 C
1	0	149.4	156.2	153.2	155.0	152.8	146.7
2	5	149.7	156.8	153.0	154.9	153.2	146.8
3	10	150.4	156.8	153.0	157.2	152.6	146.2
4	15	150.0	156.2	154.4	154.7	152.8	146.7
5	20	149.6	156.4	153.7	156.2	153.1	146.5
6	25	149.9	156.4	153.3	156.0	152.8	146.4
7	30	150.2	156.4	152.8	155.7	152.6	147.0
8	35	150.7	152.7	154.0	155.4	152.8	146.5
9	40	150.2	156.4	153.2	155.0	152.2	146.8
10	45	149.9	156.8	152.4	154.7	153.4	146.9
11	50	150.0	156.1	153.6	154.9	152.8	146.2
12	55	150.6	156.1	153.6	155.4	152.7	146.6
13	60	150.6	156.2	152.6	153.7	154.1	146.6
14	65	150.1	156.3	153.3	155.5	153.2	146.9
15	70	149.5	156.2	153.4	156.3	152.7	146.5
16	75	150.1	156.3	153.5	153.7	153.5	146.4
17	80	149.0	156.7	152.5	155.7	153.2	146.2
18	85	149.9	156.1	153.4	155.2	153.6	146.8
19	90	150.0	156.5	153.3	154.4	153.4	146.7
20	95	149.3	156.4	154.4	155.6	153.7	146.4
Angulo promedio		149.96	156.20	153.33	155.46	153.06	146.59
Desviación standard		0.4478	0.8359	0.5469	0.6581	0.4604	0.2426
Intervalo de confianza		0.2755	0.5267	0.3365	0.4050	0.2833	0.1493
Límite superior		150.23	156.73	153.67	155.86	153.34	146.74
Límite inferior		149.68	155.67	152.99	155.06	152.78	146.44

TABLA 12
 Composición: 50% atigel
 50% alúmina

EP7								
Medición	Tiempo (s)	T=10 C	T=25 C	T=35 C	T=45 C	T=45 C	T=60 C	T=70 C
1	0	149.4	148.9	145.9	145.1	146.7	142.2	147.5
2	5	150.0	148.6	146.9	145.1	148.5	142.9	147.9
3	10	150.5	148.6	146.9	145.5	146.7	142.8	148.2
4	15	150.9	148.1	146.2	145.0	148.3	142.5	147.9
5	20	150.3	148.4	145.9	145.3	148.1	142.7	146.6
6	25	150.2	148.6	146.5	145.3	147.5	142.8	148.2
7	30	150.2	148.6	146.5	145.5	148.3	143.1	147.4
8	35	151.1	148.5	146.3	145.4	147.2	142.7	147.6
9	40	150.2	148.4	146.3	144.8	148.1	143.1	147.7
10	45	150.0	148.7	147.2	145.1	147.5	143.9	147.5
11	50	149.0	148.6	146.4	145.2	147.7	142.4	147.5
12	55	151.4	148.2	146.7	144.7	148.5	142.6	147.4
13	60	151.2	148.4	146.5	145.3	146.6	143.0	147.3
14	65	149.4	148.2	145.8	145.5	148.1	142.6	147.1
15	70	151.0	148.3	146.2	145.3	147.1	142.3	147.9
16	75	150.3	148.3	146.8	145.3	147.1	142.8	147.9
17	80	149.5	148.4	146.2	145.4	147.6	142.9	147.1
18	85	150.5	148.4	146.0	144.9	147.5	142.6	147.8
19	90	150.5	148.9	146.4	145.9	147.6	142.9	147.3
20	95	150.5	148.3	146.6	146.0	147.8	142.9	147.7
Angulo promedio		150.31	148.47	146.41	145.28	147.63	142.79	147.58
Desviación standard		0.6419	0.2179	0.3712	0.3222	0.5937	0.3602	0.3919
Intervalo de confianza		0.3950	0.1341	0.2284	0.1982	0.3654	0.2217	0.2411
Límite superior		150.70	148.60	146.64	145.48	147.99	143.01	147.82
Límite inferior		149.91	148.34	146.18	145.08	147.26	142.56	147.33

TABLA 13
Composición: 70% atigel
30% alúmina

A31									
Medición	Tiempo (s)	T=10 C	T=15 C	T=25 C	T=35 C	T=45 C	T=45 C	T=60 C	T=70 C
1	0	150.2	153.4	147.7	151.7	151.0	153.3	147.6	152.5
2	5	148.2	152.9	148.4	151.5	151.7	152.4	148.2	150.0
3	10	147.5	153.2	148.2	151.5	151.6	152.7	148.4	151.0
4	15	150.5	153.2	147.9	152.4	151.3	152.6	147.4	150.3
5	20	150.3	152.8	148.8	151.2	151.7	151.8	148.5	150.5
6	25	150.5	153.1	148.4	151.9	151.6	152.3	148.2	151.4
7	30	147.2	153.2	148.1	151.9	151.5	153.1	148.0	149.9
8	35	149.7	152.8	148.3	151.4	151.2	151.5	147.8	152.0
9	40	148.7	153.2	147.8	151.6	151.0	152.5	147.9	151.3
10	45	149.6	153.2	148.4	152.3	151.3	153.0	147.5	151.2
11	50	150.2	152.9	148.6	151.7	151.4	152.5	147.7	151.0
12	55	150.7	153.3	148.2	151.6	151.4	152.8	147.6	151.0
13	60	150.3	152.9	147.6	152.1	150.9	152.2	147.5	151.8
14	65	151.0	153.8	148.3	151.8	151.6	152.1	147.9	150.4
15	70	150.7	153.3	148.6	151.9	151.3	152.1	147.8	153.0
16	75	148.5	153.4	148.2	151.6	151.5	152.3	147.7	150.6
17	80	147.5	153.2	148.0	151.8	151.5	152.5	147.9	152.1
18	85	150.3	153.1	148.2	151.9	150.9	152.4	147.4	150.0
19	90	148.6	153.3	148.4	152.1	151.3	152.8	148.3	150.9
20	95	149.6	153.4	147.8	151.6	151.1	152.4	148.0	151.6
Angulo promedio		149.49	153.18	148.20	151.78	151.34	152.47	147.87	151.13
Desviación standard		1.2035	0.2419	0.3187	0.2989	0.2563	0.4271	0.3281	0.8559
Intervalo de confianza		0.7406	0.1489	0.1961	0.1839	0.1577	0.2628	0.2019	0.5267
Límite superior		150.23	153.33	148.39	151.96	151.50	152.73	148.07	151.65
Límite inferior		148.75	153.03	148.00	151.59	151.18	152.20	147.66	150.60

TABLA 14
Composición: 100% atigel

AG									
Medición	Tiempo (s)	T=10 C	T=15 C	T=25 C	T=35 C	T=45 C	T=60 C	T=70 C	T=70 C
1	0	149.0	148.4	150.1	149.6	151.5	142.6	148.8	148.2
2	5	148.9	149.1	150.6	150.7	150.1	142.6	148.6	148.8
3	10	149.5	148.8	150.7	151.0	150.8	142.5	148.8	148.6
4	15	148.6	148.7	151.0	150.4	150.1	142.9	149.2	148.5
5	20	149.0	148.9	150.3	150.1	150.0	142.4	149.0	148.2
6	25	149.1	148.7	150.1	149.8	150.6	142.6	148.9	148.3
7	30	148.7	145.7	150.3	151.0	150.8	143.0	149.4	148.0
8	35	149.6	146.2	150.7	150.4	150.4	142.5	149.0	147.8
9	40	149.5	149.0	150.3	149.8	150.6	142.6	148.5	148.4
10	45	148.7	147.9	150.3	150.5	150.9	143.0	148.8	148.1
11	50	148.5	149.0	150.7	151.4	149.6	142.1	148.9	148.0
12	55	149.0	149.2	150.2	149.8	150.2	143.1	149.2	148.4
13	60	148.8	148.8	152.1	149.9	151.3	143.4	148.9	148.7
14	65	149.6	148.6	150.2	151.8	150.9	142.0	149.2	148.5
15	70	149.0	147.8	150.6	151.6	151.3	142.6	149.2	148.2
16	75	148.5	148.7	150.5	149.8	149.6	142.7	148.1	148.5
17	80	149.0	148.9	150.7	150.5	150.4	142.6	149.0	148.3
18	85	148.5	148.7	151.4	150.2	151.0	142.9	148.5	148.0
19	90	148.6	148.8	150.3	150.6	150.5	143.1	148.6	147.8
20	95	149.3	148.6	150.4	151.5	150.3	143.5	148.7	148.5
Angulo promedio		148.97	148.43	150.58	150.52	150.55	142.74	148.87	148.29
Desviación standard		0.3701	0.9176	0.4811	0.6748	0.5306	0.3815	0.3100	0.2827
Intervalo de confianza		0.2277	0.5647	0.2960	0.4153	0.3265	0.2348	0.1907	0.1739
Límite superior		149.20	148.99	150.87	150.94	150.87	142.97	149.06	148.46
Límite inferior		148.74	147.86	150.28	150.10	150.22	142.50	148.67	148.12

TABLA 15
Temperatura = 35 °C
Serie alúmina-sepiolita de España

TIEMPO												
(s)	Alúmina 100%	10%	10%	10%	10%	30%	30%	30%	50%	50%	50%	100%
5	151.3	153.2	154.4	152.5	154.5	152.3	151.6	153.1	152.4	153.0	156.2	153.9
10	152.0	153.5	153.2	153.0	153.3	152.0	151.3	152.6	152.8	152.7	156.1	154.3
15	151.8	153.1	153.2	153.2	153.8	151.9	151.3	153.4	151.4	152.7	156.4	153.7
20	151.3	152.5	153.1	153.1	153.3	152.3	151.6	153.5	153.5	151.3	155.9	154.0
25	151.3	153.3	153.5	152.2	153.5	151.8	151.3	153.4	152.1	151.7	155.9	153.3
30	150.8	153.3	153.0	152.6	153.6	152.5	151.4	152.8	151.9	151.1	155.6	154.0
35	151.4	153.4	152.8	152.7	154.5	151.7	152.0	153.2	153.3	152.7	156.0	154.2
40	151.9	153.6	153.4	152.6	153.7	151.7	151.1	153.2	152.0	153.8	155.8	153.7
45	152.4	153.2	153.7	152.8	153.2	151.8	151.5	153.1	152.6	153.0	155.6	153.7
50	151.3	152.7	153.6	152.8	154.2	151.7	150.7	153.1	151.3	153.0	156.2	153.8
55	150.7	153.0	152.6	152.9	153.8	152.1	151.4	153.0	154.4	153.0	156.0	153.8
60	151.3	153.1	152.5	153.1	153.4	151.8	151.8	153.2	152.2	153.0	155.7	153.7
65	152.1	152.9	154.2	152.8	153.5	151.8	151.8	153.2	152.7	151.2	155.8	154.0
70	150.9	153.3	153.8	152.9	153.3	152.0	151.6	153.0	152.0	153.1	156.2	153.8
75	150.7	153.5	153.0	152.4	153.5	152.2	151.7	153.1	152.4	152.8	156.0	154.2
80	151.1	153.3	153.4	152.5	153.4	152.4	151.3	152.8	153.0	153.1	156.0	154.1
85	150.8	153.1	153.0	153.1	153.7	152.4	151.7	153.3	152.3	152.8	155.9	153.8
90	151.6	153.4	152.7	152.1	154.2	152.0	151.6	153.3	151.5	153.5	156.1	154.0
95	151.4	153.3	153.7	153.0	153.9	152.1	151.1	153.3	152.7	152.0	156.0	153.6
100	150.9	153.0	154.2	153.2	154.5	151.9	151.3	153.1	151.8	152.8	155.9	153.5
Promedio	151.35	153.19	153.35	152.78	153.74	152.02	151.46	153.14	152.42	152.62	155.97	153.86
Lim. sup.	151.65	153.35	153.68	152.97	154.00	152.18	151.64	153.27	152.88	153.08	156.09	154.01
Lim. inf.	151.05	153.02	153.02	152.58	153.48	151.86	151.27	153.00	151.95	152.15	155.84	153.70
Desv. std.	0.4915	0.2720	0.5414	0.3210	0.4285	0.2567	0.2982	0.2207	0.7555	0.7527	0.2059	0.2502
Intervalo	0.3014	0.1668	0.3320	0.1968	0.2627	0.1574	0.1828	0.1353	0.4632	0.4615	0.1262	0.1534

TABLA 16
 Temperatura = 35 °C
 Serie alúmina-atigel

TIEMPO							
(s)	alúmina 100%	10%	30%	50%	70%	70%	100%
5	151.3	153.2	151.9	155.8	154.2	154.2	156.0
10	152.0	153.7	152.7	155.2	154	154.0	156.3
15	151.8	153.7	153.0	155.2	154.2	154.2	156.3
20	151.3	153.8	152.1	155.5	154.2	154.2	155.9
25	151.3	152.9	153.4	155.8	154.3	154.3	156.0
30	150.8	154.0	153.3	155.7	154.4	154.4	156.3
35	151.4	153.7	153.2	155.5	154.8	154.8	156.1
40	151.9	153.7	152.9	155.4	154.1	154.1	156.6
45	152.4	153.5	152.3	155.5	154.2	154.2	156.0
50	151.3	153.8	152.0	155.3	154.5	154.5	156.1
55	150.7	153.3	153.3	155.5	154.4	154.5	155.8
60	151.3	153.3	152.1	155.7	154.7	154.7	156.2
65	152.1	153.6	152.6	155.7	154.4	154.4	156.3
70	150.9	153.3	153.4	155.5	154.0	154.0	156.4
75	150.7	153.7	152.9	155.2	154.2	154.2	155.7
80	151.1	153.8	153.2	155.4	153.9	153.9	155.9
85	150.8	153.5	152.4	155.8	154.2	154.2	156.2
90	151.6	153.4	152.8	155.1	154.1	154.1	156.3
95	151.4	152.9	152.5	155.4	154.3	154.3	156.2
100	150.9	153.7	152.2	155.2	154.5	154.5	156.4
Promedio	151.35	153.5	152.7	155.5	154.3	154.29	156.15
Lim. sup.	151.65	153.7	153.0	155.6	154.4	154.43	156.29
Lim. inf.	151.05	153.3	152.4	155.3	154.1	154.14	156.01
Desv. std.	0.4915	0.2989	0.5015	0.2250	0.2323	0.2323	0.2259
Intervalo	0.3014	0.1833	0.3075	0.1380	0.1424	0.1424	0.1385

TABLA 17
Temperatura = 35 °C
Serie alúmina-sepiolita de Turquía

TIEMPO (s)	Alúmina 100%	10%	30%	30%	50%	50%	100%
5	151.3	153.0	152.4	53.0	152.7	152.8	149.8
10	152.0	152.1	152.4	153.5	152.6	152.9	149.8
15	151.8	152.6	152.5	153.4	152.8	152.9	150.6
20	151.3	152.5	152.4	153.7	152.9	153.2	150.1
25	151.3	152.6	152.6	154.0	152.8	152.2	149.9
30	150.8	151.7	152.9	153.7	152.6	152.7	150.4
35	151.4	151.9	152.5	154.5	152.7	153.4	150.3
40	151.9	152.5	152.7	153.0	152.6	153.0	149.9
45	152.4	152.4	152.3	153.2	152.0	153.1	149.9
50	151.3	152.6	153.1	153.9	152.3	152.6	150.2
55	150.7	152.0	152.6	153.7	152.6	153.0	149.8
60	151.3	152.7	152.5	153.8	152.5	153.3	150.2
65	152.1	152.2	152.7	153.6	153.3	153.7	149.6
70	150.9	152.3	152.8	153.1	152.4	152.7	150.2
75	150.7	152.2	152.3	154.5	152.6	152.5	149.7
80	151.1	152.6	152.7	153.8	152.0	152.5	150.3
85	150.8	152.1	152.1	153.4	152.9	153.7	150.3
90	151.6	151.6	152.3	153.6	152.9	153.1	150.0
95	151.4	152.6	153.0	153.5	152.5	152.6	149.9
100	150.9	152.0	152.9	153.6	152.2	152.6	149.8
Promedio	151.35	152.31	152.59	153.63	152.60	152.93	150.04
Lim. sup.	151.65	152.53	152.75	153.88	152.79	153.17	150.20
Lim. inf.	151.05	152.09	152.42	153.37	152.40	152.68	149.87
Desv. std.	0.4915	0.3611	0.2641	0.4102	0.3154	0.3998	0.2661
Intervalo	0.3014	0.2214	0.1619	0.2515	0.1934	0.2452	0.1632

TABLA 18
Temperatura = 45 °C
Serie alúmina-sepiolita de Turquía

TIEMPO							
(s)	Alúmina 100%	10%	10%	30%	50%	100%	100%
5	151.5	149.5	152.0	50.7	156.3	151.8	150.9
10	151.9	150.3	151.8	151.1	156.0	152.3	150.8
15	151.2	150.2	151.8	151.2	155.7	152.1	150.1
20	150.6	150.3	152.1	151.3	156.1	152.7	150.3
25	150.7	150.3	151.3	151.1	156.2	152.4	151.4
30	151.6	150.2	151.9	151.9	156.2	151.1	151.3
35	151.6	150.7	151.9	151.2	156.5	151.6	151.2
40	151.0	150.8	151.9	151.4	156.1	152.3	150.1
45	151.1	150.2	151.4	151.2	156.4	152.1	151.0
50	151.2	150.1	151.6	150.9	156.4	152.0	151.4
55	151.9	149.9	152.4	151.8	156.2	152.0	150.9
60	151.1	150.2	151.8	151.8	156.2	151.8	151.3
65	150.8	150.1	151.8	151.7	156.5	152.3	151.2
70	151.0	150.7	151.9	151.8	156.2	151.9	151.3
75	151.8	150.4	151.8	151.7	156.2	152.2	150.2
80	151.5	150.4	151.8	151.1	156.2	153.1	150.9
85	151.3	150.3	152.2	151.6	156.3	151.7	150.7
90	151.1	150.3	151.9	151.6	156.2	152.9	151.6
95	150.8	150.4	151.9	151.7	156.1	152.4	151.0
100	151.1	150.3	152.4	150.9	151.8	151.8	151.2
Promedio	151.2	150.3	151.9	151.4	156.0	152.1	150.9
Lim. sup.	151.5	150.5	152.0	151.6	156.6	152.4	151.2
Lim. inf.	151.0	150.1	151.7	151.2	155.4	151.8	150.7
Desv. std.	0.3885	0.2823	0.2707	0.3602	1.0021	0.4610	0.4535
Intervalo	0.2382	0.1731	0.1660	0.2209	0.6144	0.2826	0.2781

TABLA 19
 Temperatura = 45 °C
 Serie alúmina-stagel

TIEMPO	Alúmina 100%	10%	30%	50%	50%	100%	100%
5	151.5	149.2	154.4	151.3	154.3	156.8	156.0
10	151.9	149.5	154.3	151.4	153.8	156.6	156.1
15	151.2	149.5	154.3	151.1	153.8	156.7	155.9
20	150.6	149.7	154.3	151.4	154.2	156.3	156.4
25	150.7	149.2	154.5	151.5	154.0	156.2	156.4
30	151.6	149.5	154.4	151.4	154.2	156.6	155.4
35	151.6	149.0	154.6	151.3	154.0	156.2	156.1
40	151.0	149.2	154.6	151.7	154.0	155.3	156.1
45	151.1	149.4	154.2	151.1	154.2	156.9	156.1
50	151.2	149.3	154.3	151.5	154.3	156.6	156.0
55	151.9	149.0	154.4	152.1	154.1	156.6	156.5
60	151.1	149.5	154.1	151.7	153.9	156.7	155.8
65	150.8	149.8	154.3	151.9	154.2	156.4	155.9
70	151.0	149.0	154.4	151.3	153.9	156.5	156.3
75	151.8	149.0	153.9	151.4	154.2	156.6	155.7
80	151.5	149.4	154.4	151.1	154.2	156.5	156.1
85	151.3	149.0	154.3	151.3	153.9	156.5	156.3
90	151.1	149.4	154.5	151.3	154.1	156.8	156.2
95	150.8	149.0	154.3	151.7	153.9	156.5	156.3
100	151.1	149.4	154.5	151.3	154.2	156.8	155.6
Promedio	151.2	149.3	154.4	151.4	154.1	156.5	156.1
Lim. sup.	151.5	149.5	154.5	151.6	154.2	156.7	156.2
Lim. inf.	151.0	149.1	154.2	151.3	154.0	156.3	155.9
Desv. std.	0.3885	0.2492	0.1638	0.2644	0.1625	0.3426	0.2836
Intervalo	0.2382	0.1528	0.1005	0.1621	0.0997	0.2100	0.1739

TABLA 20
Temperatura = 45 °C
Serie alúmina-sepiolita de Turquía

TIEMPO	Alúmina 100%	10%	30%	30%	50%	50%	100%
5	151.5	150.8	151.1	152.0	151.9	152.2	149.5
10	151.9	152.5	151.3	151.6	152.1	152.7	149.3
15	151.2	152.6	151.0	151.8	152.3	152.3	148.5
20	150.6	152.6	151.4	152.5	152.3	152.1	149.7
25	150.7	152.1	151.3	152.8	152.3	152.6	149.0
30	151.6	152.5	150.9	151.2	152.1	152.1	148.5
35	151.6	152.7	151.0	152.0	152.8	152.5	148.7
40	151.0	152.4	151.0	151.4	152.2	152.1	148.5
45	151.1	151.1	151.9	151.4	152.0	152.3	149.7
50	151.2	151.1	151.3	152.4	152.0	152.8	148.8
55	151.9	152.2	151.3	151.3	152.7	152.3	149.6
60	151.1	151.7	151.1	151.6	152.9	152.3	149.0
65	150.8	151.9	151.2	152.1	152.3	152.2	149.1
70	151.0	152.1	151.6	151.7	153.4	152.8	148.7
75	151.8	151.4	151.6	151.6	152.0	152.2	149.3
80	151.5	150.8	151.1	151.8	152.0	152.4	148.0
85	151.3	152.0	151.3	152.4	153.3	152.3	148.9
90	151.1	151.8	151.5	152.0	152.2	152.9	149.2
95	150.8	151.6	151.4	151.4	152.1	152.1	149.6
100	151.1	152.3	151.6	151.8	152.1	152.7	149.1
Promedio	151.2	151.9	151.3	151.8	152.4	152.4	149.0
Lim. sup.	151.5	152.3	151.5	152.1	152.6	152.6	149.3
Lim. inf.	151.0	151.5	151.1	151.6	152.1	152.2	148.7
Desv. std.	0.3885	0.6078	0.2564	0.4358	0.4371	0.2645	0.4671
Intervalo	0.2382	0.3726	0.1572	0.2672	0.2680	0.1622	0.2864

APÉNDICE B

B.1 POROSIMETRÍA DE MERCURIO

Las generalidades sobre este método pueden ser revisadas en el capítulo II así como las bases termodinámicas de la ecuación de Washburn.

El principio de la técnica puede ser comprendido a partir de la figura B.1. La celda de la muestra, construida de vidrio, consiste de dos piezas:

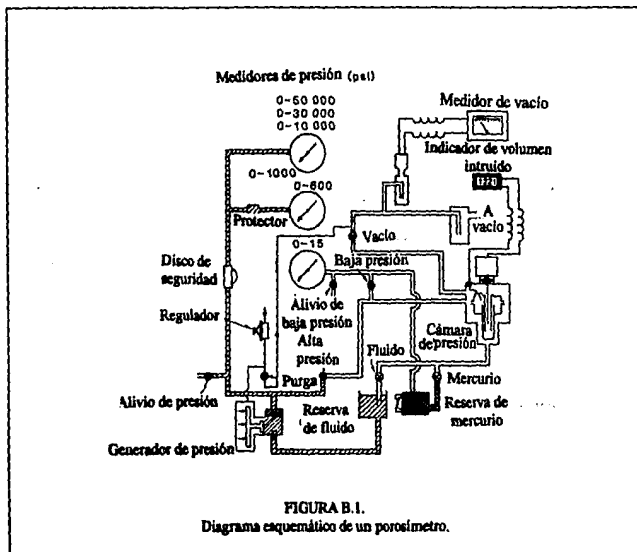
- la porción que contiene a la muestra.
- la tapa con un tubo de precisión que constituye el penetrómetro (o dilatómetro).

Una muestra previamente pesada se coloca en la parte contenedora, se ajusta la tapa con el tubo de precisión y la celda se inserta en la cámara de presión, la cuál es un recipiente con paredes gruesas de acero puesto que tiene que soportar altas presiones.

Posteriormente se somete a vacío para remover las gases adsorbidos. El tiempo requerido para expulsar el gas depende del material que se prueba. Si el material se seca previamente será suficiente reducir la presión en la celda de muestra hasta 20 μm de mercurio. Para materiales de alta área superficial que no pueden soportar altas temperaturas puede ser necesario expulsar el gas por dos o tres días para poder obtener resultados reproducibles. Este tiempo puede ser reducido si la muestra se trata térmicamente bajo condiciones de vacío antes de ser analizada.

Después se introduce el mercurio a la celda de la muestra hasta que cubra completamente la muestra y el contenedor esté lleno de mercurio. El exceso de mercurio puede ser drenado.

La presión en la cámara de la muestra se eleva a 0.5 psi y a partir de este punto se comienza el análisis. La presión se aumenta en incrementos de 1 psi hasta alcanzar la presión atmosférica. Después de cada incremento la lectura en un contador digital corresponde al volumen de poro intruido. Después, la cámara alrededor de la celda de muestra se llena con un fluido hidráulico y la presión se aumenta en incrementos pequeños hasta el límite superior. La presión que se aplica hace que el mercurio entre a los poros de la muestra. Se toman lecturas a varios niveles de presión para determinar el volumen del mercurio que ha penetrado a los poros a cada presión. Un problema que surge con este equipo en particular es la contaminación del mercurio.



Los datos utilizados en este trabajo fueron obtenidos utilizando un POROSÍMETRO AUTOSCAN-33.

Cálculo del radio de poro.

La obtención de la ecuación de Washburn ha sido ya discutida durante el desarrollo de este trabajo. Un breve resumen se presenta a continuación.

La tensión superficial de un líquido está definida como el trabajo requerido para producir un cm^2 de superficie. El área de sobre la que actúa una fuerza para hacer que un determinado volumen de mercurio penetre un poro de radio r y longitud l (asumiendo forma cilíndrica) está dada por:

$$A = -2 \pi r l \quad \text{ec. (B.1)}$$

El trabajo requerido para crear área adicional es:

$$W_1 = -2 \pi r l \gamma \cos \theta \quad \text{ec. (B.2)}$$

El término $\cos\theta$ se introduce debido a que la fuerza que se opone a la entrada del mercurio actúa a través del ángulo de contacto θ . El trabajo requerido para introducir al mercurio está dado por la presión aplicada por el volumen del poro, esto es:

$$W_2 = P \pi r^2 l \quad \text{ec. (B.3)}$$

Puesto que $W_1 = W_2$, igualando las ecuaciones (B.2) y (B.3) obtenemos la ecuación de Washburn.

$$P r = -2 \gamma \cos\theta \quad \text{ec. (B.4)}$$

Cálculo del área superficial a partir de las curvas de intrusión.

La figura B.2 es una curva de volumen acumulativo de poro que muestra la suma del volumen intruido en los poros graficado contra la presión aplicada

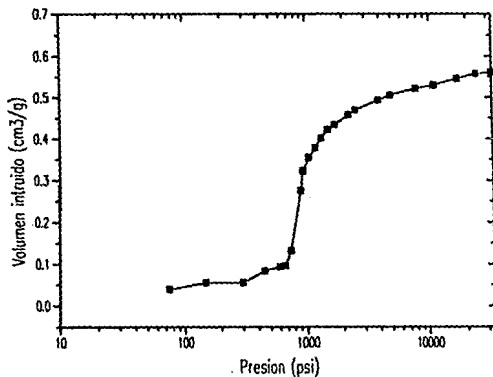


FIGURA B.2.
Curva de presurización

El área superficial de todos los poros y espacios llenos hasta la presión P se calcula usando las ecuaciones (B.2) y (B.3) como sigue:

$$-2 \pi r \gamma \cos \theta = P \Delta V \quad \text{ec. (B.5)}$$

Si se supone que los poros son cilíndricos y abiertos en los extremos y puesto que $2\pi r$ es el área S del poro, tenemos:

$$S \gamma \cos \theta = P \Delta V \quad \text{ec. (B.6)}$$

Entonces, los poros en el intervalo de radios dr que corresponde al volumen dV tendrán un área superficial dS dada por:

$$dS = \frac{P dV}{\gamma \cos \theta} \quad \text{ec. (B.7)}$$

El área de los poros llenos hasta el radio r está dada por la integral de la ecuación anterior considerando que la tensión superficial y el ángulo de contacto son constantes:

$$S = \frac{1}{\gamma \cos \theta} \int_0^V P dV' \quad \text{ec. (B.8)}$$

Distribución de tamaño de poro

Si dV es el elemento de volumen de todos los poros con radios comprendidos entre r y $r+dr$, entonces:

$$dV = D_v(r) dr \quad \text{ec. (B.9)}$$

donde $D_v(r)$ es la función distribución de tamaño de poro definida como el volumen de poro por intervalo de radio.

De la diferenciación de la ecuación (B.4), considerando que la tensión superficial y el ángulo de contacto son constantes obtenemos:

$$P dr + r dP = 0 \quad \text{ec. (B.10)}$$

Combinando las dos ecuaciones anteriores tenemos:

$$-dV = D_v(r) \frac{r}{P} dP \quad \text{ec. (B.11)}$$

Rearreglando la ecuación anterior:

$$D_v(r) = \frac{-P dV}{r dP} \quad \text{ec. (B.12)}$$

Puesto que el cambio en volumen es medido como un decremento en volumen, se puede eliminar el signo negativo y obtener una ecuación que representa una forma conveniente de reducir la curva acumulativa a una curva de distribución que da el volumen de poro por intervalo de radios.

$$D_s(r) = \frac{dS}{dr} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \frac{dV}{dr} = \frac{2}{r} \frac{dV}{dr} \quad \text{ec. (B.13)}$$

Distribución de superficie de poro.

Usando un modelo de poro cilíndrico:

$$\Delta V = \pi r^2 \Delta L \quad \text{ec. (B.14)}$$

$$\Delta S = 2 \pi r^2 \Delta L \quad \text{ec. (B.15)}$$

La distribución de superficie de poro $D_s(r)$ es el área superficial por radio de poro:

$$D_s(r) = \frac{dS}{dr} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \frac{dV}{dr} = \frac{2}{r} \frac{dV}{dr} \quad \text{ec. (B.16)}$$

Si se combina con la ecuación (10), esta ecuación se puede reescribir como:

$$D_s(r) = \frac{2P}{r^2} \frac{dV}{dP} = \frac{2}{r^2} \frac{dV}{d(\ln P)} \quad \text{ec. (B.17)}$$

Distribución de longitud de poro.

El cambio en la longitud total del poro, L , con el radio de poro está dado por:

$$D_L = \frac{dL}{dr} \quad \text{ec. (B.18)}$$

y puesto que consideramos cilindros:

$$dV = \pi r^2 dL \quad \text{ec. (B.19)}$$

Combinando las ecuaciones tenemos:

$$DL = \frac{1}{\pi \cdot r^2} \frac{dV}{dr} \quad \text{ec. (B.20)}$$

$$DL = \frac{P}{\pi \cdot r^3} \frac{dV}{dP}$$

B.2. DATOS EXPERIMENTALES**

SERIE SEPIOLITA DE ESPAÑA

%w	10%	%w	30%	%w	50%	%w	100%
peso	0.2515 g	peso	0.2617 g	peso	0.243 g	peso	0.2229 g
PRE- SION	VOLU- MEN	PRE- SION	VOLU- MEN	PRE- SION	VOLU- MEN	PRE- SION	VOLU- MEN
psiax1e-3	cm ³	psiax1e-3	cm ³	psiax1e-3	cm ³	psiax1e-3	cm ³
0.0750	0.009760	0.150	0.008370	0.0750	0.003380	0.4500	0.000139
0.150	0.01390	0.300	0.01110	0.150	0.009760	0.6000	0.003620
0.300	0.01390	0.450	0.01390	0.300	0.01670	0.7500	0.004180
0.450	0.02090	0.600	0.01500	0.450	0.01950	0.9000	0.06260
0.600	0.02340	0.750	0.01600	0.750	0.02790	1.050	0.008370
0.675	0.02400	0.870	0.02500	0.900	0.03620	1.200	0.01060
0.750	0.03300	0.930	0.03900	1.02	0.05300	1.350	0.01340
0.900	0.06900	1.05	0.04700	1.08	0.06600	1.500	0.01740
0.940	0.08090	1.20	0.05300	1.20	0.07500	1.650	0.02340
1.05	0.08900	1.35	0.05800	1.50	0.08600	1.800	0.03030
1.20	0.09480	1.50	0.06100	1.95	0.09700	1.950	0.03740
1.35	0.1010	1.80	0.06600	2.25	0.1030	2.100	0.04420
1.53	0.1060	2.55	0.07300	2.40	0.1040	2.250	0.04970
1.74	0.1090	3.30	0.07800	2.70	0.1090	2.400	0.05320
1.95	0.1200	4.05	0.08200	3.45	0.1180	2.850	0.06220
2.25	0.1150	5.55	0.08700	3.75	0.1210	3.300	0.07040
2.55	0.1180	7.05	0.09100	4.20	0.1250	3.750	0.07780
3.90	0.1240	8.55	0.09400	4.80	0.1290	4.350	0.08640
4.95	0.1270	11.6	0.09700	4.95	0.1310	5.100	0.09630
7.95	0.1310	14.6	0.1000	5.70	0.1350	5.400	0.1000
11.0	0.1330	17.6	0.1010	6.45	0.1390	5.850	0.1050
17.0	0.1370	20.6	0.1030	6.75	0.1400	6.600	0.1120
24.5	0.1400	26.6	0.1031	7.95	0.1450	7.350	0.1180
33.0	0.1410	33.0	0.1060	9.45	0.1500	8.100	0.1230
				11.0	0.1530	8.850	0.1270
				12.5	0.1560	9.600	0.1310
				14.0	0.1590	10.35	0.1340
				15.5	0.1600	11.85	0.1390
				18.5	0.1630	13.35	0.1440
				20.0	0.1670	14.85	0.1480
				33.0	0.1680	15.00	0.1490
						16.50	0.1510
						18.00	0.1520
						21.00	0.1560
						24.00	0.1580
						33.10	0.1610

** Datos proporcionados por Arturo Barrera [6] de la UAM-I.

SERIE SEPIOLITA DE TURQUÍA

%w	10%	%w	30%	%w	50%	%w	100%
peso	0.2902 g	peso	0.2720 g	peso	0.2536 g	peso	0.2216 g
PRE- SION	VOLU- MEN	PRE- SION	VOLU- MEN	PRE- SION	VOLU- MEN	PRE- SION	VOLU- MEN
psiax1e-3	cm3	psiax1e-3	cm3	psiax1e-3	cm3	psiax1e-3	cm3
0.150	0.005000	0.300	0.002790	0.3000	0.002780	0.4500	0.00055
0.300	0.01670	0.450	0.006100	0.9000	0.002790	0.6000	0.01100
0.450	0.02090	0.900	0.01116	1.350	0.005580	0.9300	0.01690
0.525	0.02370	1.05	0.01670	2.550	0.01390	1.380	0.02360
0.675	0.03120	1.20	0.03060	3.750	0.02230	1.500	0.02960
0.900	0.05300	1.35	0.03900	4.200	0.02790	1.650	0.04170
1.05	0.07200	1.50	0.04460	4.500	0.03340	1.750	0.05010
1.20	0.08900	1.65	0.04800	4.950	0.04460	1.950	0.06360
1.35	0.1060	1.80	0.05100	5.550	0.06410	2.320	0.07700
1.50	0.1110	1.95	0.05300	5.850	0.06790	2.880	0.08790
1.65	0.1150	2.10	0.05500	6.150	0.07530	3.750	0.1009
1.80	0.1190	2.40	0.05800	6.750	0.08310	4.500	0.1098
2.03	0.1220	3.15	0.06400	7.650	0.09200	5.100	0.1154
2.40	0.1270	3.90	0.06900	9.000	0.1046	5.700	0.1198
3.00	0.1330	4.35	0.07200	10.05	0.1116	6.300	0.1242
4.20	0.1390	4.65	0.07300	10.95	0.1170	7.050	0.1299
5.70	0.1450	5.40	0.07600	12.00	0.1220	7.680	0.1336
7.20	0.1470	6.15	0.07900	13.50	0.1290	9.000	0.1399
10.2	0.1530	6.90	0.08000	15.00	0.1340	9.750	0.1430
13.2	0.1550	7.65	0.08300	16.50	0.1390	11.67	0.1488
16.2	0.1580	8.40	0.08500	19.50	0.1450	14.25	0.1549
18.5	0.1580	9.15	0.08600	22.50	0.1506	18.00	0.1607
20.1	0.1590	9.90	0.08700	24.45	0.1530	20.25	0.1628
26.7	0.1618	15.9	0.09400	27.00	0.1560	22.50	0.1645
33.1	0.1632	17.4	0.09500	33.10	0.1604	27.00	0.1668
		18.9	0.09600	9.600	0.1310	33.10	0.1699
		23.4	0.09900	10.35	0.1340		
		24.9	0.09900	11.85	0.1390		
		33.1	0.1000	13.35	0.1440		
				14.85	0.1480		
				15.00	0.1490		
				16.50	0.1510		
				18.00	0.1520		
				21.00	0.1560		
				24.00	0.1580		
				33.10	0.1610		

SERIE ATAGEL 50

%w	10%	%w	30%	%w	50%	%w	70%	%w	100%
peso	0.2533	peso	0.2550	peso	0.2503	peso	0.2404	peso	0.2404
	g		g		g		g		g
PRE- SION psia x 1e-3	VOLU MEN cm3	PRE- SION psia x 1e-3	VOLU MEN cm3	PRE- SION psia x 1e-3	VOLU MEN cm3	PRE- SION psia x 1e-3	VOLU MEN cm3	PRE- SION psia x 1e-3	VOLU MEN cm3
0.1490	0.0055	0.1500	0.0025	0.1500	0.00083	0.9000	.00196	0.3000	0.0001
0.2230	0.0083	0.3000	0.0053	0.6000	0.0027	1.050	.00394	0.7500	0.0036
0.2980	0.0099	0.6000	0.0136	1.200	0.0055	1.650	.00789	1.200	0.0055
0.4470	0.0116	1.200	0.0270	1.650	0.0089	2.550	0.0199	1.500	0.0076
0.5960	0.0129	1.320	0.0300	1.950	0.0123	2.850	0.0247	2.250	0.0134
0.6700	0.0165	1.350	0.0340	2.100	0.0150	3.000	0.0286	2.700	0.0171
0.7450	0.0229	1.470	0.0510	2.250	0.0205	3.075	0.0332	3.300	0.0223
0.8940	0.0351	1.500	0.0550	2.400	0.0277	3.330	0.0512	3.600	0.0248
1.043	0.0468	1.600	0.0690	2.550	0.0352	3.450	0.0634	3.750	0.0264
1.192	0.0569	1.650	0.0740	2.700	0.0423	3.520	0.0690	3.900	0.0284
1.341	0.0623	1.870	0.0860	2.850	0.0480	3.600	0.0741	4.050	0.0314
1.490	0.0649	2.250	0.0990	3.000	0.0516	3.750	0.0779	4.200	0.0356
1.937	0.0705	2.550	0.1070	3.300	0.0566	3.900	0.0812	4.350	0.0410
2.384	0.0747	2.850	0.1130	3.600	0.0608	5.100	0.1019	4.500	0.0472
2.831	0.0793	3.450	0.1240	4.350	0.0706	5.550	0.1089	4.650	0.0536
3.427	0.0793	3.900	0.1300	5.100	0.0786	6.300	0.1204	4.800	0.0608
4.917	0.0821	4.500	0.1360	5.850	0.0845	7.050	0.1278	4.950	0.0539
7.897	0.0858	5.250	0.1410	6.600	0.0887	7.800	0.1329	5.100	0.0741
15.35	0.0886	6.000	0.1450	7.350	0.0920	8.550	0.1359	5.250	0.0792
33.10	0.0910	6.750	0.1490	8.850	0.0969	10.05	0.1418	5.400	0.0827
16.2	0.1580	7.500	0.1520	10.35	0.1004	11.55	0.1468	5.700	0.0886
18.5	0.1580	9.000	0.1560	11.85	0.1028	14.55	0.1539	6.000	0.0939
20.1	0.1590	10.50	0.1590	14.85	0.1060	20.55	0.1579	6.300	0.0988
26.7	0.1618	12.75	0.1610	20.85	0.1088	33.10	0.1617	6.600	0.1032
33.1	0.1632	13.50	0.1620	33.10	0.1118	27.00	0.1668	6.900	0.1068
		16.50	0.1640	9.600	0.1310	33.10	0.1699	7.200	0.1098
		24.00	0.1670	10.35	0.1340			7.650	0.1140
		33.10	0.1690	11.85	0.1390			8.100	0.1180
		33.1	0.1000	13.35	0.1440			8.550	0.1220
				14.85	0.1480			9.150	0.1260
				15.00	0.1490			9.900	0.1290
				16.50	0.1510			10.65	0.1320
				18.00	0.1520			11.40	0.1350
				21.00	0.1560			12.15	0.1370
				24.00	0.1580			13.65	0.1450
				33.10	0.1610			16.65	0.1450
								19.65	0.1490
								25.65	0.1530
								33.10	0.1570

B.3. PROGRAMA

En seguida se presenta un pequeño programa en lenguaje Fortran para calcular la distribución de tamaño de poros, así como el área superficial de un sólido poroso a partir de datos de la porosimetría de mercurio.

C PROGRAM POROS

C ESTE PROGRAMA CALCULA LAS CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE LOS SOPORTES

C POR EL METODO DE POROSIMETRIA MERCURICA

C

C DECLARACION DE VARIABLES

C

```

INTEGER I,K,N,M
REAL W,H,C,A(40),P(40),V(40),R(40),PPSIA(40),DV(40),AREA,VG
REAL VAC(40),SUMA(40),SUMV,B(40),VMAX,IP(40),IV(40),DER(40)
REAL IVAC(40),IB(40),PEND(40),DIVAC(40),DS(40),DTP(40),DVDR(40)
REAL*4 VINT(40)
    
```

C

C LEER EL NUMERO DE DATOS, PESO, ANGULO DE CONTACTO,VOLUMEN MAXIMO

C DEFINICION EXISTENCIA DE ARCHIVOS

```

OPEN(1, FILE='B:A12550.', STATUS='OLD')
OPEN(8,FILE='B:A12550_1.DAT')
OPEN(9,FILE='B:A12550_2.DAT')
OPEN(10,FILE='B:A12550_3.DAT')
    
```

C OPEN(11,FILE='B:A12550_4.DAT')

```

WRITE(*,*)NUMERO DE DATOS TOTALES=
READ(*,*)N
    
```

```

WRITE(*,*)'EL ANGULO DE CONTACTO (°)='
  READ(*,*)H
  H=H*2*3.141592654/360
WRITE(*,*)'PESO DE LA MUESTRA (g)='
  READ(*,*)W
WRITE(*,*)'VOLUMEN MAXIMO TOTAL (cc)='
  READ(*,*) VMAX

C
C  LEER LOS VECTORES DE PRESION APLICADA EN PSIAS Y
C  EL VOLUMEN INTRUIDO EN CC PARA LOS N DATOS
C
  DO 25 I=1,N
    READ(1,*,END=450)P(I),V(I)
  25 CONTINUE

C
C  CALCULAR RADIO DE POROS VOLUMEN ESPECIFICO Y P EN PSIAS
C
  C=(-2*480*COS(H))/6.895
  DO 50 K=1,N
    PPSIA(K)=(P(K)*1.0E+03)
    R(K)=(C*1.0E+04)/(PPSIA(K))
C  WRITE(*,*)'RADIO='R(K)
    VINT(K)=V(K)/(W)
    VAC(K)=((VMAX)/(W))-VINT(K)
  50 CONTINUE

  DO 70 I=1,N
    K=I-1
    IV(I)=VINT(I)-VINT(K)
    IP(I)=PPSIA(I)-PPSIA(K)
    A(I)=(PPSIA(I)+PPSIA(K))*IV(I)/2
    B(I)=LOG10(R(I))
    DER(I)=IV(I)/IP(I)

```

DV(I)=PPSIA(I)/R(I)*DER(I)
 DS(I)=(2/R(I))*DV(I)*1.0E+04

70 CONTINUE

DO 80 I=2,N
 K=I-1
 IVAC(K)=VAC(K)-VAC(I)
 C DIVAC(K)=IVAC(K)/(IB(K))
 C d(log(rp))
 IB(I)=B(K)-B(I)
 C dv/d(log(rp))
 DTP(I)=IV(I)/IB(I)
 C INTEGRAL PARA EL VOLUMEN
 DVDR(K)=(DTP(I)+DTP(K))*IB(K)/2

80 CONTINUE

DO 90 M=1,N
 PEND(M)=PPSIA(M)*DER(M)

90 CONTINUE

SUMA(1)=0
 SUMA(2)=0
 C CALCULO DEL AREA SUPERFICIAL
 C

DO 250 I=2,N
 K=I-1
 SUMA(I)=SUMA(K)+A(I)

250 CONTINUE

AREA=2*SUMA(N)/C
 WRITE(8,*)'EL AREA ESPECIFICA(m²/g)=' ,AREA

SUMV=0

```

C   CALCULO DEL VOLUMEN Vg
      DO 260 I=2,N
      SUMV=SUMV+DVDR(I)
260 CONTINUE

      VG=SUMV
      WRITE(8,*)'EL VOLUMEN Vg(cc/g)=' ,VG
      WRITE(*,*)'VOLUMEN (cc/g)',VG
      WRITE(8,320)
320 FORMAT(5X,'RADIO(A)',5X,'dv/d(log(P))',5X,'dv/d(log(rp))')
      DO 350 I=1,N
      WRITE(8,*)R(I),PEND(I),DTP(I)
350 CONTINUE

      WRITE(9,360)
360 FORMAT(5X,'P(PSIA)',5X,'V(cc/g)',5X,'RADIO(A)')
      DO 370 I=1,N
      WRITE(9,*)PPSIA(I),VINT(I),R(I)
370 CONTINUE

      WRITE(10,380)
380 FORMAT(5X,'RADIO(A)',5X,'AREA SUPERFICIAL(m2/g)')
      DO 390 I=1,N
      WRITE(10,*)R(I),SUMA(I)
390 CONTINUE

450 STOP
      END

```

BIBLIOGRAFIA Y HEMEROGRAFIA.

1. Adam, N.K. *The Physics and Chemistry of Surfaces*. Dover Publications Inc. Nueva York, 1968
2. Adamson, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 5a. ed. Wiley-Interscience, Estados Unidos, 1990.
3. Ahn, B. y Smith, J.M. "Deactivation of hydrodesulfurization catalysts by metals deposition" *AIChE J.* 30(5), 739 (1984).
4. Allen, T. *Particle size measurement*. 3a. ed., Chapman and Hall, Londres, 1981 (Powder Technology Serie).
5. Aris, R. en Hegedus, L.L. et. al. *Catalyst design. Progress and perspectives*. J. Wiley & Sons, 1987.
6. BARRERA R., A. *Preparación de soportes de alumina con distribución de poros bimodal*. Tesis de maestría en I.Q. UAM-I.
7. Bikerman, J.J. en Adamson, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 5a. ed. Wiley-Interscience, Estados Unidos, 1990, pp. 403.
8. Blake, T.D. en Tadros, Th. F. editor. *Surfactants*. Academic Press, Gran Bretaña, 1984.
9. Chang, H.J. y Crynes, B.L. "Effect of catalyst pore and pellet sizes on deactivation in SCR oil hydrotreatment" *AIChE J.* 32(2), 224 (1986).
10. Conner, W.C. et. al. en Rodríguez-Reinoso, et. al. editores. *Characterization of porous solids II*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991 (Studies in surface science and catalysis, vol. 62).
11. Demlehner, U. en Rodríguez-Reinoso, et. al. editores. *Characterization of porous solids II*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991 (Studies in surface science and catalysis, vol. 62).
12. Everett, D.H. en Unger, K.K. et. al. editores. *Characterization of porous solids*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1988 (Studies in surface science and catalysis, vol. 39).
13. Fogler, S. *Elements of chemical reaction engineering*. 2a. ed., Prentice Hall, 1992
14. Froment, G.F.; Bishop, K.B. *Chemical reactor analysis and design*. J. Wiley & Sons, Nueva York, 1979

15. Gates, B.C.; Katzer, J.R. y Schuit, G.C.A. *Chemistry of catalytic processes*. McGraw Hill, Nueva York, 1979.
16. Gates, B.C. *Catalytic chemistry*. J. Wiley & Sons, Singapur, 1992 (Wiley Series in Chemical Engineering).
17. Greenkorn, R.A. "Steady flow through porous media" *AIChE J.* 27(4), 529 (1981).
18. Gregg, S.J. y Sing, K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. 2a. ed., Academic Press, Londres, 1982.
19. Johnson, M.F.L. "The determination of pore volumes and pore volume distributions." *J. Catal.* 110, 419 (1988).
20. Johnson, M.F.L. et. al. "Co/Mo/Alumina catalyst structure determination by EXAFS." *J. Catal.* 98, 51 (1986).
21. Johnson, R.E. y Dettre, R.H. en Matijevic, E. editor. *Surface and Colloid Science*. Vol.2, Wiley Interscience, Nueva York, 1969.
22. Landau, L.D. y Lifschitz, E.M. *Statistical Physics*. Pergamon, Londres, 1958, pp. 471-473
23. Limbach, K.W. y Wei, J. "Restricted diffusion through granular materials" *AIChE J.* 36(2), 242 (1990).
24. Miller, C.A.; Neogi, P. *Interfacial phenomena. Equilibrium and dynamic effects*. Marcel Dekker, Nueva York, 1985 (Surfactant Science Series Vol. 17).
25. Moyes, R.B. en Paal, Z. y Menon, P.G. editores, *Fundamentals and practical applications*. Marcel Dekker, Nueva York, 1988.
26. Muramatsu, K. et. al. "Condiciones para la extracción de MoO₃ másico de un catalizador de CoO-MoO₃/Al₂O₃ y su influencia en la actividad de hidrodesulfurización". *Tecnol. Ciencia Ed.*, 3(2), 44 (1988).
27. Muramatsu, K. et. al. "Tratamiento extractivo en catalizadores de NiO-MoO₃/Al₂O₃ y su influencia en la actividad de hidrodesulfurización". *Tecnol. Ciencia Ed.*, 4(1), 49 (1989).
28. Pereira, C.J. "Metal deposition in hydrotreating catalysts. I. A regular perturbation solution approach" *Ind. Eng. Chem. Res.* 29(4), 512 (1990).
29. Rase, H. F. *Chemical reactor design for process plants II*. J. Wiley & Sons, 1977.
30. Rase, H. F. *Chemical reactor design for process plants I*. J. Wiley & Sons, 1977.
31. Satterfield, Ch. N. *The role of diffusion in catalysis*. Addison Wesley, Estados Unidos, 1963.
32. Satterfield, Ch. N. *Heterogeneous catalysis in practice*. McGraw Hill, Nueva York, 1980, (Chemical Engineering Series).

33. Satterfield, Ch. N. *Mass transfer in heterogeneous catalysis*. R.E. Krieger Publishing Co., Estados Unidos, 1981.
34. Satterfield, Ch. N. y Roberts, G.W. "Kinetics of thiophene hydrogenolysis on a cobalt molybdate catalyst" *AIChE J.* 4(1), 159 (1968).
35. Schneider, P. en Unger, K.K. et. al. editores. *Characterization of porous solids*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1988 (Studies in surface science and catalysis, vol. 39).
36. Sing, K.S.W. en Rodríguez-Reinoso, et. al. editores. *Characterization of porous solids II*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991 (Studies in surface science and catalysis, vol. 62).
37. Spry, J.C. y Sawyer, W.H. "Configurational diffusion effects in catalytic demetallization of petroleum feedstocks" Preprint 30C, 68th. Annual AIChE Meeting, Los Angeles (Nov. 1975)
38. Taylor, H. "To make low-sulfur resids." *Hydrocarbon Processing*, 86 (Mayo 1973).
39. Treybal, R.E. *Operaciones de transferencia de masa*. 2a. ed., McGraw Hill, México, 1988.
40. Vrinat, M.L. "The kinetics of the hydrodesulfurization process. A review." *Applied Catalysis* 6, 137 (1983).
41. Wakao, N. y Smith, J.M. "Diffusion and reaction in porous catalysts" *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 3, 123 (1964).
42. Watkins, C.H.; Parker, R.J. y Pharis, J.M. "Desulfurize Kuwait reduced crude." *Hydrocarbon Processing*, 89 (Mayo 1973)
43. Wei, J. en Hegedus, L.L. et. al. *Catalyst design. Progress and perspectives*. J. Wiley & Sons, 1987.
44. Winter, A. en Rodríguez-Reinoso, et. al. editores. *Characterization of porous solids II*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991 (Studies in surface science and catalysis, vol. 62).
45. Petróleos Mexicanos. "Refinería Miguel Hidalgo". 1984