

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



"PREPARACION DE CATALIZADORES POR
IMPREGNACION

I: EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO Y
LA CONCENTRACION DE LA SOLUCION
IMPREGNANTE".

T E S I S

Para Obtener el Título de

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a

JAIME MIGUEL GARMENDIA HERNANDEZ

México, D. F.

1977



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Tesis 1977
M-~~107~~ 108 170
ECHA _____
RSC _____
S _____



Jurado asignado
originalmente
segun el tema

Presidente; Ing. Gulliermo Hernandez Angeles
Vocal ; Dr. Martin Hernandez Luna
Secretario; Dr. Enrico Martinez Saenz
1er. suplente; Ing. Roberto Andrade Cruz
2do. suplente; Ing. Carlos Bazar

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de Ing. Quimica,
Universidad Autonoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.

Sustentante; Jaime Miguel Garmendia Hernandez.

Asesor; Dr. Enrico Martinez Saenz

DEDICATORIA

A mis padres con agradecimiento y admiración

Al Dr. Enrico Martínez Saénz por la dirección de este
trabajo

a mis hermanos

A mis compañeros de la Facultad de Química

y a la

Universidad Nacional Autónoma de México

AGRADECIMIENTO

El autor desea expresar su agradecimiento a la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Ixtapalapa por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo. Igualmente, mi agradecimiento a los profesores del área de Ingeniería Química, especialmente al M. en I. Felipe López Isunza, por su excelente orientación respecto a los aspectos matemáticos del trabajo.

Por último, deseo hacer patente mi agradecimiento al personal de la Sección de Cómputo de la UAM-Iztapalapa, a las Sritas. Gloria Aguirre y Estela Monroy por su apoyo secretarial y a todo el personal administrativo que me brindó su cooperación

CONTENIDO

	página
Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Indice de figuras	iii
Indice de Tablas	iv
Nomenclatura	v
Introducción	1
Estudios previos	5
Aspectos teóricos	8
Aspectos experimentales	13
Resultados	17
Discusión	38
Conclusiones	40
Bibliografía	42
Apéndice I	43
Apéndice II	50

INDICE DE FIGURAS

FIGURA		PAGINA
1	Esquema de los procesos de Transporte de Solute	9
2	Esquema de Impregnador	15
3	Esquema del Equipo Experimental	16
4	Isoterma de Adsorción NiCl_2 , 30°C	20
5	Isoterma de Adsorción NiCl_2 , 50°C	21
6	Isoterma de Adsorción NiSO_4 , 50°C	22
7	Cinética de Adsorción, $C_0 = 0.00293$	29
8	Cinética de Adsorción, $C_0 = 0.00495$	30
9	Cinética de Adsorción, $C_0 = 0.0096$	31
10	Cinética de Adsorción, $C_0 = 0.00884$	32
11	Difusividad Efectiva vs. Relación de incrementos	33
12	Perfiles Internos de Concentración de Ni, $C_0 = 0.00293$	35
13	Perfiles Internos de Concentración de Ni, $C_0 = 0.00495$	36
14	Perfiles Internos de Concentración de Ni $C_0 = 0.0096$	37
15	Curva de Calibración para Ni, Absorbancia vs. concentración	51

INDICE DE TABLAS

TABLA		PAGINA
1	Isoterma de Adsorción de NiCl_2 , 30°C	18
2	Isoterma de Adsorción de NiCl_2 , 50°C	18
3	Isoterma de Adsorción de NiSO_4 , 50°C	19
4	Cinética de Adsorción $C_0=0.00292$	24
5	" " " $C_0=0.00495$	24
6	" " " $C_0=0.00500$	25
7	" " " $C_0=0.00884$	26
8	" " " $C_0=0.00960$	26
9	Difusividad Efectiva Calculada para diferentes valores de relación de incrementos	27
10	Valores de D_e y K_s obtenidos por ajuste con dos parámetros	28

NOMENCLATURA

Bim	Numero de biot para la transferencia de masa
C	CONCENTRACION ADIMENSIONAL DEL SOLUTO DENTRO DE LOS POROS DEL SOPORTE
Cl	CONCENTRACION DEL SOLUTO EN EL SENO DEL LIQUIDO, g/cc
Cr	CONCENTRACION DEL SOLUTO EN LA SOLUCION DENTRO DE LOS POROS DEL SOPORTE, g/cc
Cs	CONCENTRACION EN LA SUPERFICIE EXTERNA DEL SOPORTE, g/cc
CL	CONCENTRACION ADIMENSIONAL EN EL SENO DEL LIQUIDO
CS	CONCENTRACION ADIMENSIONAL EN LA SUPERFICIE EXTERNA DEL SOPORTE
Def	DIFUSIVIDAD EFECTIVA, cm^2/SEG
Db	DIAMETRO DE LA CAVIDAD DE PASTILLAS, cm
Dp	DIAMETRO DE LA PROPELTA, cm
dp	DIAMETRO PROMEDIO DE LAS PASTILLAS DE SOPORTE
jd	PARAMETRO ADIMENSIONAL DE LA CORRELACION DE TRANSFERENCIAS DE MASA
ks	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA EN LA INTERFASE SOLUCION LIQUIDA PREGNANTE - PASTILLA DE SOPORTE, cm/SEG
Ms	RELACION MASA DE SOPORTE / VOL DE LIQUIDO DEL SISTEMA, g/cc
N	REVOLUCIONES POR MINUTO DE LA PROPELTA
P	PARAMETRO ADIMENSIONAL EC. (I-5) y (I-6)
Q	DESCARGO VOLUMETRICO, cm^3/MIN
R	RADIO TOTAL DE LA PASTILLA, cm
r	DISTANCIA RADIAL A PARTIR DEL CENTRO DE LA PASTILLA: RELACION DE INCREMENTOS EN LA SOLUCION NUMERICA DE LA EC. (20-6)
Ss	AREA EXTERNA POR UNIDAD DE VOLUMEN DE SOPORTE, $1/\text{cm}$
T	TIEMPO ADIMENSIONAL
t	TIEMPO, SEG
tf	TIEMPO MAXIMO DE UNA CORRIDA, SEG
Uo	VELOCIDAD DE FLUJO AXIAL, cm/MIN .

U VELOCIDAD DE FLUJO A TRAVEZ DE LA CATHA, cm^3/MIN

Z RADIO ADIMENSIONAL

Re NUMERO DE REYNOLDS

Sc NUMERO DE SCHMIDT

Caracteres Griegos

α PARAMETRO ADIMENSIONAL EC. (20 a) u (20. b)

β PARAMETRO DE LA EC. (I-13), ADIMENSIONAL.

γ PARAMETRO ADIMENSIONAL DE LA EC. (I-10)

ϵ TOLERANCIA PARA LA SOLUCION DE LA EC. (20-b)

η CANTIDAD DE SOLUTO ABSORBIDA POR UNIDAD DE MASA DEL SOPORTE, g/g

ν VISCOSIDAD CINEMATICA DE LA SOL.

θ TIEMPO ADIMENSIONAL

E POROSIDAD DE LA PASTILLA

E_b . POROSIDAD DE LA CATHA

son el tiempo y la distancia hacia dentro de la pastilla, y los parámetros determinantes son la difusividad efectiva (D_e) y la constante de equilibrio de adsorción. O sea que $C = C(t, r, D_e, K_a)$.

- b) Determinar experimentalmente, isotermas de adsorción para cada sistema solución-soporte, en el rango de concentraciones de interés para impregnación.
- c) Determinar datos de concentración de impregnante en la solución en función del tiempo, para ajustarlos al modelo propuesto en (a) y obtener así valores de la Difusividad Efectiva para cada sistema solución-soporte.
- d) Comprobar la utilidad del modelo propuesto, con los parámetros determinados en (b) y (c), en cuanto a su capacidad para predecir la distribución de ingrediente activo en impregnaciones bajo diferentes condiciones y con diferentes solventes.

Procedimiento Experimental

En primer lugar, será necesario determinar la(s) isoterma(s) de adsorción aplicables en el rango de concentraciones de impregnante que se utilizarán. Esto se logra poniendo en contacto soluciones de concentración conocida en un matraz de tres bocas, dentro del cual se suspende polvo finamente dividido de soporte, la solución se agita con un agitador magnético hasta alcanzar el equilibrio a temperatura constante. Los datos que se obtienen, cantidad adsorbida por gramo de soporte contra concentración de impregnante en el líquido, pueden ajustarse a la ecuación de Lagergren, o alguna otra isoterma adecuada.

Una vez definida la ecuación que rige al fenómeno de adsorción, las ecuaciones que describen la difusión-adsorción en el sólido poroso durante la impregnación, se resolverán utilizando métodos numéricos para obtener perfiles de concentración de impregnante en función del tiempo y de la difusividad efectiva D_e (16).

A continuación se pondrán en contacto soluciones de concentración conocida de cloruro de níquel con esferas de γ -alúmina y se tomarán muestras de la solución a intervalos definidos, para obtener curvas de concentración contra tiempo.

Comparando las soluciones numéricas de las ecuaciones de difusión-adsorción con las curvas experimentales que se obtengan será posible determinar la difusividad efectiva para cada solución impregnante con alúmina como soporte. En esta forma, estaremos en condiciones de utilizar nuestro modelo para predecir la distribución de ingrediente activo dentro de las pastillas.

Cabe mencionar que el mecanismo de difusión-adsorción que se propone, descansa sobre la suposición de que el proceso de adsorción es mucho más rápido que el de difusión, por lo cual, la adsorción alcanza el equilibrio y puede representarse por medio de una isoterma tipo Langmuir o similar. A pesar de que esta suposición es bastante adecuada para el caso de soluciones acuosas, pueden presentarse desviaciones con algunos soportes bidispersos y con solventes orgánicos, de tal manera que será necesario comprobar la validez de la misma en cada caso particular.

Beneficios esperados

- a) Definir el mecanismo por el cual se lleva a cabo la impregnación de un soporte en solución.
- b) Obtener un modelo matemático que permita predecir la distribución de impregnante dentro de las pastillas de soporte-poroso.
- c) A partir de lo anterior, sería posible definir las condiciones y el proceso para efectuar impregnaciones a nivel industrial, las cuales

permitan preparar catalizadores soportados con la distribución de ingrediente activo que requiera cada reacción en particular. En esta ocasión trataremos de optimizar las condiciones de impregnación para catalizadores de níquel, platino y plata, todos sobre alúmina de área superficial elevada.

- d) El catalizador de níquel sobre alúmina es ampliamente utilizado en la industria petrolera y petroquímica, particularmente en reacciones de hidrogenación catalítica, con un consumo actual aproximado de 70 ton/año (9).
- e) La teoría que pueda desarrollarse en este proyecto es aplicable también al estudio del proceso de purificación de aguas contaminadas por medio de adsorción en fase líquida utilizando sólidos porosos como el carbón activado y las resinas intercambiadoras de iones (22). Asimismo las técnicas experimentales para determinar los parámetros de difusión y adsorción en este proceso, son iguales a las que proponemos para el caso de impregnación.

ESTUDIOS PREVIOS

Entre los catalizadores mas ampliamente usados estan los catalizadores soportados; estos consisten de un agente activo, usualmente un metal, aunque tambien puede tratarse de enzimas orgánicas, disperso y fijo sobre un soporte, pudiendo ser éste último activo o inerte a la reaccion catalizada. Entre las características de estos catalizadores podemos mencionar;

- Gran superficie activa del agente catalitico, debido a que el soporte facilita su dispersion.
- Alta resistencia mecánica
- Mayor facilidad de manejo que los catalizadores no soportados.

Los catalizadores soportados se pueden preparar de varias maneras (1,2);

- Mediante coprecipitación de soporte y catalizador.
- Por mezclado mecánico de una pasta de soporte y catalizador.
- Por impregnación del soporte sólido con una solución de catalizador.

De éstos tres metodos de preparación, sin duda el mas usado es el de impregnación por su sencillez y porque potencialmente permite controlar la distribución del agente catalítico, además de que se puede obtener una buena dispersion con una menor cantidad de catalizador, (ref. 2).

Minhas y Carberry hicieron notar la influencia que puede tener la distribución radial del agente catalítico sobre la efectividad del catalizador soportado para una reacción específica. Por ejemplo, en el caso de una reacción severamente limitada por la difusión dentro de los poros del soporte, conviene que el catalizador esté depositado en una capa superficial de aquel.

Por otro lado si el soporte tiende a envenenarse

en la boca de los poros, como es el caso de los catalizadores de hidrosulfurización y también en los casos en los que existan problemas de desgaste, es recomendable tener el agente catalítico depositado en una banda interna (4). Existe también el caso de algunas reacciones que presentan una dependencia negativa de la concentración del reactivo (5), en donde conviene tener la mayor concentración de catalizador hacia el centro de la pastilla. De aquí se observa la importancia que tiene el control de la distribución radial del catalizador sobre el soporte.

Maatman (19) demostró que se puede tener un cierto control sobre la distribución radial del ácido cloroplatínico sobre alúmina. Dicho ácido se adsorbe fuertemente sobre la alúmina, depositándose por lo tanto preferentemente sobre la capa más superficial del soporte; sin embargo, se consiguieron distribuciones más uniformes mediante la adición de un ácido competidor, que obligaba al ácido cloroplatínico a penetrar más hacia el centro de la pastilla de soporte.

Harriot (4) describe el efecto de la difusión sobre la preparación de catalizadores por impregnación, y utiliza autoradiografía para obtener datos cuantitativos de la distribución de plata sobre alúmina, encontrando que esta se ajusta razonablemente a las predicciones de las ecuaciones de difusión-adsorción, así como para una deposición por precipitación dentro del poro.

Vincent y Merrill (6) plantean un modelo para adsorción y deposición de un solo poro. Para el caso en que el poro está vacío, la penetración del líquido es por capilaridad, y suponiendo que se efectúa en flujo tapón. Sus predicciones describen sólo cualitativamente los datos experimentales de Chen y Anderson. Reportan también haber obtenido una banda interna de deposición mediante la adición de un competidor.

Chen y Anderson (7,8,9) utilizan la microsonda electrónica para determinar perfiles radiales de concentración de Cr y Cu sobre alúmina, usando distintos métodos de impregnación de las pastillas, encontrando que a mayor fuerza de adsorción de la sal de Cr sobre la alúmina, más preferente es la

deposición del Cr en las capas más externas de la pastilla.

Perea (10) describe en forma cualitativa los efectos de la variación del tipo de sal, de la concentración de la solución y de la presencia de un competidor sobre la distribución radial de Niquel sobre

γ - Alumina, a partir de soluciones de NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y NiSO_4 .

Chen, Sagert y Jones (11) reportan haber impregnado pastillas de γ -alumina con soluciones de compuestos de níquel y cromo, utilizando una microsonda electrónica para medir los perfiles de concentración y contenidos totales de níquel y cromo sobre la pastilla, encontrando que el níquel del sulfato se depositó cerca de la parte exterior de la pastilla, mientras que el níquel del cloruro y del nitrato siempre penetró más hacia el interior.

ASPECTOS TEORICOS

Desarrollo del Modelo de Impregnación

Supondremos que nuestro sistema líquido está perfectamente agitado, por lo que la concentración del líquido en cualquier punto fuera de las pastillas de soporte solo es función del tiempo y no de la posición. Supondremos también que el proceso de adsorción del soluto, en este caso una sal de níquel, sobre el soporte se lleva a cabo mediante tres procesos en serie (ver fig. 1):

- 1°. Transferencia del soluto desde el seno del fluido, a la superficie de la pastilla de soporte.
- 2°. Difusión del soluto dentro de la pastilla a través de los poros llenos de líquido.
- 3°. Adsorción del soluto en un punto interior del poro.

Un balance de masa sobre el sistema total isotérmico nos da las siguientes ecuaciones de conservación:

$$\frac{dC_l}{dt} = -k_s S_s (C_l - C_s) \quad (1)$$

$$\text{Def} \left(\frac{\partial C_r}{\partial r} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_r}{\partial r} \right) - \rho_p \frac{\partial \eta_r}{\partial t} = \epsilon_p \frac{\partial C_r}{\partial t} \quad (2)$$

Las condiciones iniciales y de frontera son las siguientes:

$$\text{Def} \left(\frac{\partial C_r}{\partial r} \right)_{r=R} = k_s (C_l - C_s) \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_r}{\partial r} = 0 \quad \text{en} \quad r=0 \quad (4)$$

$$C_r = 0 \quad \text{a} \quad t=0 \quad \text{para} \quad 0 \leq r \leq R \quad (5)$$

$$C_l = C_0 \quad \text{a} \quad t=0 \quad (6)$$

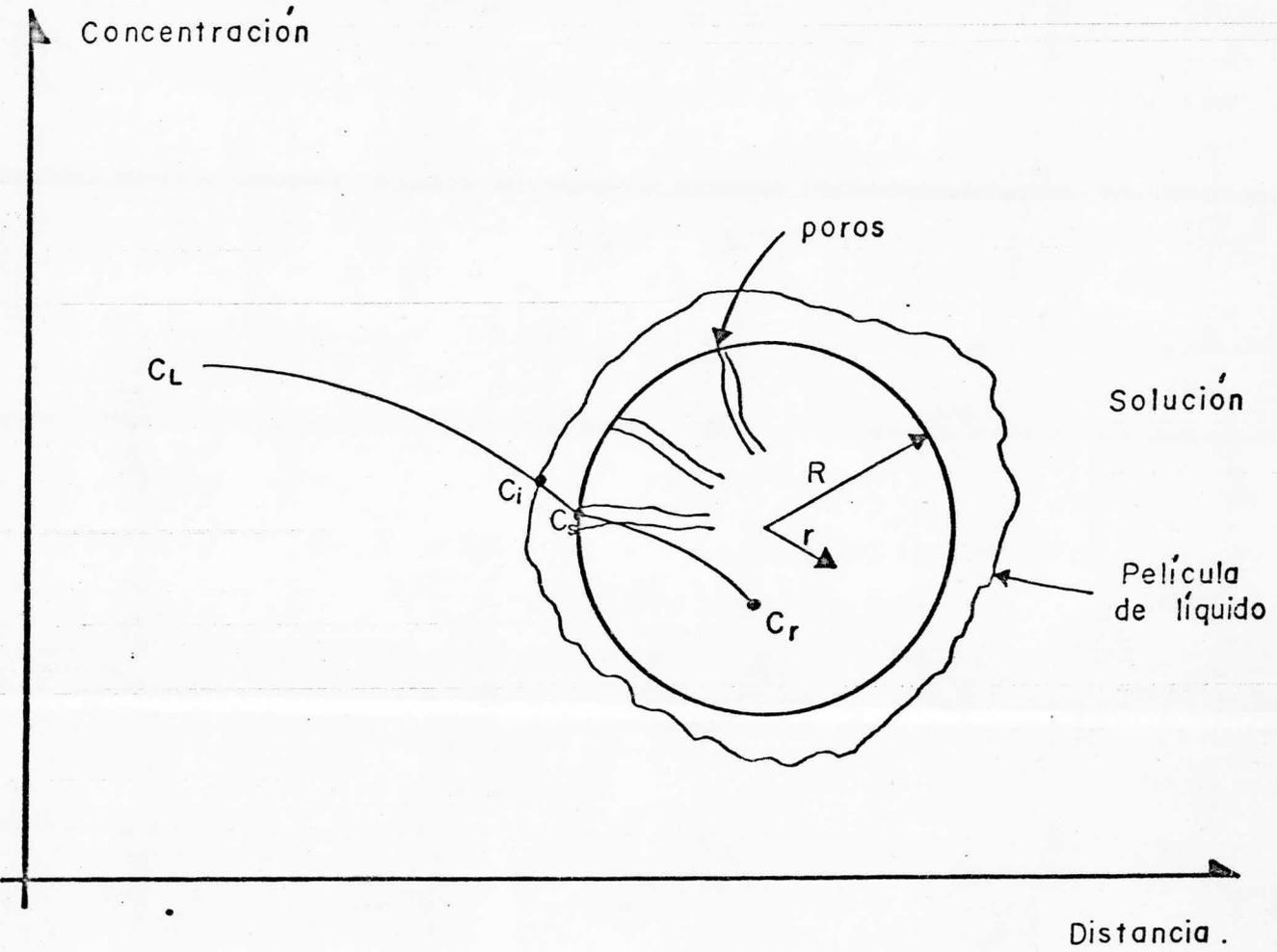


FIGURA I

ESQUEMA DE LOS PROCESOS DE
TRANSPORTE DEL SOLUTO

Si suponemos que la adsorción dentro del sólido es mas rápida que la transferencia de masa, (la difusión es el paso controlante), C_r y η están relacionadas por medio de la isoterma de adsorción:

$$\eta_r = f(C_r) \quad (7)$$

La cual en este caso será una isoterma del tipo Langmuir, cuya expresión es

$$\eta_r = \frac{akCr}{1 + bkCr} \quad (8)$$

Tendremos entonces que

$$\frac{\partial \eta_r}{\partial t} = \frac{\partial \eta_r}{\partial C_r} \frac{\partial C_r}{\partial t} = \frac{ak}{(1 + bkCr)^2} \frac{\partial C_r}{\partial t} \quad (9)$$

Substituyendo (9) en (2)

$$\text{Def} \left(\frac{\partial^2 C_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_r}{\partial r} \right) = \left[\epsilon_p + \frac{ak(\epsilon_p/\epsilon_l)}{(1 + bkCr)} \right] \frac{\partial C_r}{\partial t} \quad (10)$$

Para una mayor facilidad en la resolución de este modelo dado por el sistema de ecuaciones 1, 10, (3-6), debemos adimensionalizar las variables en uso y expresar las ecuaciones en términos de éstas, para lo cual definimos:

$$\left. \begin{aligned} C_L &= \frac{C_l}{C_o} & C &= \frac{C_r}{C_o} & C_S &= \frac{C_s}{C_o} \\ Z &= \frac{r}{R} & \theta &= \frac{t}{\tau} \end{aligned} \right\} (11)$$

Usando (11) en 1,10, (3-6) encontramos que

$$\frac{dCL}{d\theta} = -k_s S_s t_f (CL - CS) \quad (12)$$

$$\frac{Def \ t_f}{R^2} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + \frac{2}{Z} \frac{\partial C}{\partial Z} \right) = \left[\epsilon_p + \frac{ak(\rho_p/\rho_l)}{(1+bkCoC)^2} \right] \frac{\partial C}{\partial \theta} \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right)_{Z=1} = \frac{k_s R}{Def} (CL - CS) \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right)_{Z=0} = 0 \quad (15)$$

$$C = 0 \quad \text{a} \quad \theta = 0 \quad \text{para} \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (16)$$

$$CL = 0 \quad \text{a} \quad \theta = 0 \quad (17)$$

Si definimos los siguientes parametros adimensionales

$$\alpha = \frac{Def \ t_f}{R} \quad Bim = \frac{k_s R}{Def} \quad (18)$$

Y la función

$$F(C) = \epsilon_p + \psi(C) = \epsilon_p + \frac{ak(\rho_p/\rho_l)}{(1+bkCoC)^2} \quad (19)$$

La expresión en (13) se reduce a

$$\alpha \left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + \frac{2}{Z} \frac{\partial C}{\partial Z} \right) = F(C) \frac{\partial C}{\partial \theta} \quad (20a)$$

ó bien

$$\frac{\alpha}{F(C)} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + \frac{2}{Z} \frac{\partial C}{\partial Z} \right) = -\frac{\partial C}{\partial \theta} \quad (20b)$$

Esta ecuación diferencial parcial parabólica deberá resolverse numericamente junto con la ecuación (12) y las condiciones de frontera anotadas. El método utilizado para dicha resolución fue el de Crank-Nicholson, (ref. 18), el cual se detalla en el apéndice.

II. Estimación de k_s

Dada la geometría del impregnador, podemos estimar k_s como si se tratara del correspondiente a un lecho fijo.

Utilizando la relación propuesta por Uhl (12) para una propela con un "Pitch" de $\underline{1}$ y una velocidad tangencial de cero para el líquido, la descarga volumétrica de la propela está dada por

$$Q/ND_p^3 = 0.6 \quad (21)$$

La velocidad de descarga axial está dada por

$$U_o = \frac{Q}{\pi (D_c/2)^2}$$

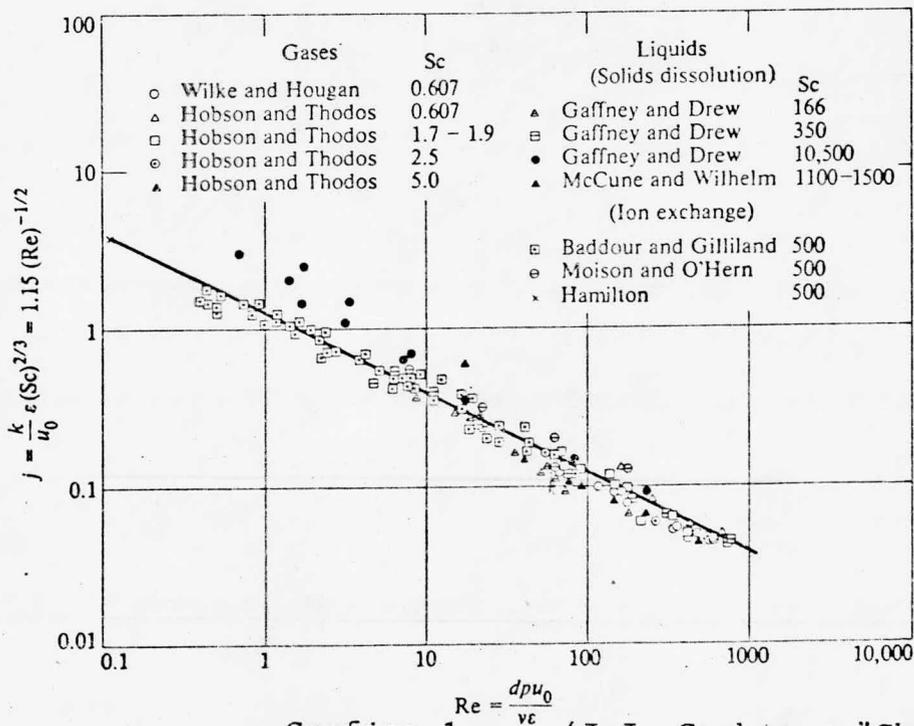
y el número de Reynolds para este sistema está dado por (13):

$$Re^* = \frac{U_o dp}{\epsilon_b \nu} \quad (22)$$

k_s se puede obtener entonces de

$$jd = \frac{k_s Sc}{U} = \frac{1.15}{\sqrt{Re^*}} \quad (23)$$

o bien de la gráfica (1)



Grafica 1 $Re = \frac{dp\mu_0}{\nu c}$ (J.J. Carberry, "Chem. Reaction Eng")

ASPECTOS EXPERIMENTALES

I- ISOTERMAS DE ADSORCION

Materiales y Aparatos

Se utilizó γ -alumina Kaiser, molida a una finura de 100% en malla 100. Los experimentos fueron corridos en un baño de temperatura constante marca HAAKE mod. FS y las determinaciones colorimétricas se llevaron a cabo en un espectrofotómetro marca Coleman Junior-II-20.

Procedimiento

Se utilizó una relación de Volumen de Solución/Masa del soporte, (Ms), de 1/10, la que daba una diferencia de concentraciones entre inicial y final apropiada para su medición. Se colocan en un frasco cerrado, un volumen conocido de solución de concentración conocida, y un peso correspondiente de polvo de alúmina, manteniéndose la temperatura constante y la mezcla continuamente agitada durante 4 ó mas horas, tiempo en el cual la concentración ya no varía.

Se separa el polvo de la solución mediante filtrado y se determina la concentración final de Niquel por colorimetría, corroborándose aleatoriamente la precisión del método por titulaciones complejométricas.

Los detalles de ambos metodos, así como las curvas de calibración se incluyen en el apéndice.

II-CINETICA DE ADSORCION.

Materiales y Aparatos.

Se utilizó un reactor-impregnador del tipo de recirculación interna, construido en los talleres de la UAM-IZTAPALAPA, cuyo es-

quema se muestra en la fig. (2). La flecha del agitador fue accionada por un motor marca CAFRAMO, cuyas velocidades máxima y de operación a plena carga eran de 1100 y 625 RPM respectivamente.

La unión entre la flecha y el motor se logró con un cople flexible.

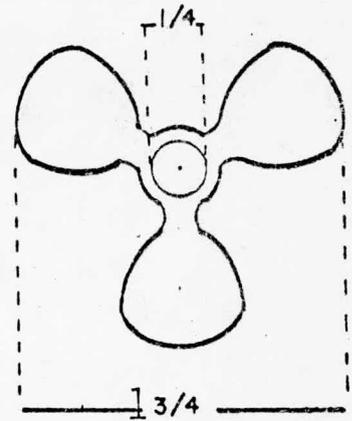
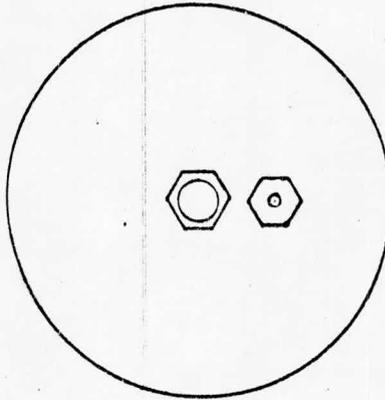
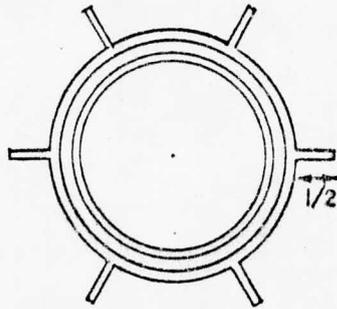
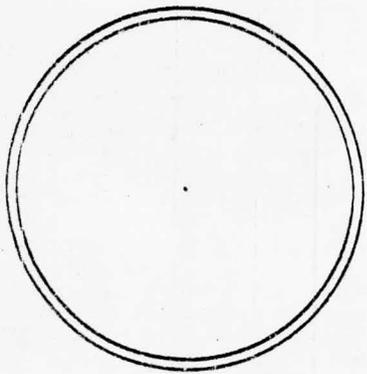
Este impregnador se sumergía en un baño de temperatura constante según se muestra en la figura 3. El baño de temperatura constante y el espectrofotómetro son los mencionados en el inciso (I).

El soporte fué esferas de -alúmina Kaiser, con un diámetro promedio $D_p = 0.4$ cm, porosidad $p = 0.56$, densidad aparente $\rho_p = 1.22$ g/cm³ y densidad real $\rho_r = 2.85$ g/cm³.

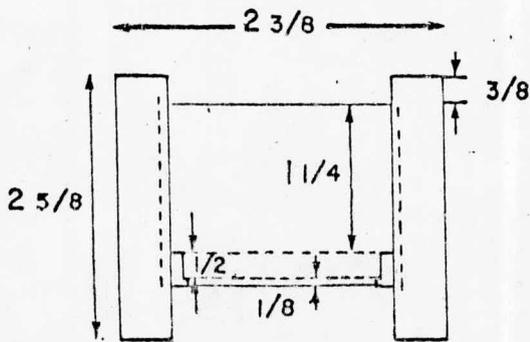
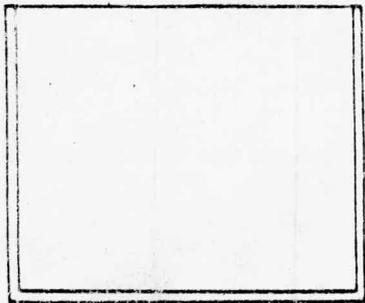
Procedimiento

Se colocó en la canasta interna del impregnador una cama de pastillas de Ms gramos de peso, en seco, con una porosidad de la cama de $p_b = 0.44$. Las esferas se hirvieron previamente en agua durante una hora y media, con objeto de llenar previamente los poros con agua y evitar los efectos de capilaridad. Acto seguido, se llenaba el impregnador con solución de Níquel de concentración y volumen conocidos, llevada previamente a la temperatura de operación.

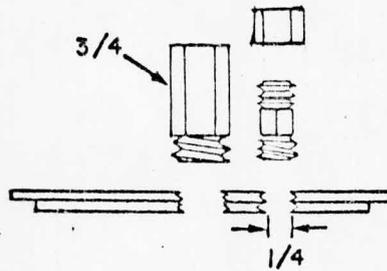
La velocidad de agitación fue de 625 RPM. Se tomaron muestras cada 10 minutos durante la primera hora y cada 20 o 30 minutos durante el tiempo subsecuente hasta completar 200 minutos de tiempo total de impregnación. Las muestras fueron tomadas con una microjeringa que se introducía a través de un septum colocado en la tapa del impregnador. El tamaño de las muestras fue de 10 a 30



PROPELA



SOPORTE Y BAFLES

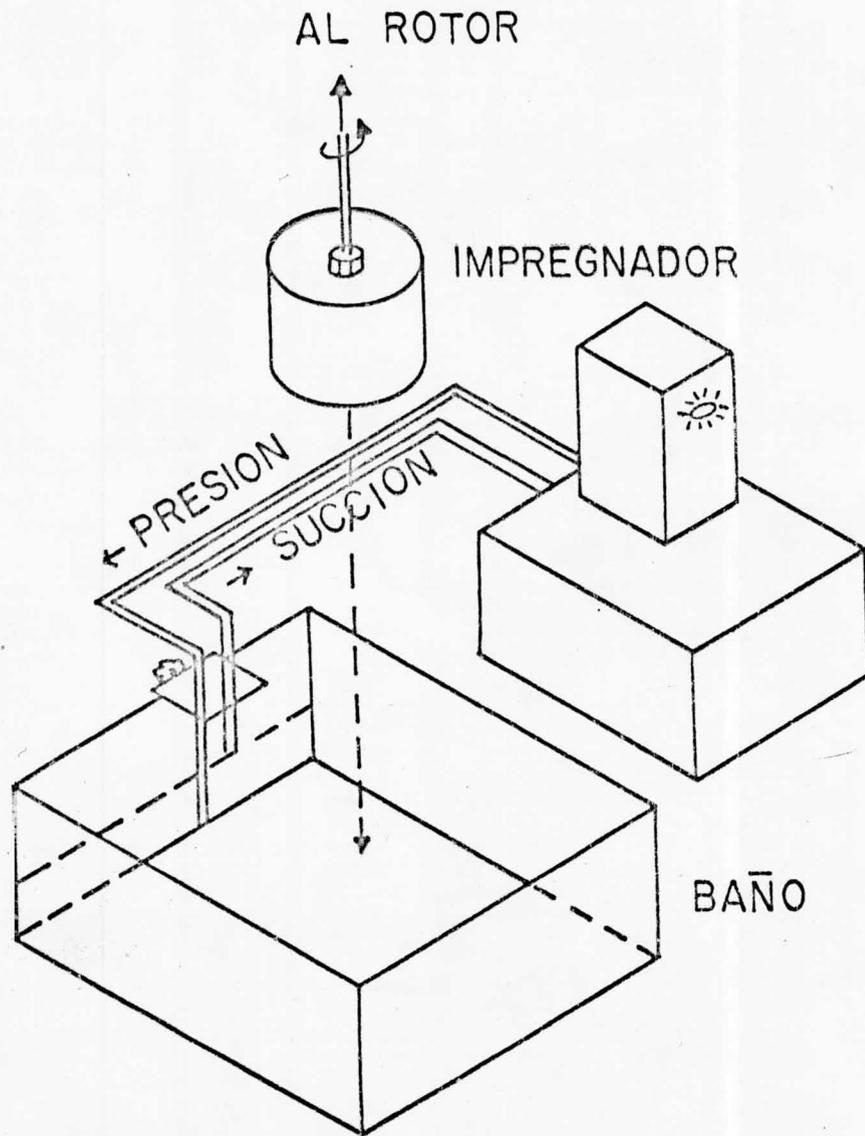


TAPA

TANQUE

FIGURA 2

FIGURA 3



RESULTADOS

I- Impregnaciones Preliminares

En el trabajo anterior llevado a cabo por Perea(10), se tomaron pastillas con diferentes tiempos de impregnación, se lijaron hasta hacerlas hemisféricas y el Ni depositado se reveló como bandas de color rojo mediante la adición de una gota de solución alcohólica de dimetilglioxima, observándose en ampliaciones fotográficas de las pastillas recién reveladas las siguientes características;

- 1.- Tiempos cortos de contacto (15 min.), permiten que el Ni se deposite en capas delgadas en la parte mas externa del soporte.
- 2.- A tiempos de contacto mayores (+ 60 min.) el Ni se deposita uniformemente en toda la pastilla
- 3.- Al añadirse HCl a la solución impregnante se produce deposición del Ni en una banda sub-superficial o en el centro de la pastilla, dependiendo de la cantidad de HCl. añadida.

II-Isotermas de Adsorción

Se determinaron con NiCl_2 a 30°C y 50°C y con NiSO_4 a 50°C

Obteniéndose los siguientes valores de concentración al equilibrio (C^*) en el líquido en función de la concentración absorbida C_{AD} , los datos obtenidos se muestran en las tablas y están graficados en las figuras correspondientes.

NiCl_2 a 30°C

TABLA I

$C^* = [\text{Ni}^{2+}]^*$ (mol/Litro)	C_{AD} (gNi/gsop)
1.6×10^{-3}	5.16×10^{-3}
5.32×10^{-3}	9.06×10^{-3}
3.19×10^{-2}	1.30×10^{-2}
7.45×10^{-2}	1.32×10^{-2}
9.1×10^{-2}	1.52×10^{-2}
1.13×10^{-1}	1.64×10^{-2}
1.24×10^{-1}	1.99×10^{-2}
1.49×10^{-1}	2.00×10^{-2}
1.135×10^{-1}	2.14×10^{-2}
2.57×10^{-1}	2.64×10^{-2}

NiCl_2 a 50°C

TABLA 2

$C^* = [\text{Ni}^{2+}]^*$ (mol/litro)	C_{AD} (gNi/gsop)
4.75×10^{-3}	7.75×10^{-3}
6.72×10^{-3}	1.00×10^{-2}
2.1×10^{-2}	1.16×10^{-2}
4.77×10^{-2}	1.48×10^{-2}
1.24×10^{-1}	2.03×10^{-2}
1.4×10^{-1}	2.42×10^{-2}
1.6×10^{-1}	2.34×10^{-2}

NiSO₄ a 50°C

TABLA 3

$C^* = [N_1^{2+}]^*$ (Mol/Litro)	C_{AD} (gNi/gsop)
1×10^{-3}	1.85×10^{-2}
6×10^{-3}	2.6×10^{-2}
1.1×10^{-2}	3.05×10^{-2}
1.85×10^{-2}	3.25×10^{-2}
3.5×10^{-2}	3.58×10^{-2}
5.3×10^{-2}	3.69×10^{-2}
7.3×10^{-2}	3.93×10^{-2}
1.485×10^{-1}	4.10×10^{-2}
4.55×10^{-1}	4.109×10^{-2}

Los datos de estas tablas fueron ajustados mediante un método de regresión no lineal (12) a las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich:

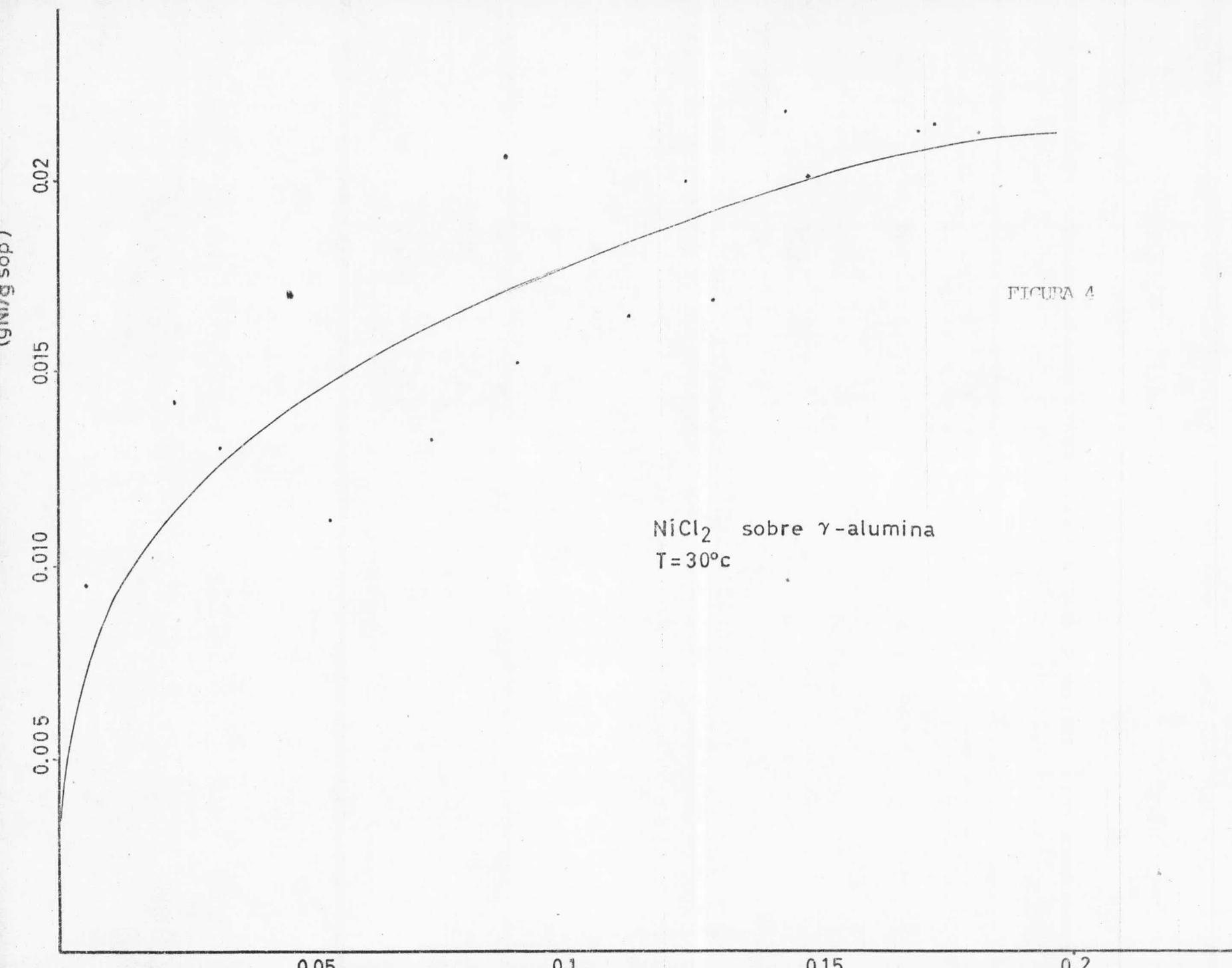
$$\text{Langmuir} \quad C_{AD} = \frac{\alpha C_{EQ}^*}{1 + \beta C_{EQ}^*}$$

$$\text{Freundlich} \quad C_{AD} = \alpha C_{EQ}^{*\beta}$$

Obteniendo los siguientes resultados

(tabla 4) Para C^* en g/ml y $C_{AD} = \text{gNi/gsop}$

SAL	LANGMUIR			FREUNDLICH		
	α	β	Suma de cuadrados	α	β	Suma de cuadrados
NiCl ₂ (30°C)	6.011	168.3	1.23×10^{-4}	0.1239	0.3769	4.7×10^{-5}
NiCl ₂ (50°C)	83.94	974.4	3.41×10^{-5}	0.111	0.3326	7.61×10^{-6}
NiSO ₄ (50°C)	347.6	8965.0	7.05×10^{-5}	0.0642	0.1158	5×10^{-5}



0.02

0.015

0.01

0.005

0.05

0.1

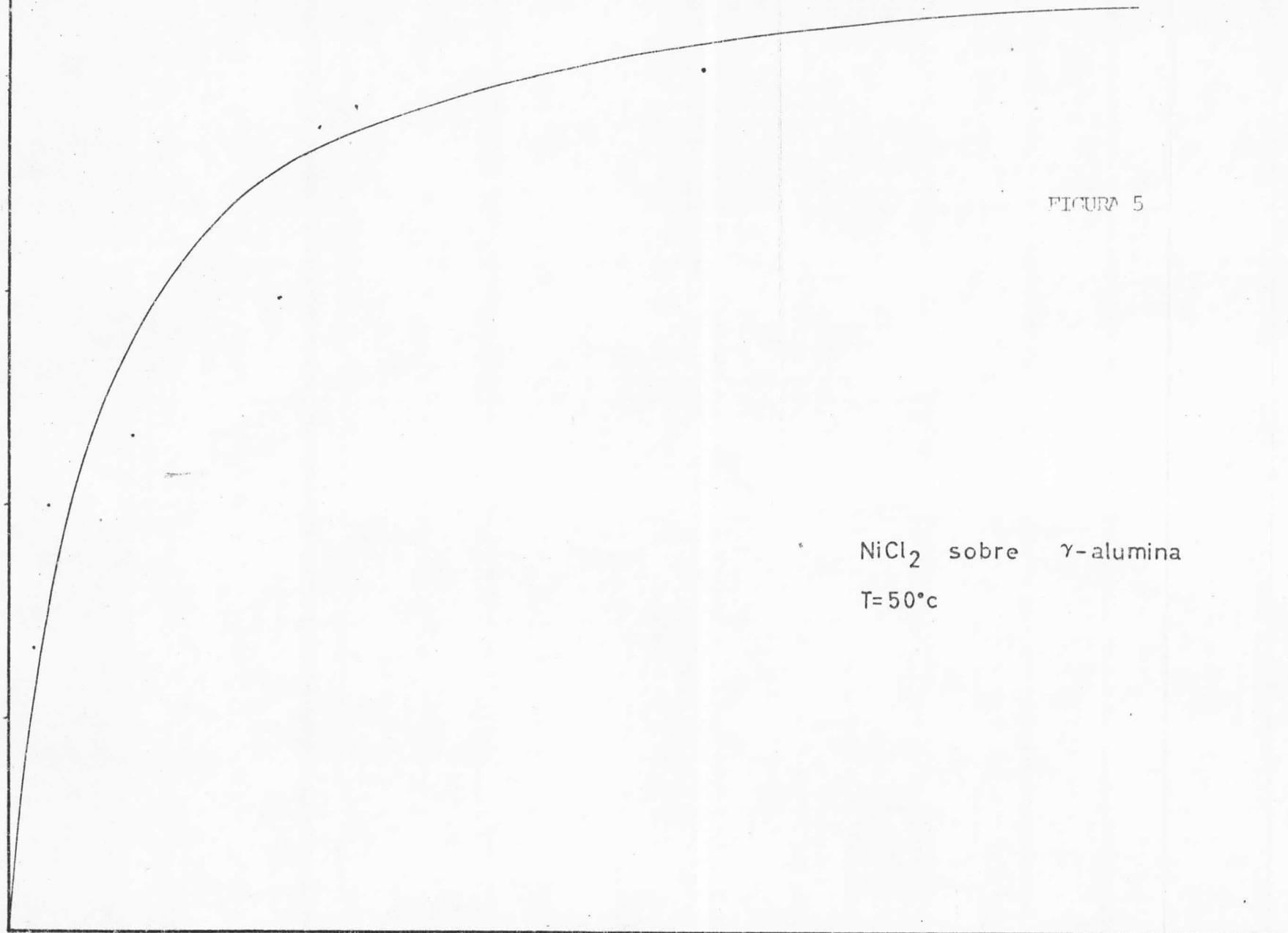
0.15

0.20

FIGURA 5

NiCl₂ sobre γ -alumina

T=50°C



De las gráficas obtenidas con los valores ajustados, observamos que la adsorción es mucho más fuerte para el Sulfato de Ni, no habiendo prácticamente ninguna diferencia entre las gráficas correspondientes a Langmuir o Freundlich.

III- Cinetica de Adsorcion.

Se llevaron a cabo mediciones con NiCl_2 a 30°C , usando diferentes concentraciones iniciales, obteniéndose los siguientes datos de concentración adimensional contra tiempo

TABLA 4

COP=0.002925 g/cc	Ms=0.130 g sop/cc
t(seg)	CL
0	1.0
300	0.922
900	0.844
1500	0.817
2100	0.786
3500	0.786
3900	0.786

TABLA 5

COP=0.00495 g/cc	Ms=0.043 g sop./cc
t(seg)	CL
0	1.0
3600	0.892
7200	0.8212
10800	0.8040
12600	0.7707

TABLA 6

COP=0 g/cc	Ms=0.124 g	sop./cc
t(seg)	CL	
0	1.0	
600	0.	
1200	0.993	
2400	0.987	
3600	0.950	
4800	0.942	
6000	0.936	
8400	0.916	
10800	0.912	
12000	0.880	

TABLA 7

COP=0.00884 g/cc	Ms= 0.1146	g sop./cc
t(seg)	CL	
0	1	
600	0.934	
1200	0.883	
1800	0.863	
3600	0.827	
9000	0.814	
12000	0.769	

TABLA 8

COP=0.0096 g/cc	Ms=0.1183 g sop./cc
t(seg)	CL
0	1.0
1800	0.625
3000	0.6041
4800	0.576
7200	0.514

Estos datos fueron utilizados para ajustar al modelo propuesto con uno o dos parámetros, mediante un método de mínimos cuadrados no lineales (ref.20); los parámetros por ajustar fueron, para el 1er caso Def., y para el segundo k_s y Def, utilizando como modelo de adsorción el propuesto por Langmuir y usando también distintos valores de la relación de incrementos $r = \Delta\theta / \Delta z^2$.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación en las tablas y en las gráficas correspondientes para un parámetro, con un valor de k_s calculado igual a 1.92×10^{-2} cm/seg.

TABLA 9

COP	r	Def x 10 ⁷	Suma de cuadrados
0.0096	4	34.8	3.17 x 10 ⁻³
	8	20.57	1.62 x 10 ⁻³
	16	20.78	1.79 x 10 ⁻³
	25	17.64	1.58 x 10 ⁻³
	32	12.2	1.23 x 10 ⁻³
	50	10.27	1.24 x 10 ⁻³
	98	7.89	1.31 x 10 ⁻³
	200	5.93	1.46 x 10 ⁻³
0.00293	1	7.74	5.51 x 10 ⁻³
	4	5.52	3.11 x 10 ⁻³
	8	4.88	2.76 x 10 ⁻³
	16	4.169	2.04 x 10 ⁻³
	25	3.82	1.87 x 10 ⁻³
	32	3.43	1.78 x 10 ⁻³
	50	3.05	1.69 x 10 ⁻³
	98	2.53	1.78 x 10 ⁻³
200	2.075	1.96 x 10 ⁻³	
0.00495	4	11.7	5.51 x 10 ⁻³
	8	8.29	2.61 x 10 ⁻³
	16	8.09	2.80 x 10 ⁻³
	25	7.10	2.84 x 10 ⁻³
	32	5.35	2.87 x 10 ⁻³
	50	4.61	3.00 x 10 ⁻³
	98	3.65	3.22 x 10 ⁻³
	200	2.83	3.50 x 10 ⁻³

0.005	4	0.363	5.68×10^{-4}
	8	0.345	6.18×10^{-4}
	16	0.248	9.72×10^{-4}
	25	0.223	1.14×10^{-3}
	32	0.226	1.085×10^{-3}
	50	0.2009	1.29×10^{-3}
	98	0.168	1.63×10^{-3}
	200	0.139	2.05×10^{-3}
0.00884	4	2.808	2.58×10^{-3}
	8	2.315	2.13×10^{-3}
	16	2.032	1.65×10^{-3}
	25	1.825	1.53×10^{-3}
	32	1.54	1.41×10^{-3}
	50	1.34	1.42×10^{-3}
	98	1.087	1.63×10^{-3}
	200	0.856	2.07×10^{-3}

Para el ajuste con dos parámetros se corrieron solo tres casos con una $r = 98$. Los resultados así obtenidos se muestran a continuación:

TABLA 10. (ajuste con dos parámetros)

COP	Def $\times 10^7$	ks $\times 10^2$	Suma de cuadrados
0.00293	2.54	1.832	1.78×10^{-3}
0.00495	3.65	1.92	3.22×10^{-3}
0.0096	7.64	5.01	1.28×10^{-3}

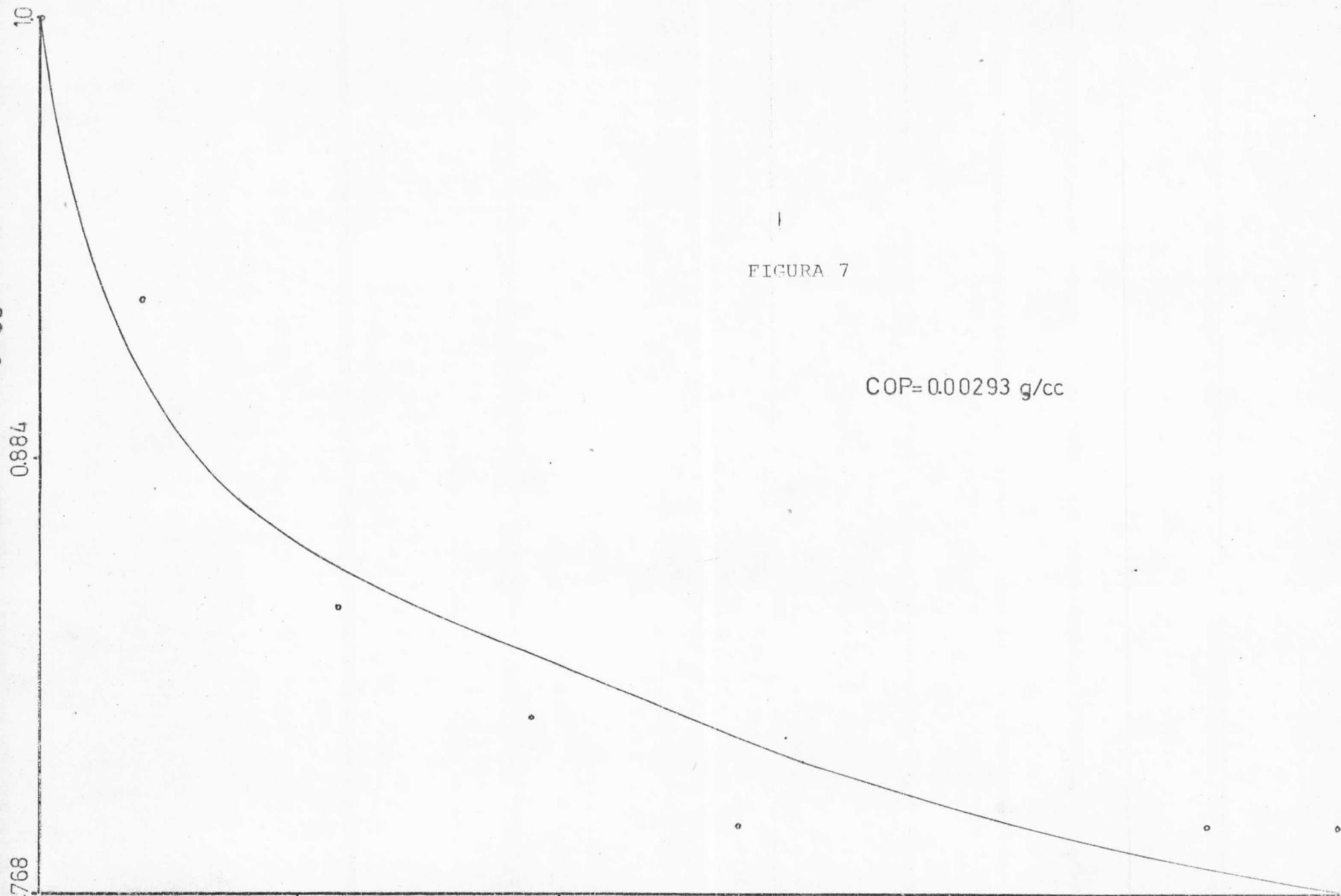
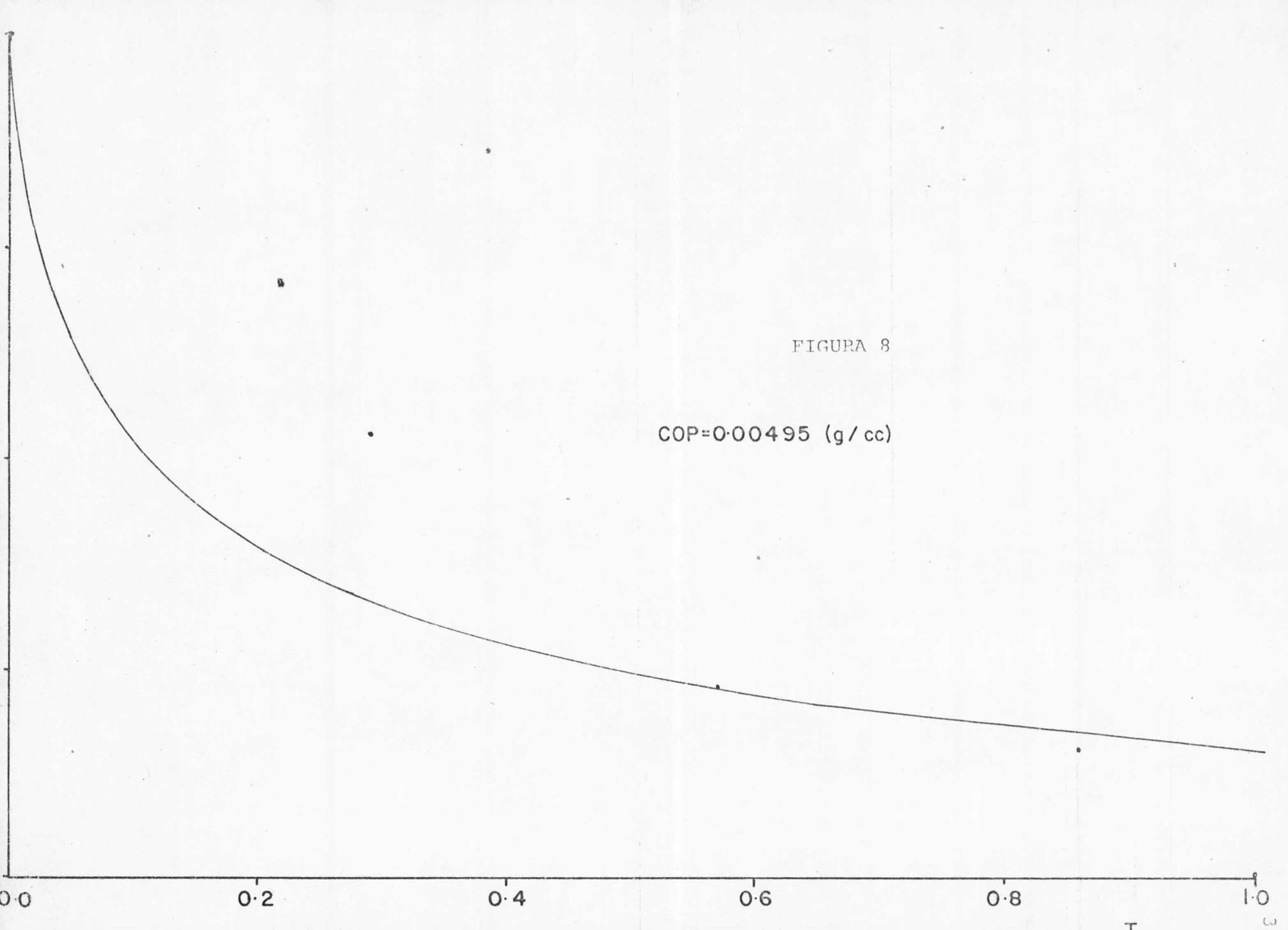


FIGURA 7

COP= 0.00293 g/cc



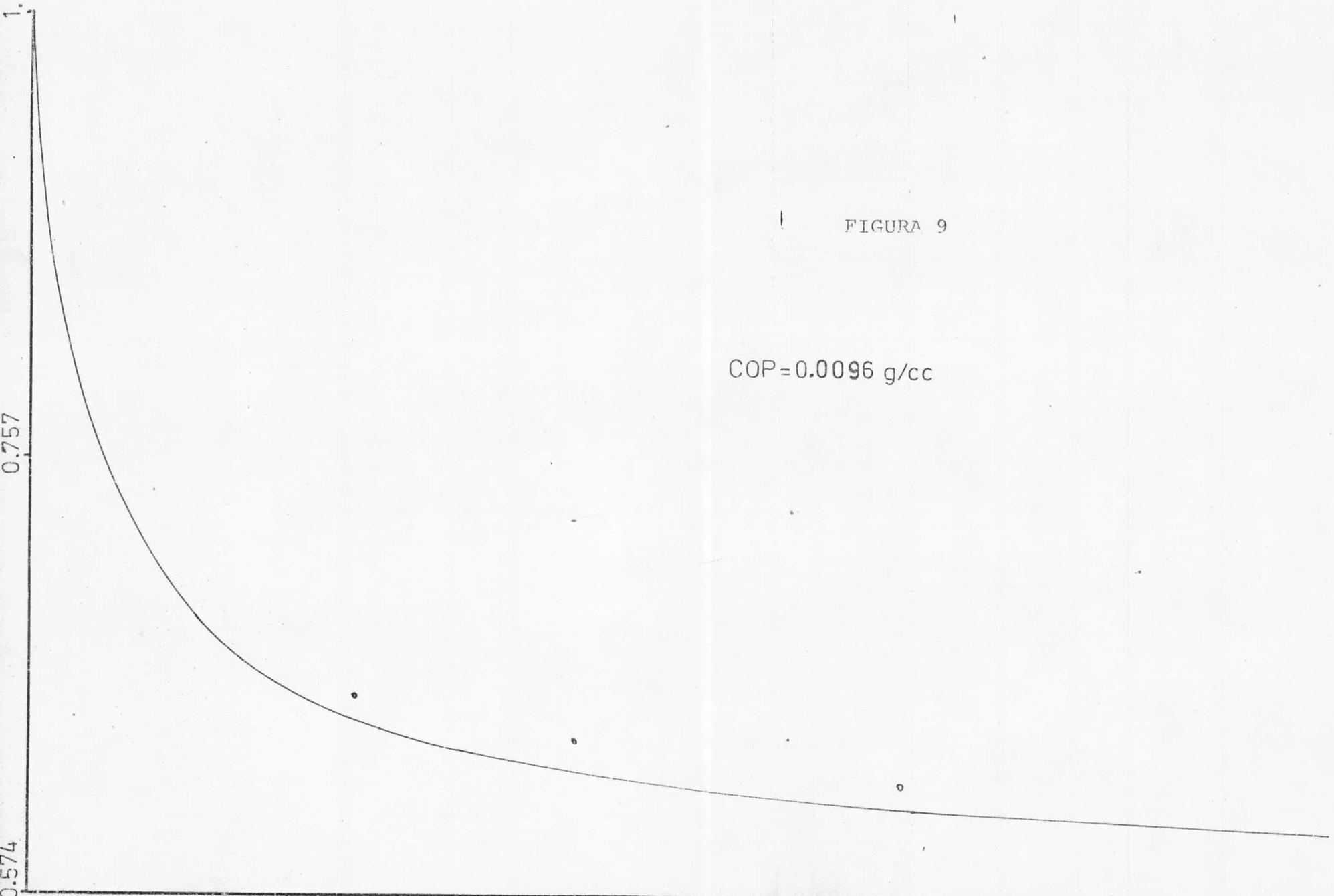
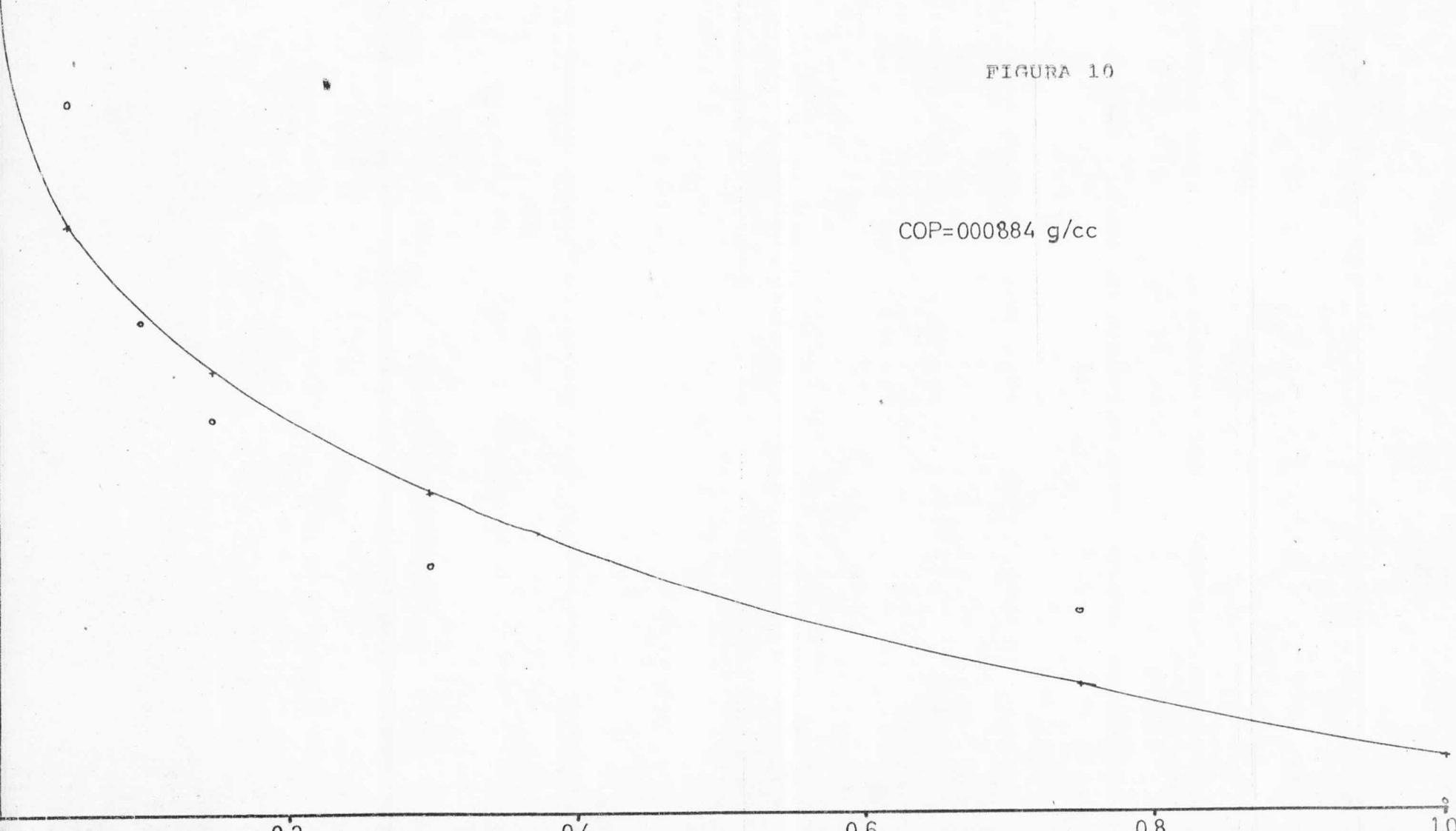


FIGURA 9

COP=0.0096 g/cc

FIGURA 10

COP=000884 g/cc



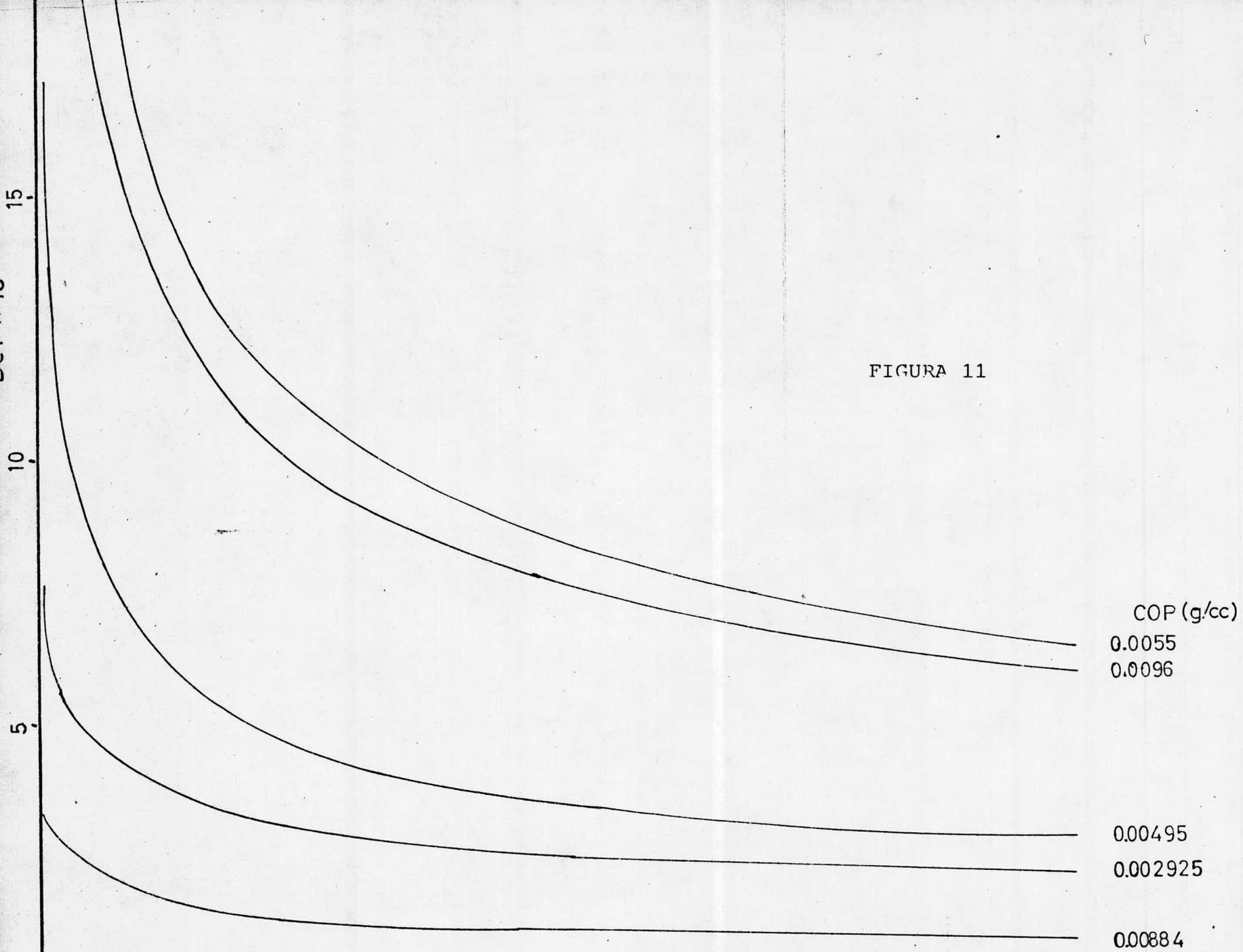


FIGURA 11

Con los datos así obtenidos se llevó a cabo una simulación del modelo de impregnación para obtener los perfiles internos de concentración adsorbida en los poros para distintas fracciones del tiempo total de contacto; en este caso, el modelo fué resuelto usando una relación de incrementos de $r=98$. Los perfiles calculados de esta manera se muestran en las siguientes gráficas.

FIGURA 12

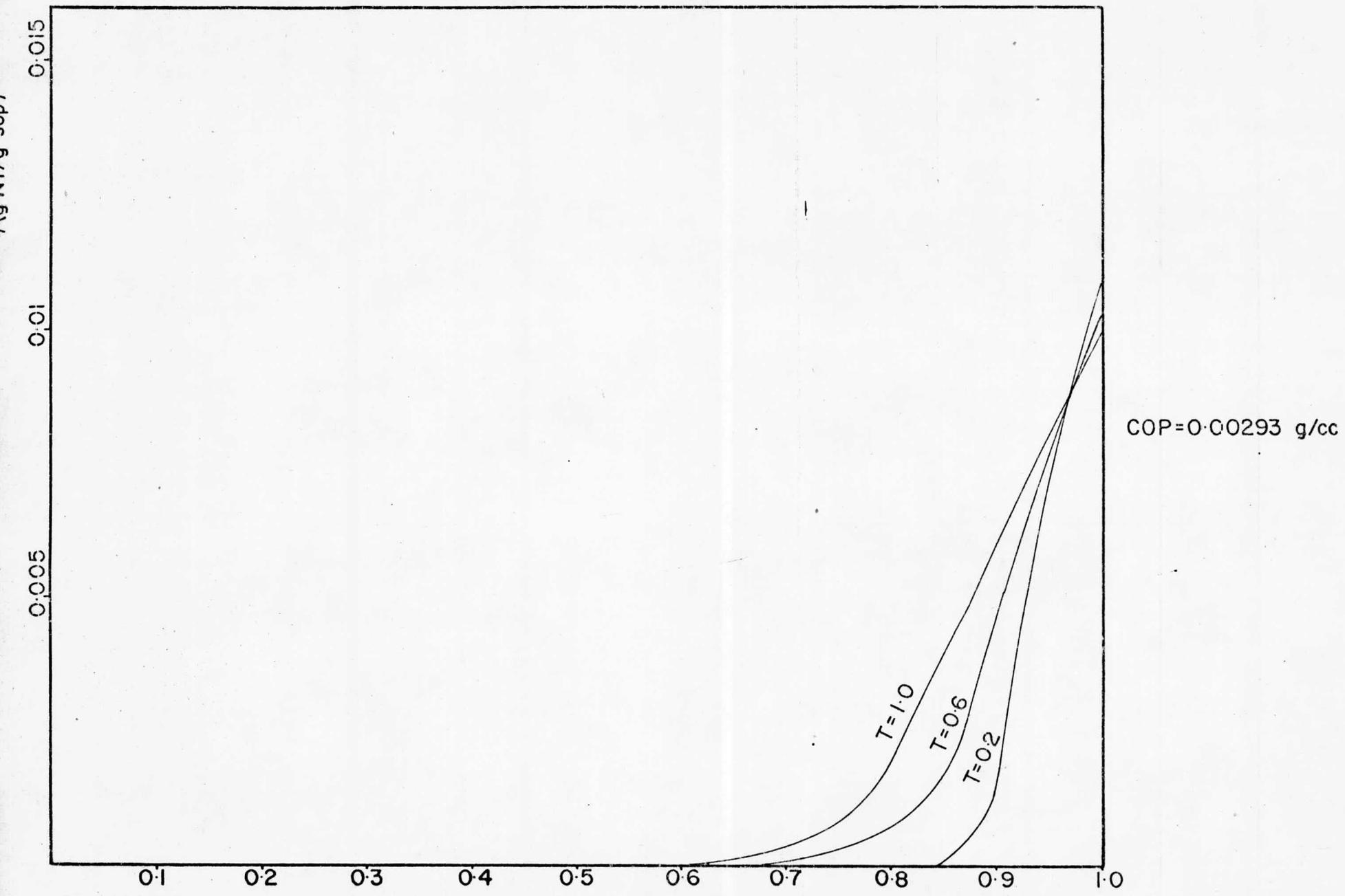
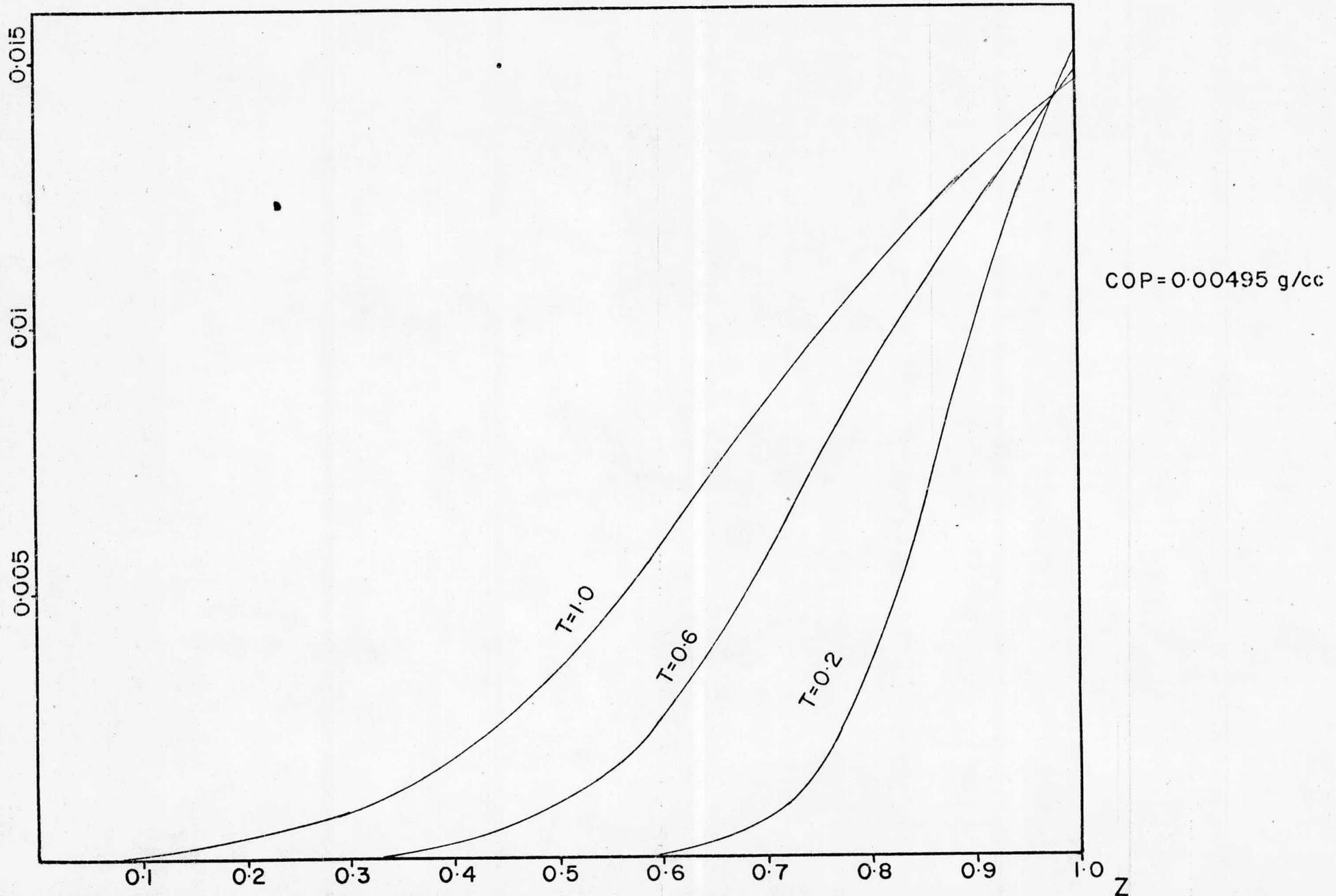
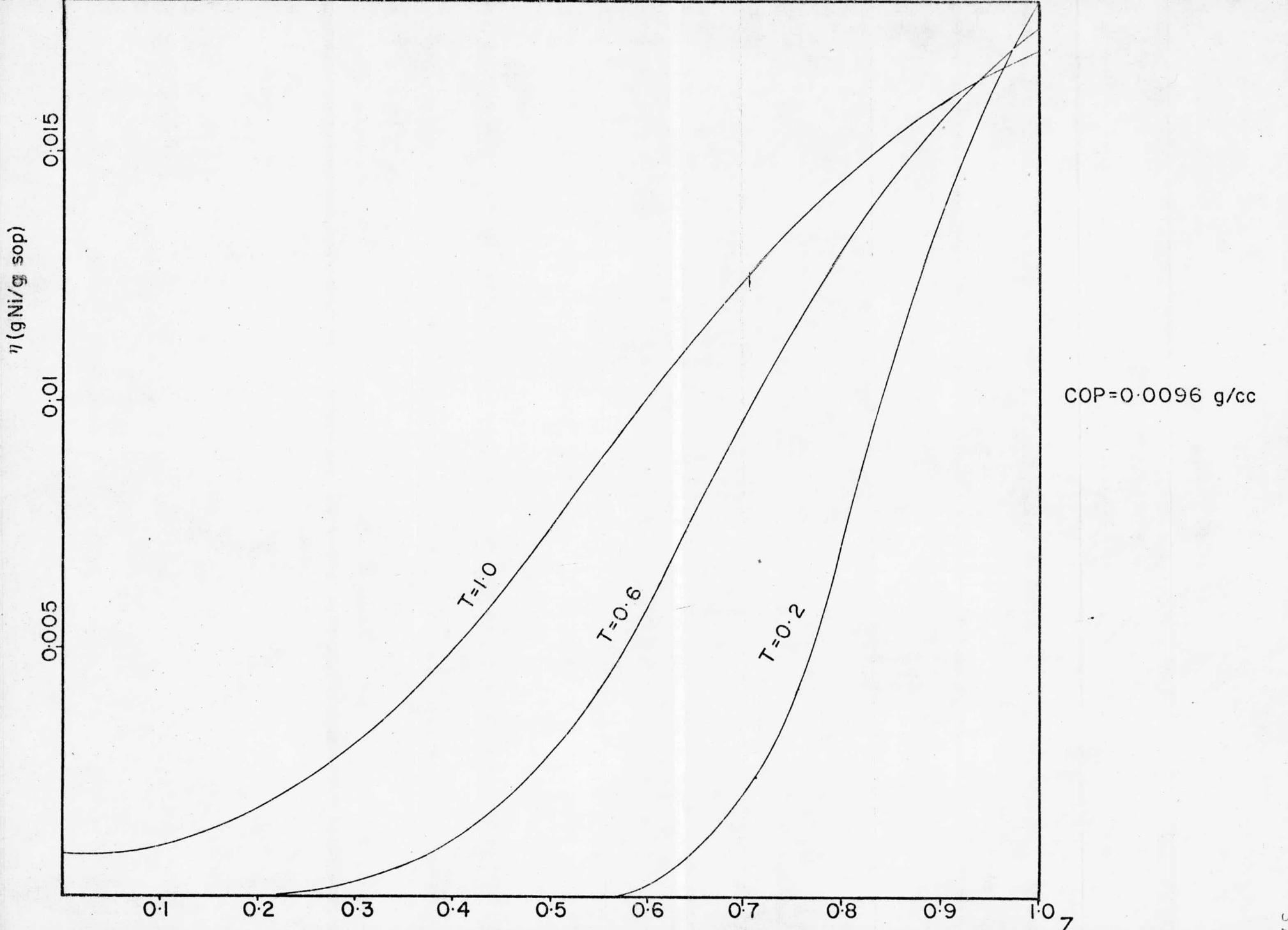


FIGURA 13





DISCUSION

I- Isotermas de adsorción

Como se observa de las tablas 1, 2, y 3, la adsorción del sulfato de Ni es mucho mas fuerte que la de la otra sal. Esto puede deberse a la formacion de distintos complejos acuosos para las dos sales, y consecuentemente una distinta configuración electrónica, lo que generalmente afecta a la fuerza de adsorción de un compuesto. Chen et al. (11), reportan una situación similar, y como consecuencia de esto obtuvieron una deposición en la parte mas externa de las pastillas para el Niquel proveniente del sulfato. Asimismo, observamos que el efecto de la temperatura es el de aumentar la capacidad de adsorción del soporte, con el consecuente efecto sobre el perfil interno de deposición.

II- Cinetica de adsorción

De los resultados del ajuste para un parametro podemos observar que a mayor valor de la relación de incrementos r , el valor de Def tiende a ser estable, aunque la suma de cuadrados tiende a aumentar, pero no sensiblemente.

Existen dos juegos de datos que dan un valor de Def por abajo de lo esperado, y un tercero que da un valor que, aunque dentro del rango, es ligeramente mayor de lo esperado. La explicación para los dos primeros casos puede ser que las corridas hayan sido llevadas a cabo en soportes envenenados, lo que hizo que la adsorción y/o la difusión fueran mas lentas.

Tambien se observa que el coeficiente de difusividad efectiva es función del valor inicial de la concentración y del tamaño del poro, no siendo sensible ni a la relación M_s ni al coeficiente de difusión interfase k_s : éste último se confirma con

los resultados obtenidos del ajuste con dos parametros, que nos dan practicamente los mismos valores. Esto tambien quiere decir que el metodo de calculo de k_s es extremadamente confiable.

De los resultados de la simulación se puede concluir que la distribución interna del metal depende en gran parte de la concentración inicial y del tiempo de contacto del soporte con la solución, así como de la sal utilizada. Para poder evaluar la precisión de los valores obtenidos para la concentración adsorbida dentro del poro, se necesita de un metodo analítico que nos dé estos valores experimentalmente, tal como la microsonda electrónica utilizada por Chen et al. o la espectroscopía Auger, ambos metodos no disponibles actualmente en el país.

Los resultados aquí obtenidos, aunque no son generalizables, a todos los sistemas de impregnación, nos dan la seguridad de poder predecir y controlar la distribución radial de los catalizadores soportados mediante el control de la concentración inicial y del tiempo de contacto principalmente. Se abre tambien la oportunidad para, en un trabajo posterior, describir el comportamiento de los sistemas de impregnación en presencia de un competidor o para la preparación de catalizadores bimetalicos por impregnación.

CONCLUSIONES

- 1.- El adsorbedor diseñado para este trabajo funcionó de acuerdo con lo que se esperaba, permitiendo obtener datos en los que la resistencia a la transferencia de masa en la interfase fue despreciable. Mas aún, conociendo la velocidad de agitación, es posible calcular un coeficiente de transferencia k_s sumamente confiable, utilizando correlaciones de la literatura.
- 2.- Los datos de equilibrio fueron ajustados adecuadamente a un modelo de isoterma de Langmuir para después utilizarlos en el modelo matemático que describe el fenómeno de impregnación.
- 3.- Se utilizó un modelo de difusión-adsorción, consistente en dos ecuaciones diferenciales acopladas, las cuales se resolvieron numericamente, para después ajustar por mínimos cuadrados no lineales a los datos de cinética de impregnación.
- 4.- El ajuste estadístico de los datos cinéticos permitió determinar el coeficiente de difusión efectivo, Def , una vez que se estableció la relación de incrementos óptima para resolver el sistema de ecuaciones.
- 5.- Se observó que el coeficiente de difusión efectiva es función de la concentración inicial de la solución impregnante, pero es independiente de la relación de peso de sólido a volumen de líquido, M_s .
- 6.- Finalmente, podemos concluir que el modelo propuesto describe adecuadamente el fenómeno de impregnación, y que con el coeficiente de difusión efectiva que se obtiene experimentalmente, así como las constantes de adsorción al equilibrio, es posible predecir el perfil interno de metal depositado sobre la superficie del soporte para cada tiempo de impregnación y para cada con--

centración inicial del metal en solución

APENDICE I

Solución de la ecuación (20.b) por medio del método de Crank-Nicholson (23)

$$\frac{\alpha}{F(C)} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + \frac{2}{Z} \frac{\partial C}{\partial Z} \right) = \frac{\partial C}{\partial \theta}$$

Esta ecuación se puede expresar como diferencias finitas de la siguiente forma

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{\Delta \theta} \{ C_{i,j+1} - C_{i,j} \} \quad (I-1)$$

$$\frac{\alpha}{F(C)} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} = \frac{\alpha}{2\Delta Z^2} \left\{ \frac{C_{i-1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i+1,j+1}}{F_{i,j+1}} + \frac{C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j}}{F_{i,j}} \right\} \quad (I-2)$$

$$\frac{2\alpha}{ZF(C)} \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{2\alpha}{4Z\Delta Z} \left\{ \frac{C_{i+1,j+1} - C_{i-1,j+1}}{F_{i,j+1}} + \frac{C_{i+1,j} - C_{i-1,j}}{F_{i,j}} \right\} \quad (I-3)$$

sustituyendo (I-1), (I,2), y (I-3) en (20-b) tenemos

$$\begin{aligned} C_{i,j+1} = & C_{i,j} + \frac{\alpha \Delta \theta}{2\Delta Z^2} \{ C_{i-1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i+1,j+1} \} \frac{1}{F_{i,j+1}} + \\ & + \frac{\alpha \Delta \theta}{2\Delta Z^2} \{ C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j} \} \frac{1}{F_{i,j}} + \frac{\alpha \Delta \theta}{2Z_i \Delta Z} \{ C_{i+1,j+1} - C_{i-1,j+1} \} \frac{1}{F_{i,j+1}} + \\ & + \frac{\alpha \Delta \theta}{2Z_i \Delta Z} \{ C_{i+1,j} - C_{i-1,j} \} \frac{1}{F_{i,j}} \end{aligned} \quad (I-4)$$

Ahora, si definimos

$$r = \frac{\Delta \theta}{\Delta Z^2} \quad \text{y} \quad P = \frac{a r}{2}$$

y ordenamos los términos en $j+1$ del lado izquierdo de la igualdad y los términos en j en el lado derecho, obtenemos

$$-A_i C_{i-1,j+1} + B_i C_{i,j+1} - D_i C_{i,j} = E_i \quad (1-5)$$

donde

$$A_i = \frac{P}{F_{i,j+1}} (1 - \Delta Z / Z_i)$$

$$B_i = \frac{2P}{F_{i,j+1}} + 1 \quad (1-6)$$

$$D_i = \frac{P}{F_{i,j}} (1 - \Delta Z / Z_i)$$

$$E_i = \frac{P}{F_{i,j}} (1 - \Delta Z / Z_i) C_{i-1,j} - \left[\frac{2P}{F_{i,j}} - 1 \right] C_{i,j} + \frac{P}{F_{i,j}} (1 + \Delta Z / Z_i) C_{i+1,j}$$

lo que es válido para $1 < i < L-1$

$$L = M+1$$

y para $i = M$ tenemos

$$A_M C_{M-1,j+1} + B_M C_{M,j+1} = E_M \quad (1-7)$$

donde

$$A_M = \frac{P}{F_{M,j+1}} (1 - \Delta Z / Z_M)$$

$$B_M = \frac{2P}{F_{M,j+1}} + 1$$

$$E_M = D_M C_{M-1,j} + \frac{P}{F_{M,j}} (1 - \Delta Z / Z_M) C_{M,j} -$$

$$\left(\frac{2P}{F_{M,j}} - 1 \right) C_{M,j} + \frac{P}{F_{M,j}} (1 + \Delta Z / Z_M) C_{M+1,j}$$

} (1-8)

La condición de frontera esta dada por

$$\left(\frac{\partial C}{\partial Z}\right)_{Z=1} = \text{Bim} (CL - CS)$$

Esta expresión tiene la desventaja de introducir serios problemas de estabilidad en la solución (ref.17)

Usando diferencias finitas para expresarla; tenemos que

$$\frac{1}{\Delta Z} (C_{i+1,j+1} - C_{i,j}) = \frac{\text{Bim}}{2} \left\{ (CL_{j+1} + CL_j) - (CS_{j+1} + CS_j) \right\} \quad (1-9)$$

Para $i = M$ y dado que

definiendo

$$\gamma = \frac{\text{Bim} \Delta Z}{2}$$

se tiene

$$C_{M+1,j+1} = \frac{\gamma}{1+\gamma} \left\{ (CL_{j+1} + CL_j) - C_{M+1,j} \right\} + \frac{1}{1+\gamma} C_{M,j} \quad (1-10)$$

El problema de inestabilidad desaparece si $\text{Bim} > 10$ pues en ese caso la condición de frontera puede tomarse como (ref.15)

$$CL = CS, \quad \text{si} \quad \text{Bim} > 10 \quad (1-11)$$

Para la fase líquida se tiene la ecuación (12)

$$\frac{dCL}{d\theta} = -k_s S_s T_f (CL - CS) \quad (12)$$

cuyo esquema de diferencias finitas es:

$$\frac{1}{\Delta\theta} (CL_{j+1} - CL_j) = -\frac{k_s S_s T_f}{2} \left\{ (CL_{j+1} + CL_j) - (CS_{j+1} + CS_j) \right\} \quad (1-12)$$

ya que

y si definimos

$$\beta = \frac{k_s S_s T_f \Delta\theta}{2}$$

tenemos

$$CL_{j+1} = \left(\frac{\beta}{1+\beta}\right) C_{M+1,j+1} + \left(\frac{\beta}{1+\beta}\right) C_{M,j} + \left(\frac{1-\beta}{1+\beta}\right) CL_j$$

En esta ecuación tenemos a la derecha de la igualdad el término $C_{M+1, j+1}$, el cual no conocemos al momento de integrar para $j + 1$, por lo que las expresiones (I-10) se utilizará para poder expresar CL_{j+1} de la ecuación (I-13) en términos de valores conocidos evaluados en j , con lo que obtenemos

$$CL_{j+1} = \frac{\beta}{1+\beta} \left[\frac{\gamma}{1+\gamma} (CL_{j+1} + CL_j - C_{M+1, j}) + \frac{1}{1+\gamma} C_{M, j} \right] + \frac{\beta}{1+\beta} C_{M+1, j} + \frac{1-\beta}{1+\beta} CL_j \tag{I-14}$$

si definimos las siguientes variables

$$\begin{aligned} U_1 &= \frac{\beta}{1+\beta} & , & & U_2 &= \frac{\gamma}{1+\gamma} \\ U_3 &= \frac{1-\beta}{1+\beta} & , & & U_4 &= \frac{1}{1+\gamma} \\ U_5 &= U_1 U_2 & , & & U_6 &= U_1 U_4 \end{aligned} \tag{I-15}$$

Obtendremos, finalmente:

$$CL_{j+1} = \left(\frac{U_3 + U_5}{1 - U_5} \right) CL_j + \left(\frac{U_1 - U_5}{1 - U_5} \right) C_{M+1, j} + \left(\frac{U_6}{1 - U_5} \right) C_{M, j} \tag{I-16}$$

Esta expresión se puede resolver para CL_{j+1} a partir de CL_j , $C_{M+1, j}$ y $C_{M, j}$ o $C_{M-1, j}$ y una vez evaluado CL_{j+1} se puede resolver la expresión (I.10) para $C_{M+1, j+1}$ y evaluar de esta manera Em en la expresión (I.8)

Para $i = 1$, la condición a la frontera es

$$\left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right)_{Z=0} = 0 \tag{15}$$

Debido a que a $z = 0$ el término $2/Z (\partial C / \partial Z)$ de la ecuación (20-b) está definido, usaremos la regla de L'Hopital, la cual nos da:

$$\lim_{z \rightarrow 0} 2 \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right) = \lim_{z \rightarrow 0} 2 \left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right)$$

Sustituyendo la expresión anterior en (20-b)

para $i=1$ se tiene:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{3\alpha}{F(C)} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad (I-17)$$

En términos de diferencias finitas tenemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta \theta} (C_{i,j+1} - C_{i,j}) &= \frac{3\alpha}{2\Delta Z^2} (C_{i-1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i+1,j+1}) \frac{1}{F_{i,j+1}} + \\ &+ \frac{3\alpha}{2\Delta Z^2} (C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}) \frac{1}{F_{i,j}} \end{aligned} \quad (I-18)$$

De la misma manera en que se procedió para (I-5) obtenemos

$$-A_1 C_{0,j+1} + B_1 C_{1,j+1} - D_1 C_{2,j+1} = E_1 \quad (I-19)$$

dónde

$$A_1 = D_1 = \frac{3P}{F_{1,j+1}}$$

$$B_1 = \left(\frac{6P}{F_{1,j+1}} + 1 \right)$$

$$E_1 = \left(\frac{3P}{F_{1,j}} \right) C_{0,j} - \left(\frac{6P}{F_{1,j}} - 1 \right) C_{1,j} + \left(\frac{3P}{F_{1,j}} \right) C_{2,j}$$

} (I-20)

Volviendo a (15), tenemos para $i=1$;

$$\left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right)_{Z=0} = 0 = \frac{1}{2\Delta Z} (C_{1,j} - C_{0,j}) = \frac{1}{2\Delta Z} (C_{2,j} - C_{0,j})$$

lo que nos lleva a concluir

$$C_{0,j} = C_{2,j} \quad \text{para toda } j \quad (I-21)$$

Usando (I-21) en (I-20) y (I-19), obtenemos

$$B_1 C_{1,j+1} - (A_1 + D_1) C_{2,j+1} = E_1 \quad (I-22)$$

dónde

$$E_1 = - \left(\frac{6P}{F_{1,j}} - 1 \right) C_{1,j} + \left(\frac{6P}{F_{1,j}} \right) C_{2,j} \quad (I-23)$$

Las expresiones (I-5), (I-7) y (I-23) forman un sistema de ecuaciones que se puede escribir;

6°. evaluar $G(F_{j+1})$ y resolver (I-25) para obtener C_{j+1}

7°. con C_{j+1} evaluar F_{j+1} y calcular $G(F_{j+1})$

8°. resolver (I-28) para C_{j+1}

9°. Repetir 6 y 7 hasta que
$$\left| \frac{C_{j+1}^{(k+1)} - C_{j+1}^{(k)}}{C_{j+1}^{(k+1)}} \right| \leq \epsilon$$
 para toda j

10°. $j=j+1$ y volver al paso 1° hasta $j=N$

A P E N D I C E II

METODOS DE ANALISIS.

A)- Método colorimétrico: Níquel por dimetilglioxima

Reactivos

- a)- Solución standard de Níquel de concentración 0.1 mg/mL.
Se pesan 0.2624 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se diluyen a 500 mL con agua.
- b)- Agua de Bromo saturada.
- c)- Hidróxido de Amonio concentrado.
- d)- Solución alcohólica de dimetilglioxima al 1%.

Procedimiento

a)- Curva de calibración

Pipetear alicuotas de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, y 2.5 mL de la solución standard de Ni a matraces aforados de 100 mL. De esta manera, se cubre un rango de 0.05 a 0.25 mg/100mL de concentración.

Agregar 1 mL de agua de Bromo saturada, dejar enfriar y adicionar gota a gota el NH_4OH hasta obtener la desaparición del color amarillo del Bromo.

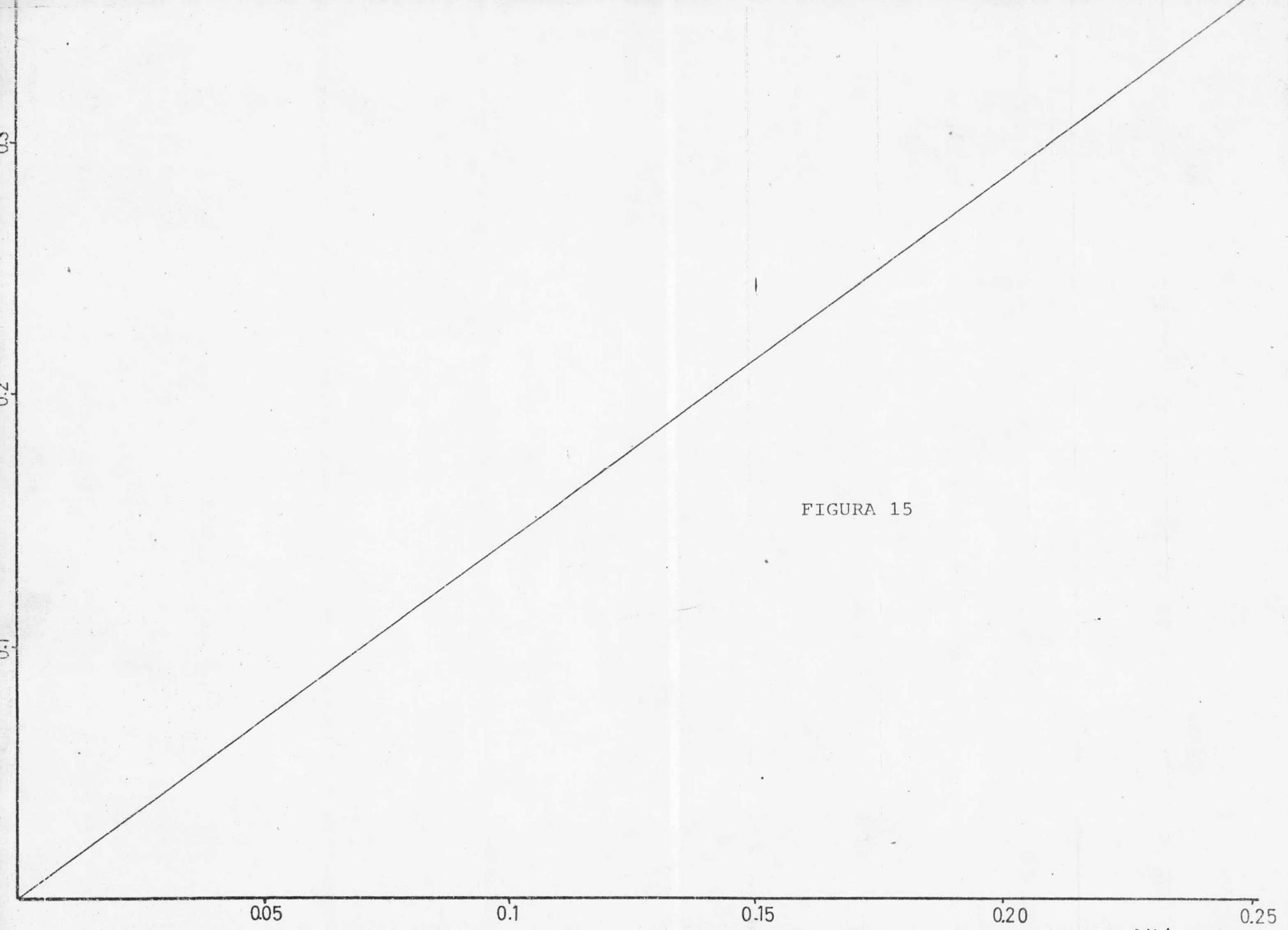
Se agregan entonces 2 mL de solución de dimetilglioxima y se afora a 100 mL.

Se mide la absorbancia a 530 m exactamente 10 minutos después de haber agregado la dimetilglioxima, usando un blanco como referencia.

La curva de calibración obtenida se muestra en la fig. II-1.

B)- Método complejométrico

Níquel por EDTA, usando Rojo de Bromopirogalol como indi-



Reactivos.....

- a)- Solucion de EDTA 0.05M. Se disuelven 9.5042 g de sal tetrasódica en 500 mL de agua deionizada.
- b)- Solucion alcoholica de rojo de bromopirogalol al 0.05% en alcohol de 50%.
- c)- Solucion buffer pH 10. Se prepara mezclando al momento de necesitarla volúmenes iguales de NH_4Cl y NH_4OH 1M

Procedimiento

A una parte alícuota de la solución problema se le agregan 10 mL de la solución buffer, 15 gotas de indicador y se titula con solución de EDTA gota a gota* , hasta obtener el vire de azul a rojo claro.

La concentracion de la muestra se calcula :

$$1\text{mL EDTA } 0.05\text{M} = 2.935 \text{ mg Ni}$$

$$\text{Ni (mg/mL)} = (\text{vol. EDTA} \times 2.935) / \text{vol. Alícuota}$$

* esto se debe a que la reaccion de complejación del Ni con el