

METODOLOGÍA PARA CALCULAR COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE
HIDROCARBUROS EN CATALIZADORES DE FCC

HÉCTOR FERNEY MENDOZA LADINO
OSCAR DANIEL REYES REYES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2011

METODOLOGÍA PARA CALCULAR COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE
HIDROCARBUROS EN CATALIZADORES DE FCC

HÉCTOR FERNEY MENDOZA LADINO

OSCAR DANIEL REYES REYES

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al Título de
Ingeniero Químico

DIRECTORA:

Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE

Ingeniera Química Ph.D

CODIRECTOR ICP:

LUIS OSWALDO ALMANZA RUBIANO

Ingeniero Químico Ph.D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2011

Agradecimientos

Agradecimientos al Instituto Colombiano del Petróleo por la financiación y desarrollo de este proyecto, y al Centro de Investigaciones en Catálisis de la universidad por la colaboración brindada.

Agradecimiento especial a la profesora Sonia Azucena Giraldo Duarte por la confianza que nos brindó para desarrollar el proyecto, por su total disposición y prontitud en el apoyo y la colaboración necesaria durante el desarrollo de este.

Al Ingeniero Luis Oswaldo Almanza Rubiano por su acogida en el ICP y su valiosa acción como director del proyecto la cual nos otorgo muchas enseñanzas acerca de la actividad ingenieril y aplicación de nuestros conocimientos en la industria.

Al Laboratorio de Catálisis del ICP y todos sus integrantes por el soporte brindado para la realización de la pruebas necesarias y su aporte para el análisis de los datos obtenidos. Y al laboratorio de corrosión a alta temperatura del instituto por la realización de las pruebas en la Termobalanza.

*En el avanzar de mi vida, hoy se cumple una de mis metas por la cual
luché con la bendición de Dios y la total compañía de mis seres
queridos.*

*Cada día que pasaba en este proceso era una gran experiencia que me
hizo crecer más como profesional y como persona.*

*A todos aquellos que en esta etapa estuvieron a mi lado les debo
mucho. Los profesores con sus enseñanzas no solo en el tema
intelectual si no también en el ámbito integral. Mis familiares
atentos y apoyadores. A mis hermanos en el espíritu con su constante
apoyo, en especial Arturo y Diego. A los "Puñaleros S.A" por su
amistad y viva imagen de lo posible de ser varios y unidos en la
universidad. A todos muchas gracias.*

*Dedico de manera especial este trabajo a mi mami Claudia y mi papi
Daniel, de sobra se merecen mi esfuerzo y éxitos.*

Oscar Daniel Reyes Reyes

Dedico este trabajo a Jesús y Dios todo poderoso por lo que soy, por lo que me has dado y darás; por acompañarme en las dificultades y en los éxitos.

De todos los amores existentes, el amor maternal es el más grande, sincero, puro e incondicional, y se convierte en el pilar del núcleo familiar, que este a su vez en la base de la sociedad.

Dedico este proyecto a mi mamá Hilda Ines por el constante e incondicional apoyo durante todo este tiempo, en las diferentes etapas de la vida y sobre todo en mi carrera universitaria. Su apoyo fue, es y será por siempre.

A mi papá Héctor, hermano Arnobys, hermana Diana y tía María Odilia por hacer parte de este nuevo logro.

A Miriam Cañizares y Nhora Martínez por su apoyo durante esta fase de la vida.

Héctor Ferney Mendoza Ladino

TABLA DE CONTENIDO

Pág

INTRODUCCIÓN.....	18
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
1.1 Modelo de difusión másica	21
1.2 Molécula modelo.....	22
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	22
2.1 Obtención de muestras de catalizadores	22
2.2 Caracterización de catalizadores	22
2.3 Pruebas termogravimétricas	23
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
3.1 Caracterización de los catalizadores.....	24
3.2 Pruebas termogravimétricas.....	27
3.2.1 Ganancia de masa de 1,3,5-triisopropilbenceno en los catalizadores.....	27
3.2.2 Fracción aproximada al equilibrio	29
3.2.3 Cálculo y comparación de los coeficientes de difusión efectiva.....	30
3.2.3.1 Modelo para la región de tiempos cortos.....	30
3.2.3.2 Modelo para la región de tiempos largos	31
3.3 Relación del coeficiente de difusión y las características del Ecat.....	32
3.3.1 Relación entre el coeficiente de difusión efectiva y la distribución de tamaño de poro.....	33
3.3.2 Relación de la actividad de los catalizadores con el coeficiente de difusión efectiva y la porosidad de los catalizadores.....	36
4 CONCLUSIONES.....	39
BIBLIOGRAFÍA.....	40
ANEXOS.....	43

LISTA DE FIGURAS

		Pág
Figura 1.	Esquema representativo de la composición y estructura de la red de poros de un pellet de catalizador de FCC.....	20
Figura 2.	Área superficial del Ecat 1.....	25
Figura 3.	Área superficial del Ecat 2.....	25
Figura 4.	Distribución tamaño de poro de las fracciones del Ecat 1 y Ecat 2.....	26
Figura 5.	Diámetro promedio de poro del Ecat 1 y Ecat 2.....	26
Figura 6.	Volumen total de poro del Ecat 1 y Ecat 2.....	27
Figura 7.	Microactividad del Ecat 1 y Ecat 2. Conversión del gasóleo [%m].....	27
Figura 8.	Comparación de ganancia de masa respecto al tiempo del Ecat 1 y sus respectivas fracciones.....	28
Figura 9.	Comparación de ganancia de masa respecto al tiempo del Ecat 2 y sus respectivas fracciones.....	28
Figura 10.	Fracción aproximada al equilibrio contra el tiempo del Ecat 1 y sus respectivas fracciones	29
Figura 11.	Fracción aproximada al equilibrio contra el tiempo del Ecat 2 y sus respectivas fracciones	29
Figura 12.	M_t/M_∞ contra $t^{1/2}$ para la región de tiempos cortos.....	30

Figura 13.	Comparación de los coeficientes de difusión en el Ecat 1 y Ecat 2, y sus respectivas fracciones. Modelo de tiempos cortos.....	31
Figura 14.	$\ln (1 - M_t/M_\infty)$ contra el tiempo para la región de tiempos largos.....	31
Figura 15.	Comparación de los coeficientes de difusión en el Ecat 1 y Ecat 2, y sus respectivas fracciones. Modelo de tiempos largos.....	32
Figura 16.	Relación del coeficiente de difusión efectiva y el volumen de mesoporo. Modelo de tiempos cortos, Ecat 1.....	33
Figura 17.	Relación del coeficiente de difusión efectiva y el volumen de microporo. Modelo de tiempos cortos, Ecat 1.....	34
Figura 18.	Relación del coeficiente de difusión efectiva y el volumen de mesoporo. Modelo de tiempos largos, Ecat 1.....	34
Figura 19.	Relación del coeficiente de difusión efectiva y el volumen de microporo. Modelo de tiempos largos, Ecat 1.....	35
Figura 20.	Relación del coeficiente de difusión efectiva y el volumen de mesoporo. Modelo de tiempos cortos, Ecat 2.....	35
Figura 21.	Relación del coeficiente de difusión efectiva y el volumen de microporo. Modelo de tiempos cortos, Ecat 2.....	36
Figura 22.	Relación de la actividad y el coeficiente de difusión efectiva del Ecat 1 y Ecat 2, y sus respectivas fracciones.....	37
Figura 23.	Relación de la actividad y el volumen de microporo del Ecat 1 y Ecat 2, y sus respectivas fracciones.....	37
Figura 24.	Relación de la actividad y el volumen de mesoporo 1 del Ecat 1 y Ecat 2, y sus respectivas fracciones.....	37

LISTA DE ANEXOS

	Pág
Anexo A. Valores de coeficiente de difusión para distintas técnicas de medición.....	43
Anexo B. Modelo matemático para la difusión másica.....	44
Anexo C. Cálculo de la composición del 1,3,5-triisopropilbenceno en la mezcla de hidrocarburo-argón.....	46
Anexo D. Cálculo del régimen de difusión.....	47

LISTA DE SIMBOLOS Y UNIDADES RESPECTIVAS

C_0 = concentración de hidrocarburo constante en la superficie de la esfera [mg/cm³].

C = concentración de hidrocarburo de la fase adsorbida [mg/cm³].

C'_0 = concentración de hidrocarburo uniforme inicial en la esfera [mg/cm³].

D = coeficiente de difusión del hidrocarburo [m²/s].

D_{ef} = coeficiente de difusión efectiva del hidrocarburo [m²/s].

D = coeficiente de difusión intracristalina o de microporo [m²/s].

d = diámetro [Å].

d_p = diámetro de poro [Å].

\bar{d}_p = diámetro promedio de poro [Å].

d_m = diámetro molecular [Å].

$erfc$ = función error.

$k = 1.381 \cdot 10^{-23}$ [J/K], constante de Boltzmann.

M_t = masa de la fase adsorbida en cualquier tiempo [mg].

M_∞ = máxima masa de la fase adsorbida o masa de la fase adsorbida en el equilibrio [mg].

M_t/M_∞ = fracción aproximada al equilibrio [mg/mg].

m = pendiente.

P_{vap} = presión de vapor [KPa].

p = presión [bar].

R_p = radio de la partícula de catalizador de FCC [m].

R = radio de la esfera [m].

r_c = radio del cristal de zeolita [m].

T = temperatura [°C].

t = tiempo [s].

λ = camino medio libre [m].

TITULO: METODOLOGÍA PARA CALCULAR COEFICIENTES DE DIFUSION DE HIDROCARBUROS EN CATALIZADORES DE FCC *

AUTORES: HECTOR FERNEY MENDOZA LADINO **

OSCAR DANIEL REYES REYES **

PALABRAS CLAVES: Catalizador de FCC, difusión en sólidos porosos, coeficiente de difusión efectiva, termogravimetría.

RESUMEN

En el proceso de FCC la presencia de cargas pesadas conlleva a problemas de accesibilidad de los hidrocarburos en los sitios activos de los catalizadores. Por tal motivo, se desarrolló una metodología que permitió evaluar los fenómenos de difusión másica en el interior de los catalizadores de equilibrio (dos catalizadores de equilibrio de distintas unidades de FCC) mediante la obtención y análisis de los coeficientes de difusión efectiva de la molécula modelo 1,3,5-triisopropilbenceno mediante la técnica termogravimétrica.

Con los datos obtenidos de la prueba termogravimétrica y aplicando las ecuaciones simplificadas para la difusión en sólidos porosos de Ruthven y Karger, a partir del modelo de difusión másica en una esfera desarrollado por Crank J., se calcularon los coeficientes de difusión efectiva de dos catalizadores de equilibrio y sus respectivas fracciones. Los resultados de la caracterización de los catalizadores y de las pruebas termogravimétricas muestran como el paso del tiempo del catalizador en la unidad de FCC afecta su estructura. Los catalizadores que han permanecido más tiempo circulando en la unidad de FCC poseen poros de mayor tamaño, lo cual puede conllevar a disminuir las restricciones difusionales en los catalizadores, notándose en el aumento del coeficiente de difusión efectiva calculado mediante los modelos matemáticos para la difusión másica propuesto por Ruthven y Karger. Al relacionar los fenómenos de difusión másica con las características de los catalizadores de estudio, se encuentra que los coeficientes de difusión efectiva dependen de los cambios de la porosidad en el catalizador; mientras que la actividad de dichos catalizadores no depende de los fenómenos de difusión másica en el interior de estos.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Prof. Sonia A. Giraldo. Ing. Luis O. Almanza.

TITLE: METHODOLOGY FOR CALCULATION COEFFICIENTS DIFFUSION OF HYDROCARBONS IN FCC CATALYSTS *

AUTHORS: HECTOR FERNEY MENDOZA LADINO **

OSCAR DANIEL REYES REYES **

KEY WORDS: FCC catalyst, diffusion in porous solids, effective diffusion coefficient, thermogravimetry.

ABSTRACT

In the FCC process, the presence of heavy hydrocarbons leads to accessibility problems of hydrocarbons in the catalysts active sites. Therefore, a methodology was developed that allowed evaluation of mass diffusion phenomena inside the equilibrium catalyst (two equilibrium catalysts of different FCC units) by obtaining 1,3,5-triisopropylbenzene by thermogravimetric technique.

With the data obtained from the thermogravimetric test and applying Ruthven and Karger's simplified equations for diffusion in porous solids, starting from the model of mass diffusion in a sphere developed by J.Crank, it was calculated the effective diffusion coefficients to two equilibrium catalysts and their fractions. The results of the characterization of catalysts and thermogravimetric tests show how the catalyst usage time in the FCC unit affects its structure. The catalysts that have remained longer circulating in the FCC unit have larger pores, which can lead to lower diffusional restrictions in the catalysts, notable in the increase in the effective diffusion coefficient calculated using mathematical models for mass diffusion proposed by Ruthven and Karger. Relating mass diffusion phenomena with catalysts characteristics used in this work, it was found that the effective diffusion coefficients depend on the porosity changes in the catalyst, whereas the these catalysts activity does not depend on mass diffusion phenomena inside them.

* Grade work.

** Engineering Physical-Chemical Faculty. Chemical Engineering School. Prof. Sonia A. Giraldo. Ing. Luis O. Almanza.

INTRODUCCIÓN

En el Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC de sus siglas en inglés) se utilizan catalizadores que son polvos finos (partículas esféricas con 70 micras de diámetro promedio). Estos catalizadores, son ampliamente usados debido a su alta actividad y selectividad en los procesos de refinación del petróleo, donde los sitios ácidos presentes en el catalizador inician y aceleran las reacciones de craqueo sobre las moléculas que ingresan a la unidad de FCC [1,2,3]. En el proceso de FCC una variable importante es el rendimiento a productos de interés, el cual es fuertemente dependiente de la estructura del catalizador y la difusión másica dentro de este [4].

La zeolita del tipo faujasita se usa en los catalizadores de FCC, es la principal fuente de actividad y le aporta el carácter de microporosidad al catalizador, con abertura de poro de 8-9 Å. La matriz, corrientemente alúmina, aporta el carácter estructural y de soporte al catalizador, además sus poros son de mayor tamaño, los cuales pueden estar en la región de mesoporo (entre 30 a 500 Å) y de macroporo (mayores a 500 Å). Los grandes poros facilitan la accesibilidad de moléculas grandes de muy alto punto de ebullición, contenidas en las cargas, permitiendo así su craqueo [5,6].

Los catalizadores de FCC reciben dos denominaciones: catalizador de equilibrio (de sus siglas en inglés Ecat), es aquel que está circulando en la unidad de FCC. Los catalizadores de equilibrio son mezclas de catalizadores de diferente tiempo de permanencia en la unidad de FCC, los catalizadores que llevan más tiempo en la unidad van perdiendo actividad, se hacen menos selectivos y sufren cambios físicos, como la pérdida de área superficial y la reducción de tamaño de la celda unidad [6]. Y catalizadores frescos, que son aquellos que provienen directamente de los proveedores.

La transferencia de masa en sólidos porosos, en este caso, catalizadores de FCC se encuentra en función de las propiedades de la molécula que difunde y de las características del catalizador. La forma y el tamaño de la molécula y de los poros, adicionando la distribución, estructura de la pared del poro y forma de conexión entre ellos, junto con su direccionamiento [7]; son factores que influyen en el fenómeno de difusión en dichos sólidos [8,9,10]; y aún más, estas propiedades son las que rigen el fenómeno de difusión en un sistema microporoso [4,11], además de la temperatura y la concentración. Estos factores conllevan a una constante interacción entre la molécula que difunde y las paredes del poro [12].

En la actualidad ECOPETROL no cuenta con un método que permita determinar la accesibilidad de hidrocarburos a los sitios activos de los catalizadores empleados en las unidades industriales. Esta propiedad es determinante en la adecuada selección de catalizadores de FCC que procesan hidrocarburos pesados.

El método gravimétrico se ha usado para el estudio de la adsorción y difusión de hidrocarburos y gases inertes en diferentes tipos de materiales entre ellos zeolitas de distintos tamices moleculares, catalizadores de FCC, entre otros [13]. Esta técnica mide las variaciones de las propiedades físicas de un sistema (sustancia o material) en función de la temperatura y/o el tiempo, mientras se está sometiendo la prueba a un programa de temperatura controlado [14,15].

Es preciso tener en cuenta que las técnicas de medición de transferencia de masa varían de una a otra en sus principios básicos, el tiempo y la escala de tamaño a la cual el proceso de difusión es medido, y las suposiciones planteadas para analizar el experimento. Debido a esto, la gama de difusividades que se obtiene con estos métodos pueden ser diferentes [8,9,12], ver Anexo A. Es por eso que las técnicas son usadas teniendo en cuenta los posibles errores que se generarían [8,9,13], con el propósito de compararlas entre sí. Debido a esto ha surgido una gran discrepancia en los resultados de diferentes estudios experimentales [16].

La interpretación de los cambios de las propiedades medidas en la técnica, en materia de fenómenos de transporte de masa, se basa principalmente en describir la difusión mediante la ley de Fick [12]. Si la influencia de los procesos no difusivos puede eliminarse, o bien en el desarrollo experimental o en un buen análisis de los datos, los coeficientes de difusión y su contribución al proceso pueden ser calculados con la respuesta registrada de los cambios de masa en función del tiempo [17]. Comúnmente el análisis que se realiza se basa en una solución analítica de la ecuación de difusión que describe la transferencia de masa dentro de la muestra de estudio [11].

De esta manera, se pueden calcular los coeficientes de difusión de los hidrocarburos en los sólidos porosos de estudio y realizar su respectivo análisis, involucrando las características texturales, morfológicas y topológicas del catalizador; con el fin de conocer la influencia de los fenómenos de difusión en la accesibilidad y actividad de los diferentes sólidos porosos evaluados.

Ante la necesidad de determinar la accesibilidad de hidrocarburos en los catalizadores de FCC, se plantea una metodología que permita evaluar los fenómenos de difusión másica en el interior de los catalizadores de equilibrio de la refinería de Barrancabermeja mediante la obtención y análisis de los coeficientes de difusión efectiva de la molécula modelo 1,3,5-triisopropilbenceno mediante la técnica de termogravimetría.

1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los catalizadores de FCC en general presentan tres resistencias a la transferencia de masa, estas son: la resistencia relacionada al transporte a través de la capa externa de la partícula del catalizador [9,12], la resistencia debida a la parte meso y macroporosa del catalizador, y la resistencia del microporo del cristal de zeolita [12,18].

Por tanto, existen dos principales mecanismos de difusión que se presentan en los sólidos porosos: la difusión de macro y mesoporo (matriz del catalizador) y microporo (zeolita) [12,18,19,20,21], en algunos casos se toman tres mecanismos siendo el segundo mecanismo la difusión de mesoporo [20]. En la Figura 1 se muestran los diferentes resistencias difusionales presentes en un *pellet*.

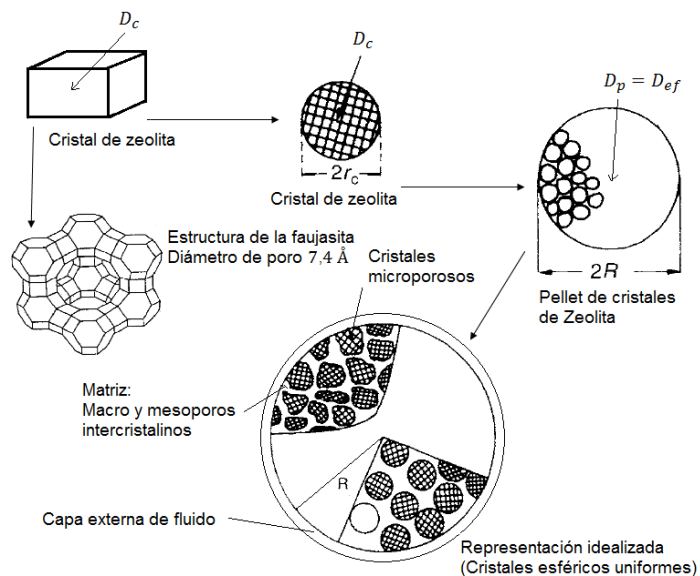


Figura 1. Esquema representativo de la composición y estructura de la red de poros de un *pellet* de catalizador de FCC [9].

En el caso de la difusión de macroporo y mesoporo, se presentan los siguientes tipos de difusión [12,22,23,24]: difusión molecular, difusión de Knudsen (prevalece en los mesoporos) [2,20], región de transición y flujo de Poiseuille.

En la difusión de microporo o intracristalina [4,20,24], la constante interacción de las moléculas que se difunden con las paredes del poro, debido a que la molécula difundente posee un diámetro muy cercano al del poro [11,13,25]; y sus límites geométricos [26,27,28], afectan fuertemente el transporte másico, reduciendo el flujo. Por tanto, se presenta una fuerte dependencia del coeficiente de difusión con el tamaño del poro y de la molécula que se difunde en este [9,11,25,29].

Cuando no se definen los aportes de cada uno de los mecanismos de transferencia de masa, ni de los tipos de difusión [12], se determina un coeficiente de difusión global, el cual está basado en el gradiente normal a la superficie y la sección transversal de la partícula entera, se denomina coeficiente de difusión efectiva [30].

1.1 Modelo de difusión másica

A partir de la ley análoga de Fick, J. Crank desarrolla un modelo matemático para el estudio de la difusión másica (anexo B), que posteriormente Ruthven y Karger simplifican y aplican para el estudio de la difusión en sólidos poros, aplicable para la técnica termogravimétrica [12,13,31,32,33]. La cantidad de sustancia total difundida que entra o abandona una esfera, descrita por Crank, se puede simplificar para los intervalos de fracción aproximada al equilibrio (M_t/M_∞) mencionadas, como se muestra en las ecuaciones (1) y (2) [12,32,33]

$$\text{Para la region de tiempos cortos} \rightarrow \frac{M_t}{M_\infty} < 0,3 \rightarrow \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{R^2} \right)^{1/2} \quad (1)$$

$$\text{Para la region de tiempos largos} \rightarrow \frac{M_t}{M_\infty} > 0,7 \rightarrow \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D\pi^2 t}{R^2}\right) \quad (2)$$

Donde M_∞ es la cantidad máxima de masa adsorbida y M_t es la cantidad de masa adsorbida en el tiempo t .

En el caso de difusión en un *pellet* de FCC, en estas expresiones se sustituye $D = D_{ef}$ (o D_p , difusión en la partícula de catalizador) debido a que se encuentran implícitas las propiedades de porosidad y tortuosidad del *pellet*, y al no conocimiento del aporte de cada mecanismo de transferencia de masa, ni de los regímenes de difusión; y $R = R_p$ [9].

Para la región de tiempos cortos se grafica M_t/M_∞ contra $t^{1/2}$, siendo lineal con pendiente igual a $m = 6D^{1/2}/(\pi^{1/2}R)$, es decir, el coeficiente de difusión efectiva se expresa mediante la ecuación (3):

$$D_{ef} = \frac{\pi(m \cdot R_p)^2}{36} \quad (3)$$

Para la región de tiempos largos se gráfica $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ contra t y es lineal con pendiente igual a $m = -\pi^2 D_{ef}/R_p^2$ e intercepto en $\ln(6/\pi^2)$, es decir, el coeficiente de difusión efectiva se expresa mediante la ecuación (4):

$$D_{ef} = \frac{m \cdot R_p^2}{\pi^2} \quad (4)$$

Adicional a las suposiciones mencionadas anteriormente tanto para el modelo matemático como para la técnica gravimétrica, se supone que no se presenta resistencia en la superficie externa del catalizador. Estas condiciones están dadas con el fin de garantizar que sólo existen las resistencias a la transferencia de masa debidas a la matriz y la zeolita.

De acuerdo al modelo matemático descrito anteriormente, las características topológicas y morfológicas del catalizador y de la molécula difundente no aparecen directamente en el modelo matemático, es decir, se reflejan en el valor del coeficiente de difusión efectiva [8].

1.2 Molécula modelo

El 1,3,5-triisopropilbenceno (TIPB, pureza $\geq 95,0\%$ (GC), Fluka Chemika) es un compuesto modelo adecuado para el estudio de la difusión en catalizadores de FCC, debido a que se puede considerar una molécula típica del gasóleo y tiene un diámetro molecular crítico (9,5 Å) más grande que el diámetro de poro de la zeolita Y (7,4 Å) [4,33].

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Obtención de muestras de catalizador

Mediante el proceso denominado *Sink-Float* se separan los catalizadores de equilibrio (Ecat 1 y Ecat 2) en tres fracciones de distinta densidad esquelética (joven, intermedia y vieja), las cuales serán caracterizadas y usadas en las pruebas termogravimétricas.

Este método de separación por edades (*Sink-Float*) se basa en colocar el catalizador de equilibrio en soluciones líquidas que posean una densidad cercana a la densidad esquelética del catalizador, conllevando a la formación de una fracción flotante de menor densidad a la del solvente y una fracción que se precipita con una densidad superior a la del solvente [34].

2.2 Caracterización de catalizadores

Previamente los catalizadores fueron tamizados en un intervalo de tamaño de 38 y 63 μm , se usa 50 μm para los cálculos correspondientes del coeficiente de difusión efectiva con los modelos mencionados. Con el fin de tener información de las características de los catalizadores de equilibrio y sus respectivas fracciones se realizan las siguientes pruebas:

- Área superficial microporo: mediante la isoterma de adsorción de N_2 y aplicando los modelos de BET y t-plot se obtuvieron los resultados de área total, área de zeolita y área de matriz de los catalizadores, siguiendo las normas ASTM D4365-95 y ASTM D3663-03. Además, aplicando el modelo BJH se obtiene la distribución de poro de los catalizadores [35,36].
- Unidad tamaño de celda: el tamaño de la celda unidad de la zeolita Y usada en los catalizadores de FCC se midió mediante difracción de rayos X de acuerdo a la norma ASTM D-3492.
- Análisis de metales en el catalizador: la espectrometría de rayos X es aplicada para determinar el contenido de metales en los catalizadores. Se obtiene la cantidad de níquel y vanadio (mg/Kg), metales de interés, presentes en el catalizador de equilibrio y sus respectivas fracciones.
- Pruebas de microactividad en los catalizadores (MAT): se efectuó para determinar la actividad de los catalizadores de equilibrio de FCC con una carga de gasóleo en un reactor MAT.

2.3 Pruebas termogravimétricas

La prueba consiste en el paso de una mezcla de gas inerte (argón, argón grado 5,0; pureza del 99,999%, Linde de Colombia S.A.) e hidrocarburo (TIPB) a baja concentración (saturación por arrastre a temperatura de 23°C, con concentración de hidrocarburo de 0,003% molar; ver el cálculo de la concentración en el Anexo C) por la termobalanza (Thermo Cahn TherMax 300), que contiene la muestra del catalizador de estudio, llevándose a cabo el proceso de ganancia de masa del catalizador con el tiempo, en un ambiente de temperatura y presión controlada.

La balanza se carga con una muestra de catalizador de 100 mg [5], al cual se le realizan las siguientes operaciones:

- **Pretratamiento de la muestra a alta temperatura:** consta de dos etapas. La primera es un calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 400°C con una velocidad de 5°C/min, con flujo de 10 mL/min de aire. La segunda etapa consta de una isoterma a 400°C durante 120 min en presencia de un flujo de aire de 10 mL/min, asegurando así la limpieza de las impurezas presentes (coque, entre otros) en el catalizador.
- **Adecuación del sistema:** mediante tres etapas se lleva el sistema a condiciones de ambiente inerte. La primera etapa es una isoterma a 400°C durante 30 min con un flujo de argón de 10 mL/min. La segunda etapa consiste en un enfriamiento desde 400°C hasta 80°C con una velocidad de -5°C/min, con flujo de argón de 10 mL/min. La tercera etapa es una isoterma a 80°C durante 720 min y flujo de argón de 10 mL/min.
- **Ganancia de masa:** con el sistema a isoterma de 80°C, se ingresa a la balanza la mezcla argón-hidrocarburo a un flujo de 10 mL/min, durante 360 min. Garantizando que no hay reacción química.

- **Purga del sistema:** terminado el proceso con la mezcla Argón-Hidrocarburo se hace pasar una corriente a 10 mL/min de argón por la balanza manteniendo el sistema a 80°C durante 30 min. Esto permite limpiar los residuos de hidrocarburo en el sistema.

El software de la termobalanza (Cahn TG Systems Softwares) reporta los datos de tiempo, masa y temperatura durante toda la prueba.

Los datos obtenidos de la caracterización de los catalizadores se comparan y analizan para las diferentes fracciones de cada Ecat, y a su vez entre los dos catalizadores de equilibrio. A los datos obtenidos de las pruebas termogravimétricas se les realiza un tratamiento para ser usados en el cálculo de los coeficientes de difusión mediante el modelo matemático de estudio. Los coeficientes de difusión efectiva obtenidos para cada Ecat y sus respectivas fracciones se comparan, y se relacionan con los resultados obtenidos del análisis de la caracterización de estos.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los catalizadores

La caracterización realizada a los catalizadores de equilibrio y sus respectivas fracciones muestran como el paso del tiempo del catalizador en la unidad de FCC afecta la estructura del catalizador.

- **Áreas:** según la caracterización de área superficial para los catalizadores, como se observa en las Figuras 2 y 3, la permanencia de estos en la unidad de FCC conlleva a una disminución de su área total, lo cual es debido principalmente a una pérdida de área de zeolita ya que la matriz no reporta una pérdida significativa de su valor de área.

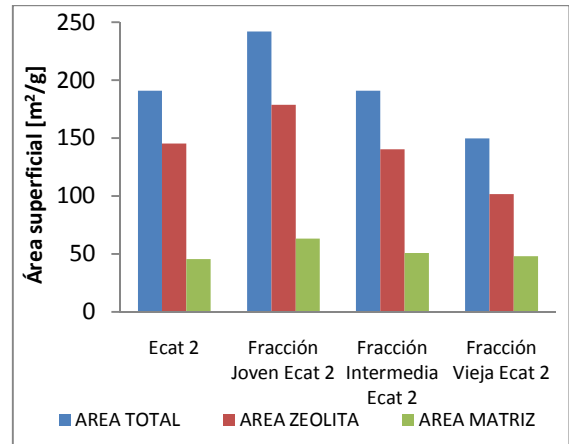
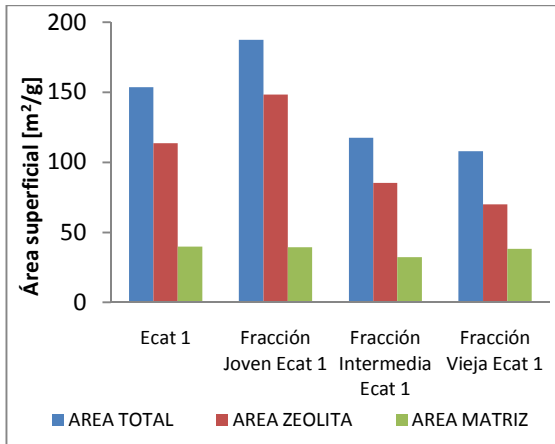


Figura 2. Área superficial del Ecato 1. **Figura 3.** Área superficial del Ecato 2.

- Unidad tamaño de celda: los resultados de unidad tamaño de celda para los catalizadores de equilibrio y sus respectivas fracciones se encuentran en el intervalo de 24,25 – 24,40 Å, intervalo de valores aceptados en investigaciones previas.
- Contenido de metales en el catalizador: el contenido de níquel y vanadio en los catalizadores aumenta conforme envejece el catalizador. La presencia de vanadio en el catalizador causa su desactivación y rendimientos a subproductos que lo deterioran. El vanadio es un agente deshidrogenante que aumenta el rendimiento de hidrógeno y coque en el proceso [6]. Y el níquel es un agente deshidrogenante fuerte (cerca de cuatro veces más fuerte que el vanadio), pero no tiene efectos sobre la actividad del catalizador [6].
- Distribución tamaño de poro, volumen total y diámetro promedio de poro: debido a las fuertes condiciones de operación en la unidad de FCC parte de la estructura del catalizador colapsa (es decir los microporos y mesoporos de menor diámetro promedio), generando mayor mesoporosidad en el catalizador, como se observa en las Figura 4. El cambio de la región de porosidad implica presencia de poros de mayor tamaño en las fracciones que llevan más tiempo presente en la unidad, como se observa en las Figura 5. El colapso de la estructura del catalizador, además de los posibles taponamientos de los poros del catalizador, hace que las fracciones más viejas tengan un menor volumen de poro, como se observa en las Figura 6.

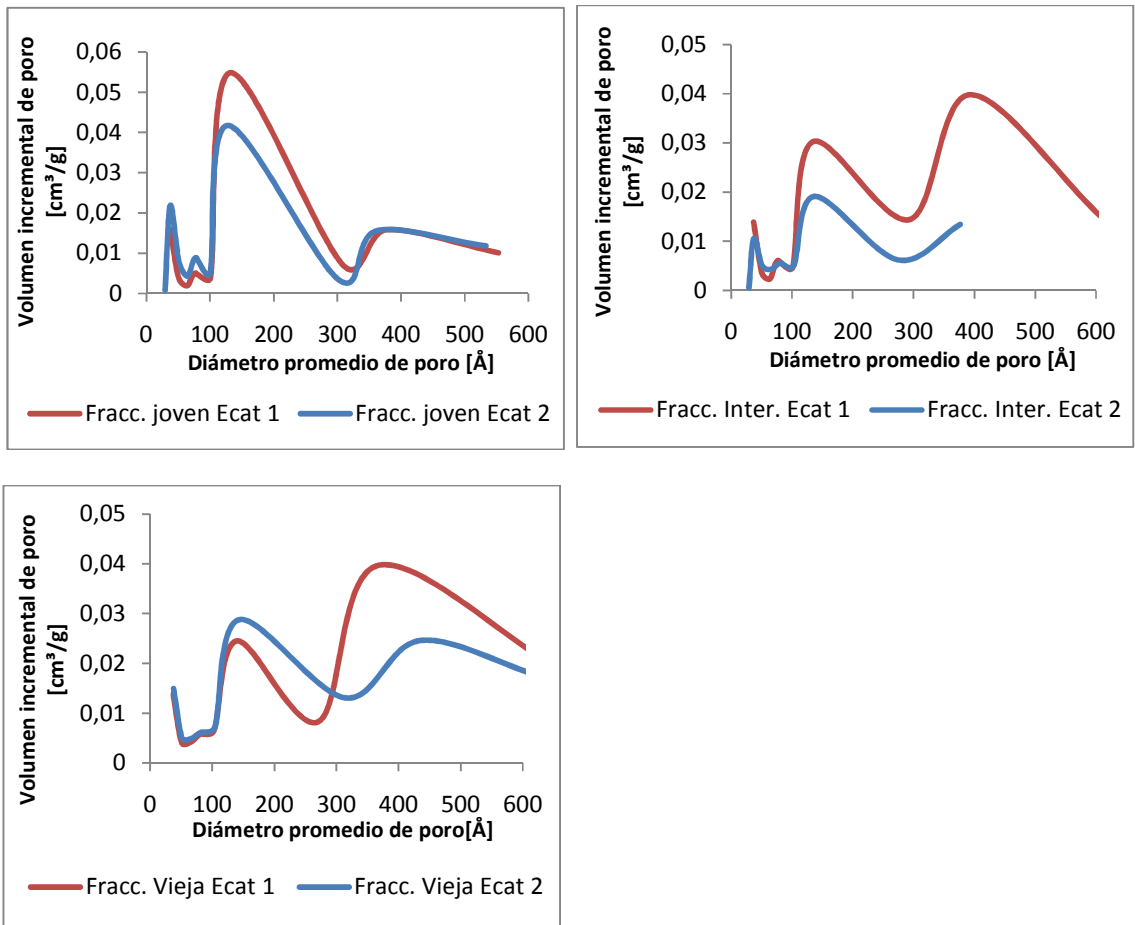


Figura 4. Distribución tamaño de poro de las fracciones del Ecat 1 y Ecat 2.

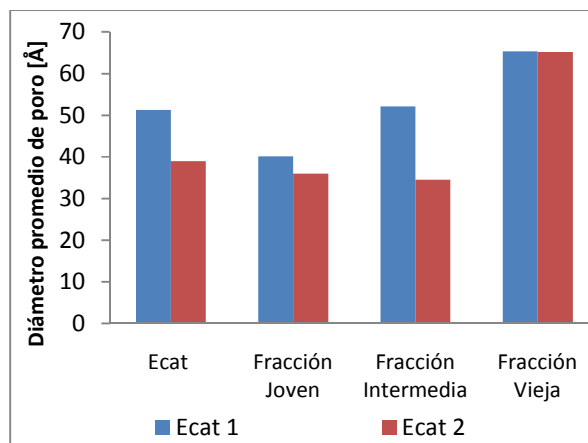


Figura 5. Diámetro promedio de poro del Ecat 1 y Ecat 2.

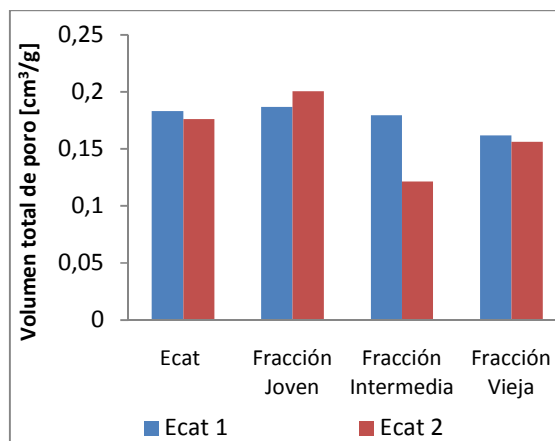


Figura 6. Volumen total de poro del Ecat 1 y Ecat 2.

- Pruebas de microactividad (MAT): en la Figura 7 se presenta la tendencia en la actividad en las fracciones de los catalizadores, esta coincide con la tendencia que estos presentan en sus valores de área superficial, notándose una disminución de la actividad conforme el catalizador envejece.

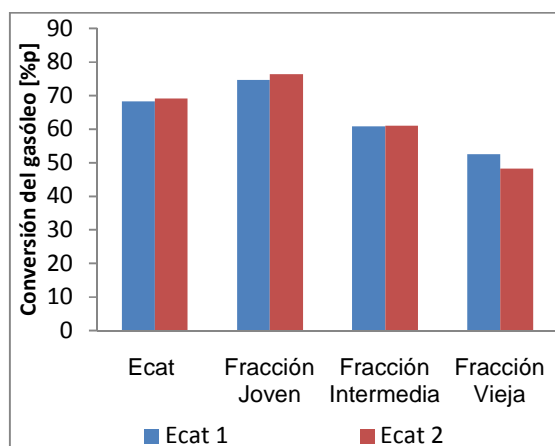


Figura 7. Microactividad del Ecat 1 y Ecat 2. Conversión del gasóleo [%p].

3.2 Pruebas termogravimétricas

3.2.1 Ganancia de masa de 1,3,5-triisopropilbenceno en los catalizadores: con los datos obtenidos en la etapa de ganancia de masa de la prueba termogravimétrica se grafica el cambio de la masa del catalizador en función del tiempo. En las Figuras 8 y 9 se presenta la diferencia de edades de las fracciones de cada catalizador, esta se hace evidente al comparar estas ganancias de masa. La fracción joven adsorbe mayor masa de hidrocarburo que las fracciones viejas, debido a que la fracción más joven posee una mayor área superficial y volumen de poro disponible para la adsorción, comparado con las fracciones de mayor edad.

Además, el Ecat 1 presenta una diferencia marcada en la ganancia de masa entre las sus fracciones, mientras que el Ecat 2 no es tan marcada, posiblemente a las diferentes condiciones de operación de las unidades de FCC a las que pertenece cada Ecat.

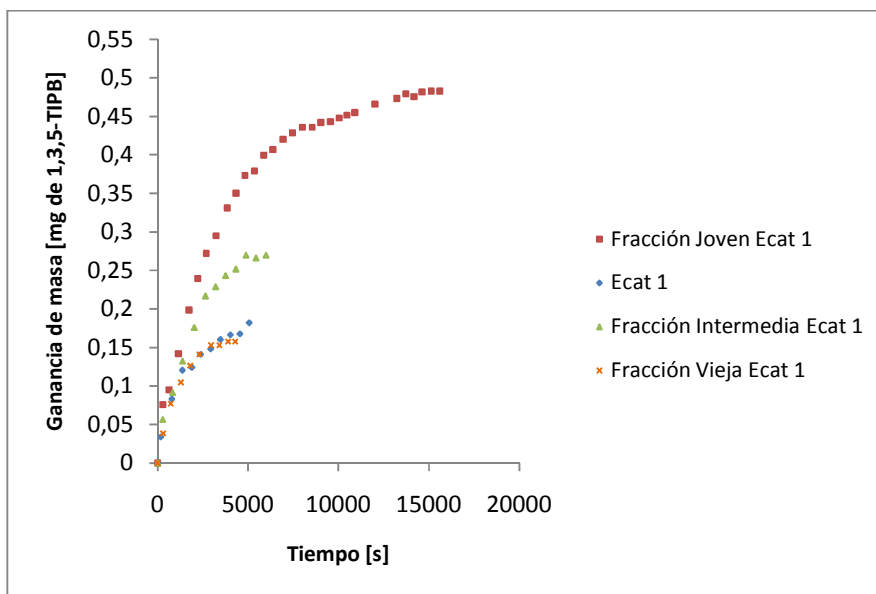


Figura 8. Comparación de ganancia de masa respecto al tiempo del Ecat 1 y sus respectivas fracciones.

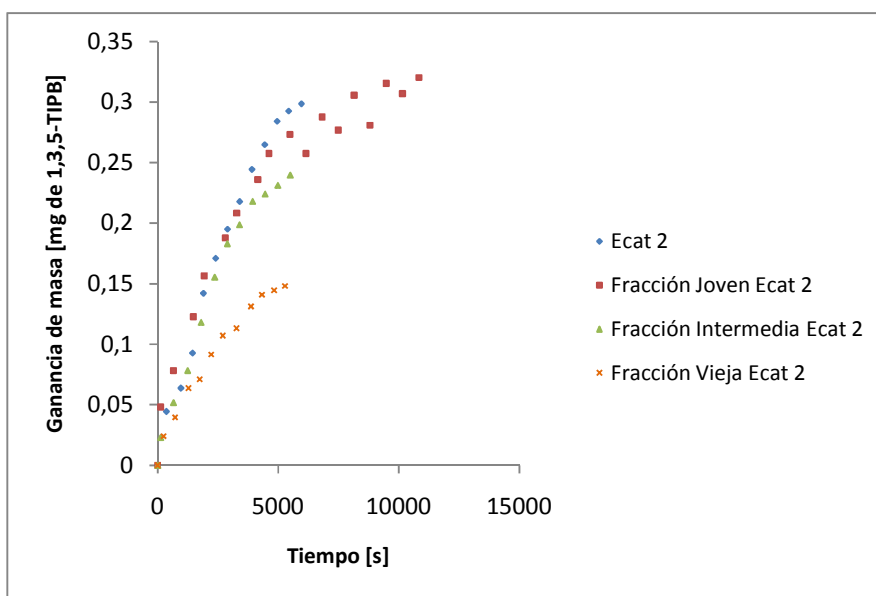


Figura 9. Comparación de ganancia de masa respecto al tiempo del Ecat 2 y sus respectivas fracciones.

3.2.2 Fracción aproximada al equilibrio: para el cálculo de los coeficientes de difusión de TIPB en los catalizadores de estudio con los modelos planteados, se hace necesario hallar las fracciones aproximadas al equilibrio (M_t/M_∞). En las Figuras 10 y 11 se observa la fracción aproximada al equilibrio que está en función del tiempo; se utiliza esta gráfica para identificar la región de tiempos largos y tiempos cortos, las cuales son necesarias para la aplicación de los modelos matemáticos mencionados.

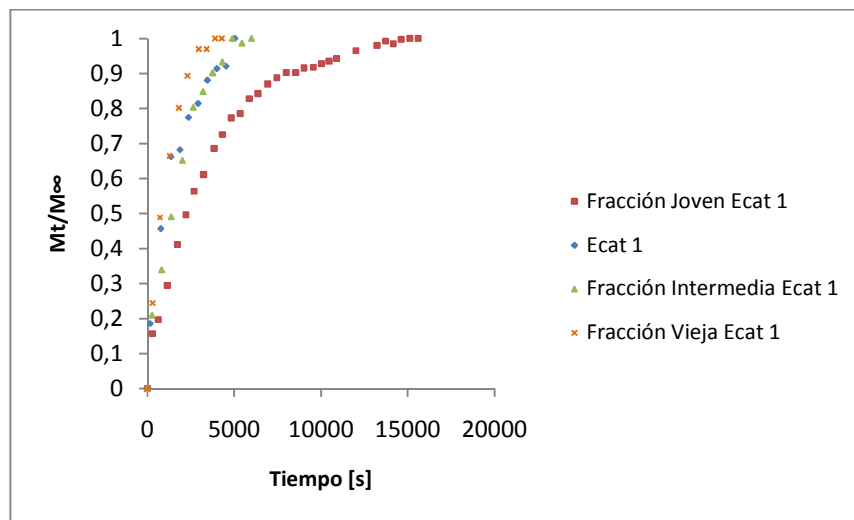


Figura 10. Fracción aproximada al equilibrio contra el tiempo del Ecat 1 y sus respectivas fracciones.

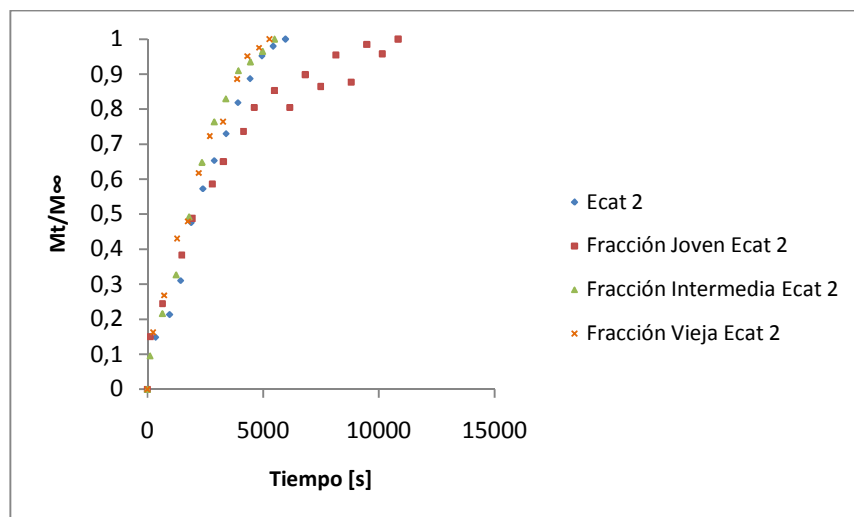


Figura 11. Fracción aproximada al equilibrio contra el tiempo del Ecat 2 y sus respectivas fracciones.

3.2.3 Cálculo y comparación de los coeficientes de difusión efectiva

3.2.3.1 Modelo para la región de tiempos cortos: determinada esta región, la cual corresponde al intervalo $0 < M_t/M_\infty < 0,3$, se grafica M_t/M_∞ contra la raíz cuadrada del tiempo y se determina la pendiente de dicha gráfica, como se observa en la Figura 12. Usando la ecuación (3) se calcula el coeficiente de difusión efectiva para los Ecat y sus respectivas fracciones.

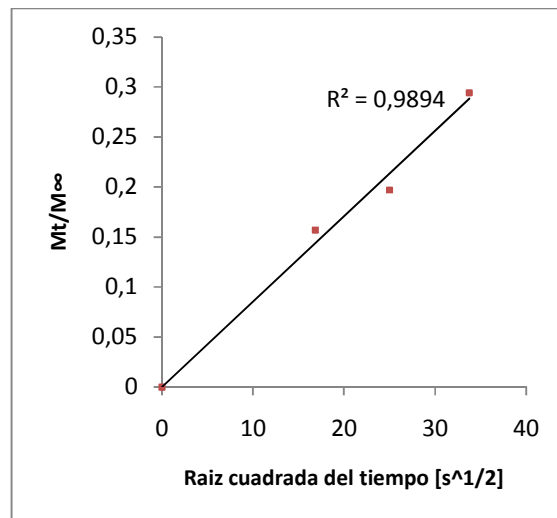


Figura 12. M_t/M_∞ contra $t^{1/2}$ para la región de tiempos cortos. Fracción joven Ecat 1.

Con la *pendiente* = 0,0085, y radio promedio de partícula $R_p = 25 \mu m$, se reemplaza en la ecuación (3) y se obtiene el coeficiente de difusión efectiva para la fracción joven del Ecat 1.

$$D_{ef} = \frac{\pi \cdot (0,0085 \cdot 2,5 \cdot 10^{-5})^2}{36}$$
$$D_{ef} = 3,941 \times 10^{-15} \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

Como se observa en las Figura 13, el coeficiente de difusión aumenta conforme el catalizador envejece para el caso del Ecat 1. Mientras que para el Ecat 2 no se

observa una tendencia definida del coeficiente de difusión a medida que el catalizador envejece.

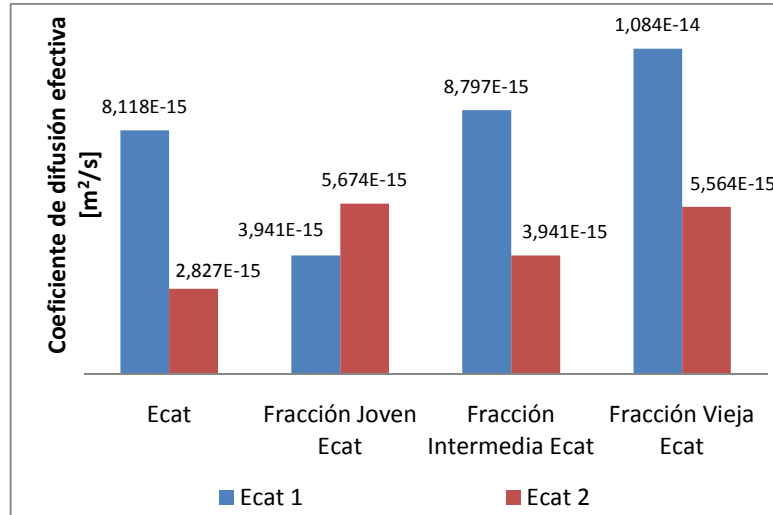


Figura 13. Comparación de los coeficientes de difusión en el Ecat 1 y Ecat 2, y sus fracciones. Modelo de tiempos cortos.

3.2.3.2 Modelo para la región de tiempos largos: determinada esta región, la cual corresponde al intervalo $M_t/M_\infty > 0,7$, se grafica $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ contra el tiempo y se determina la pendiente de dicha gráfica, como se observa en la Figura 14. Usando la ecuación (4) se calcula el coeficiente de difusión efectiva para los Ecat y sus respectivas fracciones.

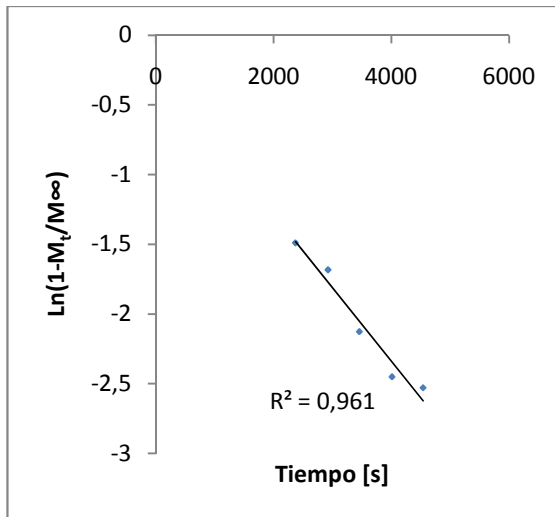


Figura 14. $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ contra el tiempo para la región de tiempos largos. Ecat 1.

Con la *pendiente* = 0,0005, y radio promedio de partícula $R_p = 25[\mu m]$, se reemplaza en la ecuación (4) y se obtiene el coeficiente de difusión efectiva para el Ecat 1.

$$D_{ef} = \frac{0,0005 \cdot (2,5 \cdot 10^{-5})^2}{\pi^2}$$

$$D_{ef} = 3,166 \times 10^{-14} \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

Como se observa en las Figura 13 y 15, el valor del coeficiente de difusión varia con respecto al modelo de tiempos cortos, pero el comportamiento del Ecat 1 y Ecat 2, y sus respectivas fracciones es similar a la del modelo de tiempos cortos.

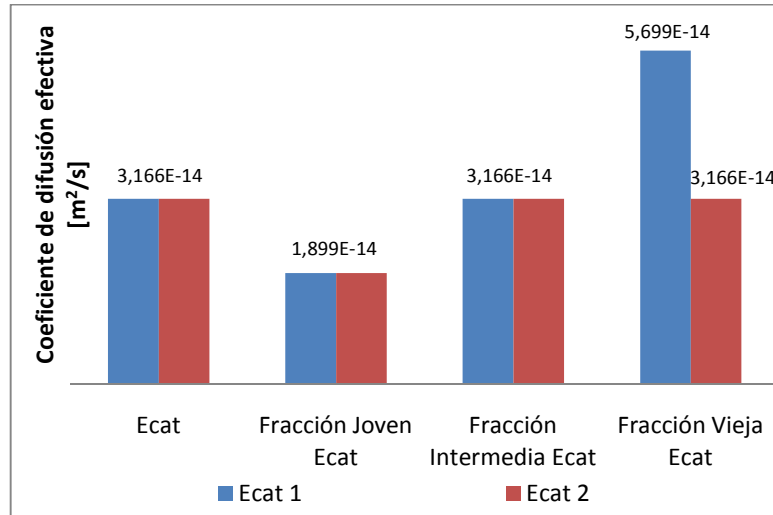


Figura 15. Comparación de los coeficientes de difusión en el Ecat 1 y Ecat 2, y sus fracciones. Modelo de tiempos largos.

Los dos coeficientes de difusión calculados mediante los dos modelos difieren en un orden de magnitud posiblemente debido al tratamiento de los datos experimentales tomados en distintas regiones de tiempo en la curva de adsorción. Estos valores de coeficiente de difusión efectiva se encuentran en el intervalo de difusividades reportadas para esta técnica [8].

Al comparar los valores del coeficiente de difusión efectiva en los dos Ecat y sus respectivas fracciones, se presenta un mayor coeficiente de difusión para el Ecat 1 y sus fracciones.

3.3 Relación del coeficiente de difusión y las características del Ecat

El Ecat 2 no muestra un cambio significativo respecto al Ecat 1, en su distribución de tamaño de poro, por esta razón es posible que no se presenten tendencias definidas en el diámetro promedio de poro, volumen total de poro; y a su vez el coeficiente de difusión efectiva, tampoco muestra una tendencia definida al ser calculado en las diferentes fracciones del Ecat 2.

3.3.1 Relación entre el coeficiente de difusión efectiva y la distribución de tamaño de poro

En las Figuras 16 y 17 se presentan los resultados de distribución de tamaño de poro y el valor obtenido del coeficiente de difusión efectiva para los Ecat y sus respectivas fracciones. Los coeficientes de difusión efectiva del Ecat 1 y sus fracciones dependen del aumento de la mesoporosidad 2 (tamaños de poro entre 300 y 600 Å) conforme el catalizador envejece, lo cual concuerda con la menor presencia de mesoporosidad 1 (tamaños de poro entre 30 y 300 Å) y microporosidad (tamaño de poro menores a 30 Å) en los catalizadores de mayor edad. Este aumento del tamaño de los poros puede conllevar a disminuir las restricciones difusionales para los catalizadores que han permanecido más tiempo en la unidad de FCC, reflejándose en el aumento del valor del coeficiente de difusión efectiva.

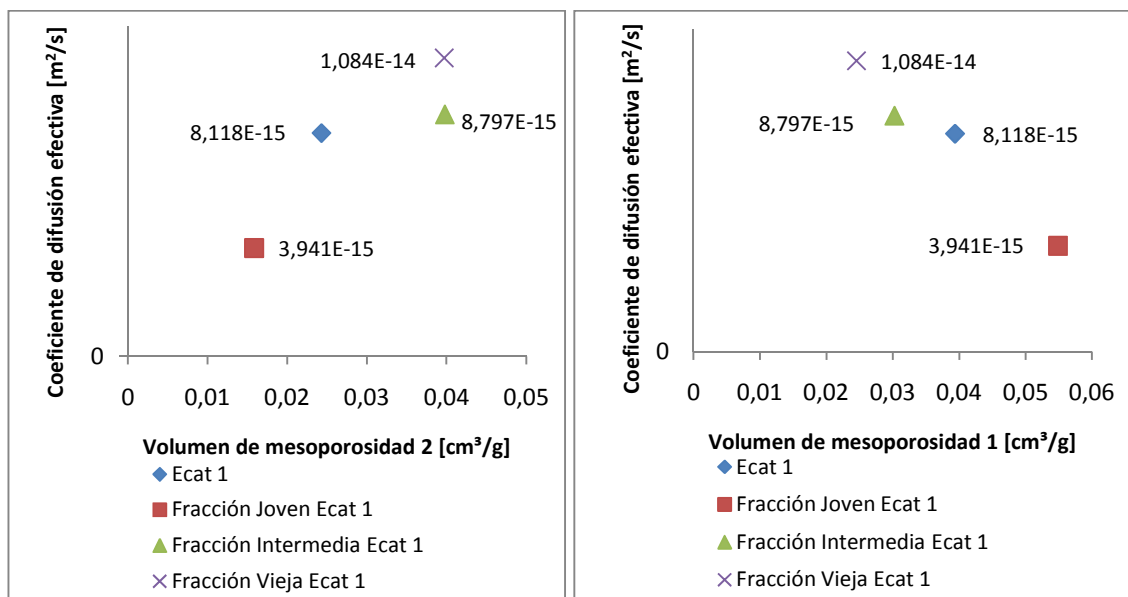


Figura 16. Relación del coeficiente de difusión efectiva y el volumen de mesoporo. Modelo de tiempos cortos, Ecat 1.

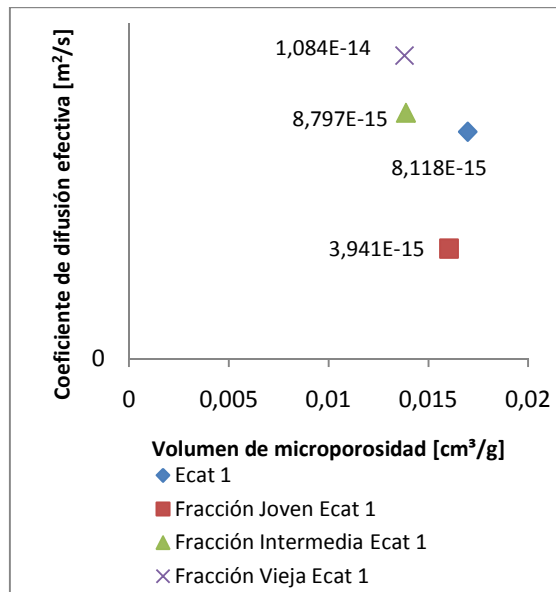


Figura 17. Relación del coeficiente de difusión efectiva y el volumen de microporo. Modelo de tiempos cortos, Ecat 1.

En las Figuras 18 y 19 se presentan las relaciones para el Ecat 1 con los valores de coeficiente de difusión efectiva obtenidos mediante el modelo de tiempos largos, las cuales presentan el mismo comportamiento descrito anteriormente.

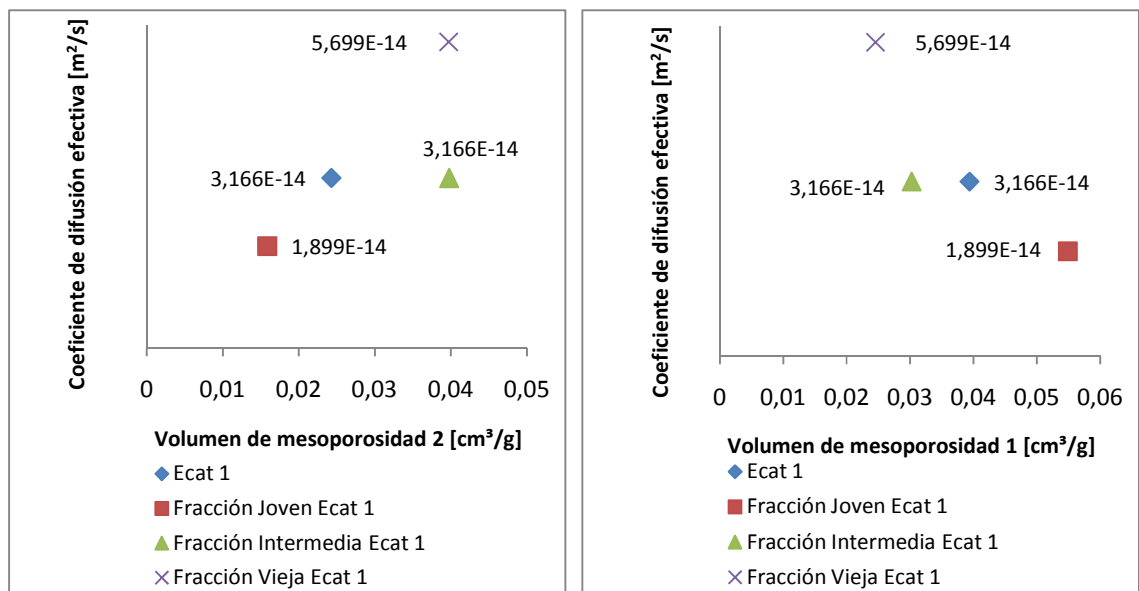


Figura 18. Relación del coeficiente de difusión efectiva y el volumen de mesoporo. Modelo de tiempos largos, Ecat 1.

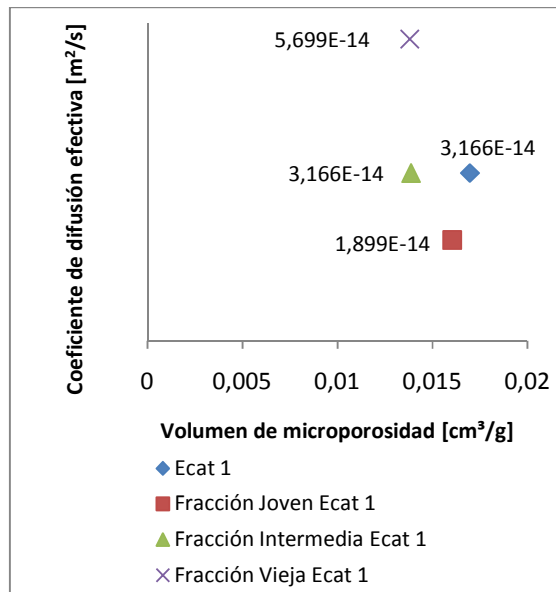


Figura 19. Relación del coeficiente de difusión efectiva y el volumen de microporo. Modelo de tiempos largos, Ecat 1.

En las Figuras 20 y 21 se presenta el caso del Ecat 2 y sus fracciones, donde los coeficientes de difusión efectiva no presentan una dependencia de su valor con los cambios en la distribución tamaño de poro, a medida que envejecen las fracciones.

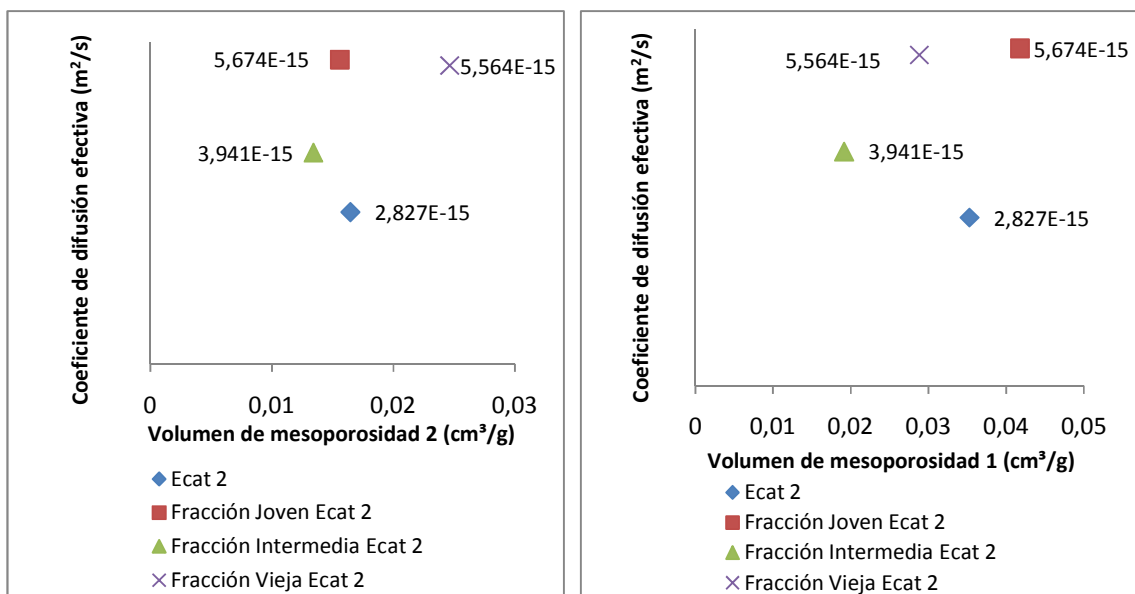


Figura 20. Relación del coeficiente de difusión efectiva y el volumen de mesoporo. Modelo de tiempos cortos, Ecat 2.

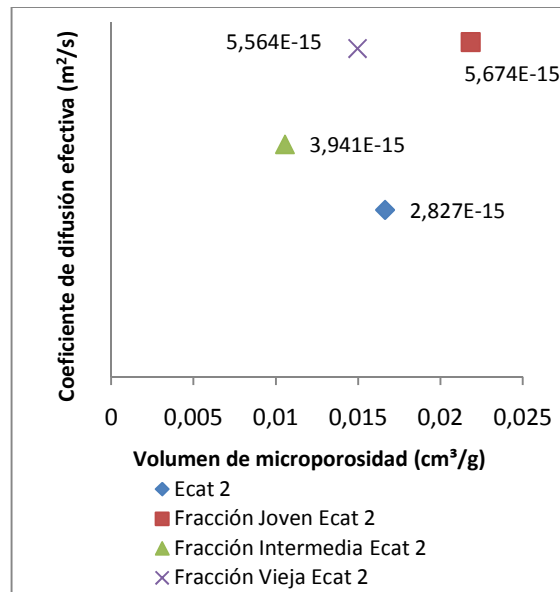


Figura 21. Relación del coeficiente de difusión efectiva y el volumen de microporo. Modelo de tiempos cortos, Ecat 2.

3.3.2 Relación de la actividad de los catalizadores con el coeficiente de difusión efectiva y la porosidad de los catalizadores

En la Figura 22 se presenta la actividad de los Ecat y sus respectivas fracciones representadas por los valores de conversión del gasóleo obtenidos de las pruebas de microactividad, las cuales no presentan dependencia de los fenómenos de difusión másica evaluados en los catalizadores con los coeficientes de difusión efectiva. Pero, si se presenta una tendencia, debido que a medida que el coeficiente de difusión efectiva aumenta el porcentaje de conversión disminuye.

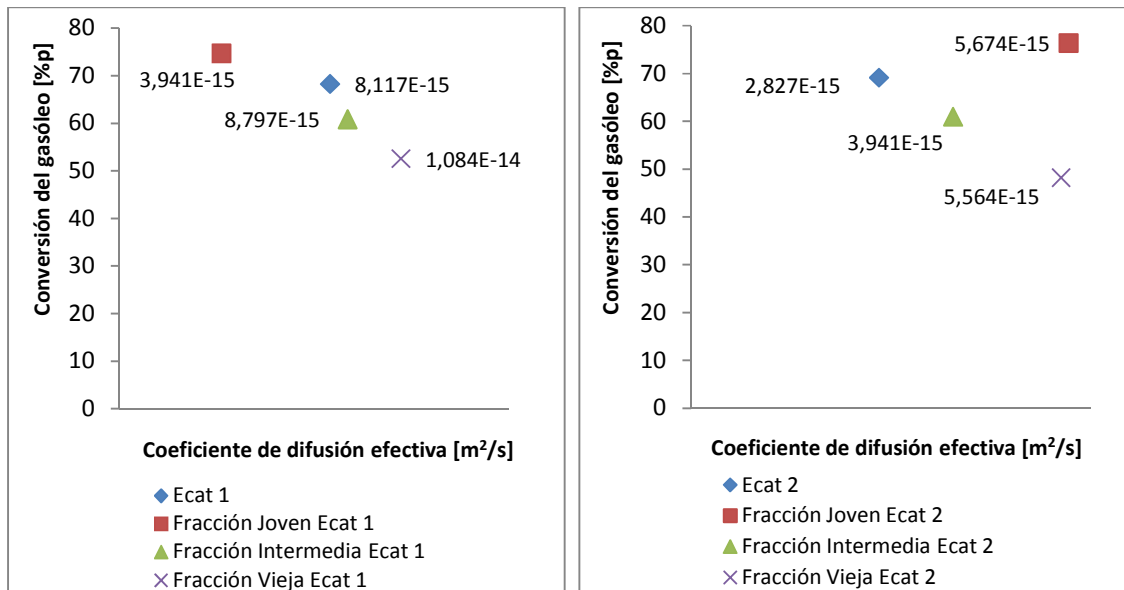


Figura 22. Relación de la actividad y el coeficiente de difusión efectiva del Ecat 1 y Ecat 2, y sus respectivas fracciones.

En cambio, como se observa en las Figuras 23 y 24, los valores de conversión obtenidos de las pruebas de microactividad para los Ecat y sus respectivas fracciones, dependen del tamaño y la distribución de los poros en los catalizadores. La fracción más joven al poseer mayor área superficial disponible, posee mayor microporosidad y mesoporosidad 1, lo cual implica una mayor actividad, respecto a las fracciones de mayor edad.

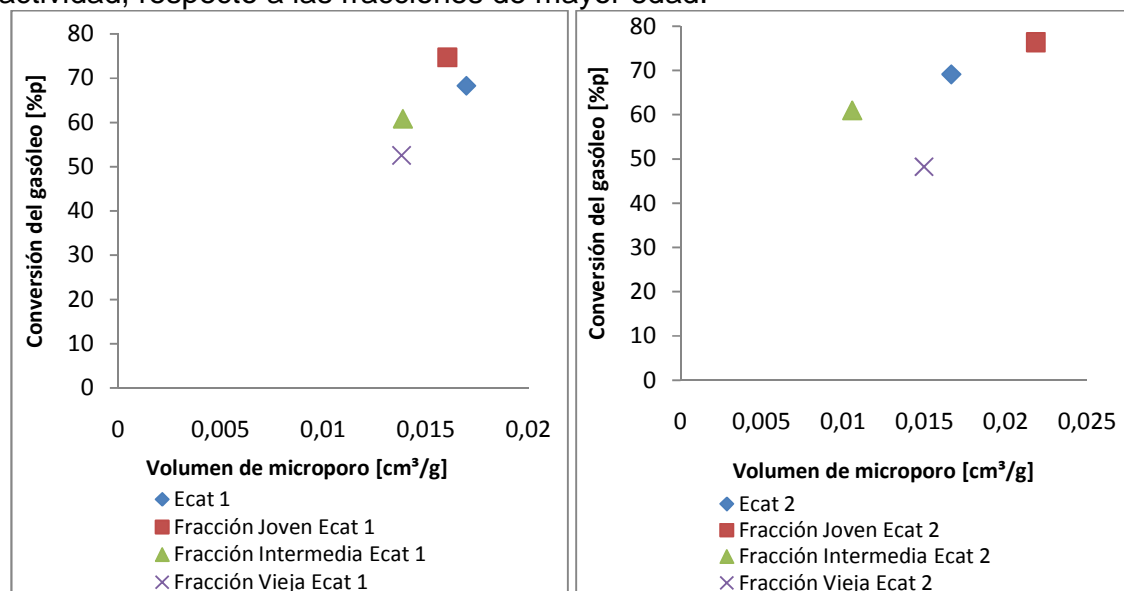


Figura 23. Relación de la actividad y el volumen de microporo del Ecat 1 y Ecat 2, y sus respectivas fracciones.

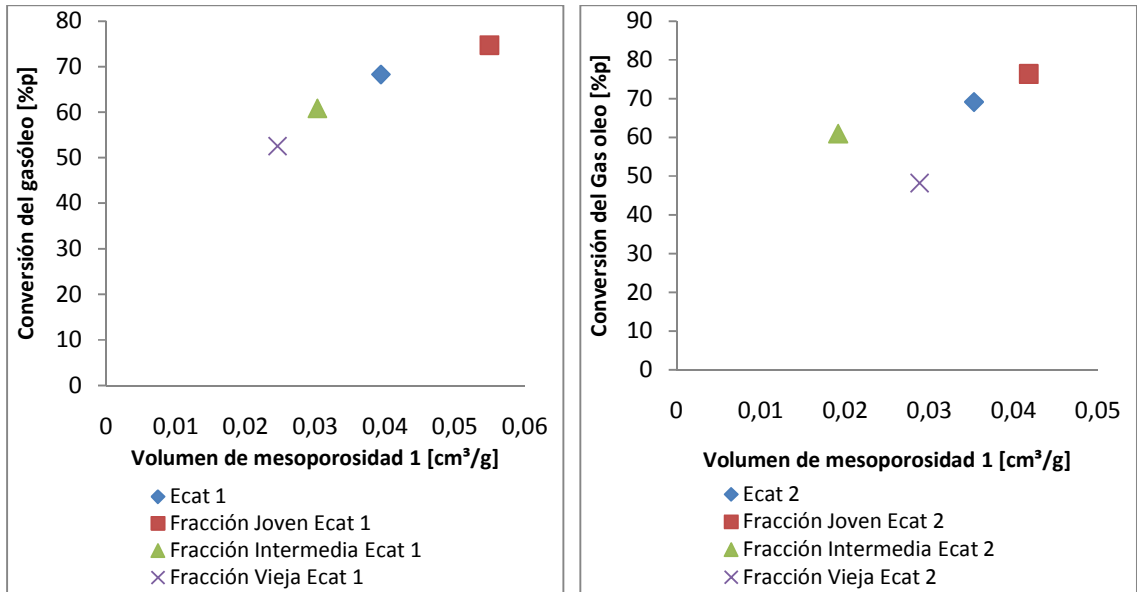


Figura 24. Relación de la actividad y el volumen de mesoporo 1 del Ecat 1 y Ecat 2, y sus respectivas fracciones.

Teniendo en cuenta también el régimen de difusión calculado con el diámetro promedio de poro y el camino medio libre, los catalizadores Ecat 1 y Ecat 2, y sus respectivas fracciones, se encuentran en el régimen de transición (ver el cálculo del régimen de difusión en el Anexo D), notándose un aumento de $\overline{d_p}/\lambda$ a medida que envejece el catalizador. Esto es congruente con el aumento de la mesoporosidad en las fracciones del Ecat 1.

4 CONCLUSIONES

Se desarrolló una metodología para calcular los coeficientes de difusión efectiva de la molécula modelo, 1,3,5-triisopropilbenceno, en catalizadores de equilibrio de FCC de la refinería de ECOPETROL de Barrancabermeja, basada en la técnica gravimétrica y el modelo de difusión másica para una esfera descrito por Crank [31] y desarrollado por Ruthven y Karger [11,12]. Y se mostró que es útil para comparar los valores de coeficientes de difusión efectiva de los catalizadores de equilibrio y sus respectivas fracciones, y la relación que estos tienen con las características de dichos catalizadores.

A medida que el catalizador permanece más tiempo en la unidad de FCC su estructura se ve afectada, conllevando al aumento de la mesoporosidad en el intervalo de tamaños de poro entre 300 y 600 Å, lo cual se refleja en una tendencia de aumento del diámetro promedio de poro de la fracción joven a la fracción vieja del catalizador de equilibrio.

La aparición de poros de mayor tamaño en las fracciones de mayor edad, al parecer influencia la disminución de las posibles restricciones difusionales en el interior del catalizador, notándose en un mayor valor de coeficiente de difusión efectiva calculado.

La actividad del Ecat 1 y el Ecat 2, y sus respectivas fracciones, están en función del cambio del área superficial disponible, que se puede reflejar en el cambio del tamaño y la distribución de poro en las distintas fracciones del catalizador de equilibrio.

La disminución de la actividad de las fracciones de los Ecat que permanecen más tiempo en la unidad de FCC, no depende de los fenómenos de difusión másica en el interior de estos catalizadores.

El diferente comportamiento entre el Ecat 1 y Ecat 2 respecto a una tendencia en sus valores de coeficiente de difusión efectiva para sus fracciones, podría deberse a las distintas condiciones de operación de las unidades de FCC a las que corresponden cada catalizador.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] VENUTO, P.B. y HABIB Jr. Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts. New York.: Marcel-Dekker, 1979.
- [2] SATTERFIELD, C. N. Heterogeneous catalysis in practice. New York.: McGraw-Hill, 1990.
- [3] SCHERZER, J. Designing FCC catalysts with high-silica Y zeolites. En: Applied Catalysis. 1991, vol. 75, p.1–32
- [4] ZAMAN, Sharif Fakhruz. Diffusion and adsorption of aromatics in zeolites by zero length column technique. Tesis de grado (Maestría en Ciencias en Ingeniería Química). King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran, 2004. 3,5, 44, 49p.
- [5] LEE, Chi Keng, ASHTEKAR, Sunil, GLADDEN, LYNN F., BARRIE Patrick J. Adsorption and desorption kinetics of hydrocarbons in FCC catalysts studied using a tapered element oscillating microbalance (TEOM). Part 1: Experimental measurements. En: Chemical Engineering Science. 2004, vol. 59, p.1131 – 1138
- [6] RAVICHANDER, N., CHIRANJEEVI, T., GOKAK, D.T., VOOLAPALLI, R.K., CHOUDARY, N.V. FCC catalyst and additive evaluation. A case study. En: Catalysis Today. 15 de Marzo, 2009, vol. 141, p.115-119
- [7] MASUDA, T., FUKADA, K., FUJIKATA, Y., IKETA, H., and HASHIMOTO, K.. Measurement and Prediction of the Diffusivity of Y-Type Zeolite. En: Chemical Engineering Science. Mayo, 1996, vol. 51, p.1879-1888
- [8] SCHURING, Danny. Towards a microscopic understanding. Eindhoven: Printed at Library Eindhoven University of Technology, 2002. 16p. ISBN 90-386-2624-X.
- [9] RUTHVEN, Douglas M. and Martin F.M. Post. Diffusion in zeolite molecular sieves. En: Studies in Surface Science and Catalysis. 2001, vol. 137, p. 525-577
- [10] WAKAO, Noriaki y Smith J.M.. Diffusion and reaction in porous catalysts. En: Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. Taylor and Francis Group LLC, 2003. 123-127p.
- [11] KARGER J. y RUTHVEN, D. M.. Diffusion in zeolites and other microporous solids. 2 ed. New York.: John Wiley & Sons, 1992.
- [12] RUTHVEN, Douglas Morris. Principles of adsorption and adsorption processes. 2 ed. New York.: John Wiley and Sons, 1984. 13, 20,133, 141, 166, 173, 188p.

- [13] TEZEL, Omer Haldun. Adsorption and diffusion in molecular sieve zeolites. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering. New Brunswick: University of New Brunswick. Department of Chemical Engineering, 1984. 27,37p.
- [14] SHUGAR, Gershon J., SHUGAR, Jack T. Ballinger, DAWKINS Linda M.. Chemical technicians ready reference handbook. McGraw-Hill, 1996.
- [15] SURHONE, Lambert M., TIMPLEDON, Miriam T., MARSEKEN, Susan F. Thermogravimetric Analysis. Mauritius.: Mueller AG & Co, 2010.
- [16] BENES, N., y VERWEIJ H.. En: The Journal Physical Chemistry. 1999, vol. 15, p.8292–8299
- [17] BOERSMA-KLEIN, W. and MOULIJN, En: J. A. Chemical Engineering Science. 1979, vol. 34 N^o7, p.959–969
- [18] JAMA, Mohamed A.. Adsorption and diffusion of hydrocarbons in coked zeolite beta. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering. New Brunswick: University of New Brunswick Department of Chemical Engineering, 1995. 142p.
- [19] BEKKUM, H., FLANIGEN, E.M., JACOBS, P.A. and JANSEN, J.C.. Introduction to Zeolite Science and Practice, En: Studies in surface science and catalysis. 2001, vol. 58, p.528
- [20] AL-KHATTAF, Sulaiman. Diffusion and reaction of hydrocarbons in FCC catalysts. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering. Ontario: University of Western Ontario. Program in Engineering Science, 2000. 62, 63, 64, 67, 90p.
- [21] KNAEBEL, Kent. S.. Adsorption. En: NORDE, Willem. Colloids and Interfaces in Life Sciences. New York: Marcel Dekker, 2003. 1140p.
- [22] SATTERFIELD, Charles N.. Mass transfer in Heterogeneous Catalysis. Cambridge.: MIT press, 1970.
- [23] SARACCO, G. y SPECCHIA, V.. En: Catalysis Reviews, Science and Engineering. 1994, vol. 36, p.305
- [24] RUTHVEN, Douglas M.. Diffusion in zeolites-a continuing saga. En: Springer Science. Agosto, 2010, vol. 16, p.511-514
- [25] GATES, B.C.. Catalytic Chemistry. New York.: John Wiley and Sons, 1992.
- [26] POST, M.F.M..En.: Studies in Surface Science and Catalysis. 1991, vol. 58, 391p.

- [27] XIAO, J. y WEI, J..En.: Chemical Engineering Science. 1992, vol. 47, p.1123
- [28] ROQUE-MALHERBE, R., WENDELBO, R., MIFSUD, A. y CORMA, A.. Diffusion of aromatic hydrocarbons in H-ZSM-5, H-Beta an H-MCM-22 zeolites. En.: Journal of Physical Chemistry. 1995, vol. 99, p.14064-14071
- [29] FROMENT, G.G., y BISCHOFF, K.B.. Chemical Reactor Analysis and Design. 2 ed. New York.: Jhon Wiley and sons, 1979.
- [30] WAKAO, Noriaki y Smith J.M.. Diffusion and reaction in porous catalysts. En: Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. Taylor and Francis Group LLC, 2003. 123-127p.
- [31] CRANK, J.. Mathematics of Diffusion. 2 ed. Oxford.: Oxford University Press, 1975. 5, 90p.
- [32] RUTHVEN, Douglas M., BRANDANI, Stefano, EIC, Mladen. Measurement of diffusion in microporous solids by macroscopic methods. En: Mol Sieves. December, 2008, vol. 7, p.45-84
- [33] RUTHVEN, Douglas M.. Transport in microporous solids: an historical perspective Part I: Fundamental principles and sorption kinetics. Fluid transport in nanoporous materials. En: Nato Science Series, 2006, vol. 219, p.9-39
- [34] INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETROLEO. Metodología SINK/FLOAT para separar en fracciones de diferente edad el catalizador de equilibrio E-CAT de una unidad URC. Bucaramanga.: El Instituto.
- [35] GREGG, S.J., SING, K.S.W..Adsorption, Surface Area and Porosity. 2 ed. London.: Academic Press, 1982.
- [36] HARKINS W. D. y JURA G. An adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the area occupied by nitrogen molecules on the surfaces of solids. En: Journal of Chemical Physics. Septiembre, 1943, Vol. 11, núm. 9, p. 431.
- [37] BALL, David W.. Fisicoquímica. Traducido por Jorge Yescas Milanés. 1 ed. México.: Thomson, 2004. 668p.
- [38] TREYBAL, Robert E.. Operaciones de transferencia de masa.2 ed. McGraw-Hill, 1988.110p.
- [39] SCRIBD. A property methods and calculations [online]. <<http://es.scribd.com/doc/51141832/7/A-2-5-Vapour-Pressure-Property-Packages>> [citado en 25 de julio de 2011]

ANEXO A

VALORES DE COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PARA DISTINTAS TÉCNICAS DE MEDICIÓN

La bibliografía reporta unos intervalos de valores de coeficiente de difusión para las distintas técnicas de medición de la difusión [8,9,12,13,16], como se observa en la figura A.

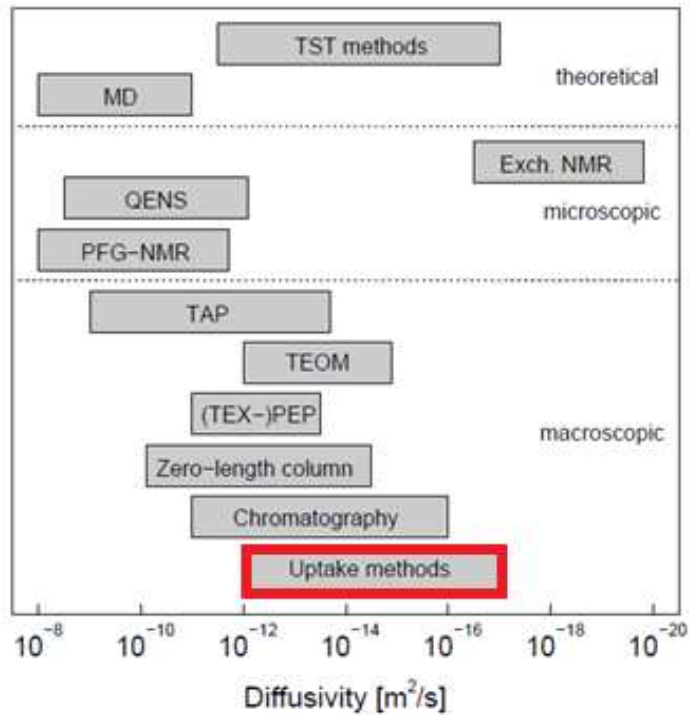


Figura A. Intervalo de difusividades para los distintos métodos de medición [8].

El recuadro rojo de la figura A representa el intervalo de coeficientes de difusión que se obtiene aplicando los métodos de adsorción entre los cuales está la técnica gravimétrica.

ANEXO B

MODELO MATEMÁTICO PARA LA DIFUSIÓN MÁSCICA

A partir de la primera ley de Fick para la difusión,

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (A1)$$

Un balance de masa diferencial en una partícula esférica está dado por la ecuación (A2):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \sin\theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{D}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \right] \quad (A2)$$

Asumiendo que el coeficiente de difusión es independiente de la concentración, en un sistema isotérmico e isotrópico (solamente difusión en dirección radial), la ecuación (A2) se simplifica a la ecuación (A3), la cual se conoce como la segunda ley de Fick para una esfera [12,31]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (A3)$$

Se asume que la transferencia de calor es lo suficientemente rápida, de tal manera que se desprecian los gradientes de temperatura a través de la partícula, y entre el fluido de los alrededores y la partícula, además, la masa de muestra de catalizador es muy pequeña (partículas esféricas uniformes [4]) y por tanto, la caída de presión es despreciable [12,13]. El modelo es aplicable para un sistema no reactivo e isoterma de adsorción de equilibrio lineal [4].

Haciendo la sustitución $u = Cr$ y aplicando las condiciones límite [31]:

$$u = 0 \quad r = 0 \quad t > 0 \quad \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (A4)$$

$$u = RC_0 \quad r = R \quad t > 0 \quad C(r, t) = C_0 \quad (A5)$$

$$u = rf(r) \quad 0 < r < R \quad t = 0 \quad C(r, t) = C'_0 \quad (A6)$$

La solución a la ecuación (A3) está dada por la ecuación (A7), la cual converge rápidamente para la región de tiempos largos, y la ecuación (A8), que converge rápidamente para la región de tiempos cortos. Estas ecuaciones representa la cantidad total de sustancia difundida que entra o abandona una esfera, J. Crank [31]:

$$\frac{C - C'_0}{C_0 - C'_0} = \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{R^2}\right) \quad (A7)$$

$$\frac{C - C'_0}{C_0 - C'_0} = \frac{M_t}{M_\infty} = 6 \left(\frac{Dt}{R^2}\right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{erfc}\left(\frac{nR}{\sqrt{Dt}}\right) \right] - 3 \frac{Dt}{R^2} \quad (A8)$$

ANEXO C

CALCULO DE LA COMPOSICIÓN DEL 1,3,5-TIPB EN LA MEZCLA DE HIDROCARBURO-ARGÓN

Mediante el cálculo de presiones parciales, usando la ecuación de Antoine modificada [39]:

$$\ln(P_{vap}) = A + \frac{B}{T + C} + D \ln(T) + ET^F$$

$$A = 172,72$$

$$B = -14835,00$$

$$C = 0,00$$

$$D = -22,72$$

$$E = 1,00 \cdot 10^{-5}$$

$$F = 2,00$$

$$T = [K]$$

$$P_{vap} = [kPa]$$

A temperatura de 23°C la presión parcial vapor es $P_{vap} = 3,05 \cdot 10^{-3} kPa$. Para una presión total de 101,325 kPa, la composición de 1, 3, 5 – triisopropilbenceno es del 0,003 % molar.

ANEXO D

CÁLCULO DEL RÉGIMEN DE DIFUSIÓN

Se calcula el camino medio libre [37] para 1, 3, 5 – TIPB a las condiciones de la prueba gravimétrica. Para la fracción vieja Ecat 1, $\bar{d}_p = 65,34 \text{ \AA}$

$$\lambda = \frac{k \cdot T}{\pi \cdot d_m^2 \cdot p}$$

$$\lambda = \frac{(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K})(273,15 + 23^\circ\text{C})}{\pi(9,4 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2(1,013 \text{ bar})} = 1,46 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ bar}}$$

$$\lambda = \left(1,46 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ bar}}\right) \left(\frac{1 \text{ l} \cdot \text{bar}}{100 \text{ J}}\right) \left(\frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ l}}\right) = 1,46 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

$$\lambda = 1,46 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 146 \text{ \AA}$$

Cálculo del régimen de difusión [38]:

$$\text{Knudsen } 0,2 < \frac{\bar{d}_p}{\lambda} < 20 \text{ molecular}$$

$$\frac{\bar{d}_p}{\lambda} = \frac{65,34 \text{ \AA}}{146 \text{ \AA}} = 0,47$$

Catalizador	\bar{d}_p [Å]	\bar{d}_p/λ	Régimen
Ecat 1	51,29	0,351	Transición
Fracción joven Ecat 1	40,17	0,275	Transición
Fracción intermedia Ecat 1	52,12	0,357	Transición
Fracción vieja Ecat 1	65,33	0,447	Transición
Ecat 2	38,99	0,267	Transición
Fracción joven Ecat 2	35,96	0,246	Transición
Fracción intermedia Ecat 2	34,6	0,237	Transición
Fracción vieja Ecat 2	65,15	0,446	Transición

Tabla D. Régimen de difusión para el Ecat 1 y Ecat2, y sus respectivas fracciones.