

**EFFECTO DEL CONTENIDO DE ALUMINIO Y FÓSFORO EN MATRICES DE
CATALIZADORES FCC**

KELLY JOHANNA NAVAS GÓMEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2017**

**EFFECTO DEL CONTENIDO DE ALUMINIO Y FÓSFORO EN MATRICES DE
CATALIZADORES FCC**

KELLY JOHANNA NAVAS GÓMEZ

Trabajo de grado para optar el título de Doctor en Ingeniería Química

Directores

Sonia Azucena Giraldo Duarte, Ingeniera Química Ph.D
Profesor e Investigador CICAT Universidad Industrial de Santander

Luis Oswaldo Almanza Rubiano, Ingeniero Químico Ph.D
Investigador– Instituto Colombiano del Petróleo- ICP

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2017**

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a mis dos directores, Profesora Sonia Azucena Giraldo y Doctor Luis Oswaldo Almanza, por su confianza en mí desde el primer momento, su soporte, guía y aliento durante el desarrollo del proyecto.

A mi tutor en la pasantía Dr. Christophe Dujardin, por su confianza, guía y ayuda. A Jean Charles Morin y mis compañeros del UCCS en l'Université des sciences et Technologie de Lille

A mis compañeros del CICAT, del Laboratorio de Catálisis, de la Planta Piloto y en general a los profesionales que hacen parte de los diferentes laboratorios del Instituto Colombiano del Petróleo. Un agradecimiento especial a la líder del laboratorio de Cromatografía, Maribel Castañeda por su guía y ayuda.

A Freddy, Juan Manuel, Prashant, Matteo, Carla, Douglas Nerys, Irene, Jusal, Olga y Lizseth. Gracias, ustedes no solo me ofrecieron su amistad, ayuda y apoyo incondicional, ustedes fueron mi familia en Villeneuve d'Ascq, París y Lille.

A Ludwing, José Luis J, José Luis A Jorge Armando, Diego, Dayana, Andreita y Alejo. Trabajar junto a ustedes en el ICP fue sin dudas una gran experiencia. Su amistad, ayuda y compañía hicieron agradables las largas jornadas en el ICP, gracias por todo su apoyo.

A Sandra, Cata, JennyLu, Pao y Cris, gracias por su apoyo, amistad y aliento siempre. A Diana G, Rosita, Juan Manuel, Giovanni, Sergio, Fabio y Diana Paola, gracias por estar conmigo siempre, por entender mis ausencias, gracias por su amistad y apoyo, especialmente en el último año.

A mi familia, a Eliza, Iván Dario, Sergio, Aurora, a María del Carmen, nona y mi angelito blanco. Gracias por su apoyo y compañía.

A mis padres Jorge Enrique, María Inés y mi hermana Tatiana. Gracias por su amor, confianza, apoyo, compañía, por su aliento en los momentos difíciles y por cuidar de mí siempre; este trabajo lo dedico a ustedes.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	20
1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN	30
1.1. Procedimiento experimental.....	30
1.1.1. Preparación de las matrices con diferente relación alúmina/sílice. Se prepararon aluminosilicatos de diferente relación Al_2O_3/SiO_2	30
1.1.2. Preparación de las matrices modificadas con diferente contenido de fósforo.	32
1.1.3. Preparación de catalizadores de FCC modificados con fósforo.....	33
1.2. Técnicas de caracterización para determinar propiedades texturales y estructurales	34
1.2.1. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno	34
1.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	35
1.2.3. Resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{27}Al y ^{31}P	35
1.2.4. Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH ₃).....	36
1.2.5. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de piridina	37
1.3. Evaluación catalítica	37
2. EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL CONTENIDO DE ALUMINIO EN MATRICES ACTIVAS DE CATALIZADORES DE FCC SOBRE SU COMPORTAMIENTO CATALÍTICO	41
2.1. Propiedades texturales	41
2.1.1. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno	41

2.2. Propiedades estructurales	47
2.2.1. Difracción de Rayos X.....	47
2.2.2. Resonancia magnética nuclear (RMN) de ²⁷ Al.....	49
2.3. Caracterización de la acidez	53
2.3.1. Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH ₃).....	53
2.3.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) de piridina.....	56
2.4. Evaluación catalítica	61
2.4.1. Estudio de la conversión de tres gasóleos de diferente origen.	61
2.4.2. Estudio de la selectividad a productos obtenidos a partir de la prueba MAT.	65
2.5. Conclusiones capítulo 2.....	76
3. EFECTO DE LA ADICIÓN DE FÓSFORO COMO DOPANTE EN LA MATRIZ ACTIVA DE CATALIZADORES DE FCC SOBRE LA CONVERSIÓN DE GASÓLEOS DE VACÍO	77
3.1. Propiedades texturales	77
3.1.1. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno	77
3.2. Propiedades estructurales	82
3.2.1. Difracción de Rayos X.....	82
3.2.2. Resonancia magnética nuclear (RMN) de ²⁷ Al.....	83
3.2.3. Resonancia magnética nuclear (RMN) de ³¹ P	87
3.3. Caracterización de la acidez	90
3.3.1. Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH ₃).....	90
3.3.2. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) de piridina	95

3.4. Evaluación catalítica	99
3.4.1. Estudio de la conversión de la carga VGO/DMO sobre matrices modificadas con P.....	99
3.4.2. Estudio de la selectividad de productos obtenidos a partir de la prueba MAT con carga VGO/DMO.....	100
3.4.3. Estudio de la conversión de la carga VGO/DMO sobre catalizadores de FCC con diferente concentración de zeolita.....	107
3.5. Conclusiones capítulo 3.....	112
4. CONCLUSIONES.....	113
REFERENCIAS	115
BIBLIOGRAFIA	121
ANEXOS	127

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Pureza y origen de los reactivos utilizados para la preparación de matrices y catalizadores de FCC.....	30
Tabla 2. Composición en peso de las matrices con diferente relación alúmina/sílice	31
Tabla 3. Composición en peso de las matrices modificadas con diferente contenido de fósforo	32
Tabla 4. Composición en peso de catalizadores de FCC modificados con fósforo	33
Tabla 5. Caracterización y curva de destilación de las cargas utilizadas gasóleo liviano (LGO), gasóleo de vacío (VGO) y una carga mezcla de gasóleo de vacío con fondo de vacío desasfaltado (VGO/DMO)	40
Tabla 6. Propiedades texturales de matrices frescas y desactivadas.....	44
Tabla 7. ^{27}Al MAS RMN matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 fresca y desactivada y 100/0 desactivada	52
Tabla 8. Acidez total a partir de TPD- NH_3 de las matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 0/100, 30/70 50/50 y 100/0 frescas y desactivadas	54
Tabla 9. Distribución relativa de la fortaleza de los sitios ácidos en las matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 0/100, 30/70 50/50 y 100/0 frescas y desactivadas	55
Tabla 10. Bandas de adsorción de piridina seguida por espectroscopía de FT-IR	57
Tabla 11. Concentración sitios ácidos de las matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 0/100 30/70 y 100/0 frescas y desactivadas a partir de las curvas de desorción de piridina a 150 °C	59
Tabla 12. Bandas de adsorción de los grupos OH en el espectro FT-IR	60
Tabla 13. Propiedades texturales de matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 con 0, 1, 2 y 3% peso de fósforo frescas y desactivadas	80
Tabla 14. ^{27}Al MAS RMN de la matriz con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 con 1 y 3% peso de P, frescas y desactivadas.....	86

Tabla 15. RMN MAS de ^{31}P de la matriz con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 con 1 y 3% de P, frescas y desactivadas	89
Tabla 16. Acidez total a partir de TPD- NH_3 de las matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 con contenido de fósforo 0, 1, y 3 % peso frescas y desactivadas	91
Tabla 17. Distribución de la acidez de las matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 con contenido de fósforo 0, 1, y 3 % peso frescas y desactivadas	93
Tabla 18. Concentración sitios ácidos de la matriz con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 sin fósforo y con 1% peso de fósforo fresca y desactivada	96
Tabla 19. Propiedades texturales de catalizadores de FCC frescos y desactivados	108
Tabla 20. Conversión de las fracciones $343\text{ }^\circ\text{C}^+$, $426\text{ }^\circ\text{C}^+$ y $537\text{ }^\circ\text{C}^+$ de la carga VGO/DMO para diferentes contenidos de P en catalizadores de FCC frescos y desactivados	110
Tabla 21. Rendimientos de los productos de reacción de la carga VGO/DMO en función de la concentración de P en catalizadores de FCC desactivados	111

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Representación de una unidad de craqueo catalítico fluidizado	19
Figura 2. Representación de un catalizador de FCC	20
Figura 3. Representación de sitios ácido tipo Brønsted y Lewis	21
Figura 4. Esquema reacciones primarias del craqueo catalítico	21
Figura 5. Esquema de reacciones secundarias del craqueo catalítico	22
Figura 6. Iones carbenium y carbonium	22
Figura 7. Unidad de desactivación hidrotérmica (UDH)	32
Figura 8. Unidad de de microactividad MAT	38
Figura 9. Curva de destilación de las cargas utilizadas gasóleo liviano (LGO), gasóleo de vacío (VGO) y una carga mezcla de gasóleo de vacío con fondo de vacío desasfaltado (VGO/DMO)	40
Figura 10. Isotermas de adsorción - desorción de N ₂ de matrices frescas y desactivadas con diferente relación Al ₂ O ₃ / SiO ₂	42
Figura 11. Distribución tamaño de poro de las matrices con relación Al ₂ O ₃ / SiO ₂ 0/100, 30/70 y 100/0 A) frescas y B) desactivadas	43
Figura 12. Porcentaje de retención de área superficial (BET) y área de mesoporo	46
Figura 13. DRX de caolín (1) fresco y (2) calcinado, matriz con relación Al ₂ O ₃ / SiO ₂ 30/70 (3) fresca y (4) desactivada	48
Figura 14. DRX de matrices sin caolín con relación Al ₂ O ₃ / SiO ₂ , %peso (1) 30/70, (2) 50/50	49
Figura 15. Espectros ²⁷ Al MAS RMN de las matrices con relación Al ₂ O ₃ / SiO ₂ A) 30/70 fresca, B) 30/70 desactivada y C) 100/0 desactivada	50

Figura 16. Termograma de TPD-NH ₃ de las matrices con relación Al ₂ O ₃ / SiO ₂ 0/100, 30/70 50/50 y 100/0 frescas.....	53
Figura 17. Termograma de TPD-NH ₃	54
Figura 18. Fortaleza de sitios ácidos en función de las especies de aluminio tetraédrico.....	56
Figura 19. Espectro IR curvas de desorción de piridina a 150 °C de las matrices con relación Al ₂ O ₃ / SiO ₂ 0/100 30/70 y 100/0 frescas y desactivadas.....	58
Figura 20. Relación entre la acidez total calculada a partir de espectroscopía de FT-IR de piridina a 150 °C y TPD-NH ₃	59
Figura 21. Espectro FT-IR de las matrices MA30 y MA30D en la región 4000 a 3500 cm ⁻¹	60
Figura 22. Conversión de las fracciones 343 °C ⁺ , 426 °C ⁺ y 537 °C ⁺ sobre las matrices frescas en la evaluación de las cargas A) LGO, B) VGO y C) VGO/DMO	62
Figura 23. Conversión de las fracciones 343 °C ⁺ , 426 °C ⁺ y 537 °C ⁺ sobre las matrices desactivadas en la evaluación de las cargas A) LGO, B) VGO y C) VGO/DMO.....	64
Figura 24. Selectividad a GLP en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices frescas	65
Figura 25. Selectividad a gasolina en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices frescas	66
Figura 26. Selectividad a ALC en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices frescas	66
Figura 27. Selectividad a coque en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices frescas	67
Figura 28. Reactividad de la fracción 343 -426°C en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices frescas..	67
Figura 29. Reactividad de la fracción 426-537°C en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices frescas..	68
Figura 30. Selectividad a GLP en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas.....	69

Figura 31. Selectividad a gasolina en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas.....	69
Figura 32. Selectividad a ALC en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas.....	70
Figura 33. Selectividad a coque en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas.....	70
Figura 34. Reactividad de la fracción 343 -426°C en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas	71
Figura 35. Reactividad de la fracción 426-537°C en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas	72
Figura 36. Reactividad de la fracción 537°C ⁺ en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas	72
Figura 37. Conversión 343 °C ⁺ de la carga VGO/DMO en función de la acidez total de matrices de FCC determinado por TPD-NH ₃	73
Figura 38. Conversión 343 °C ⁺ de la carga VGO/DMO en función del diámetro promedio de poro de matrices de FCC	74
Figura 39. Conversión 343 °C ⁺ de la carga VGO/DMO en función del área mesoporosa con diámetros de poro superiores a 60 Å de las matrices desactivadas	75
Figura 40. Isotermas de adsorción - desorción de N ₂ de matrices frescas y desactivadas con relación Al ₂ O ₃ / SiO ₂ 30/70 con diferente concentración de fósforo	78
Figura 41. Distribución tamaño de poro de las matrices con relación Al ₂ O ₃ / SiO ₂ 30/70 con 0, 1, 2 y 3% peso de fósforo A) frescas y B) desactivadas	79
Figura 42. Retención de área de mesoporo en función del porcentaje de fósforo .	82
Figura 43. DRX de la matriz con relación Al ₂ O ₃ / SiO ₂ 30/70 con 1% peso de P (1) fresca y (2) desactivada.....	83
Figura 44. Espectros RMN MAS de ²⁷ Al de la matriz fresca con relación Al ₂ O ₃ / SiO ₂ 30/70 A) sin fósforo y B) con fósforo.....	84

Figura 45. Espectros RMN MAS de ^{27}Al de la matriz desactivada con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 con A) 1% peso de P y B) 3% peso de P	85
Figura 46. Porcentaje de retención de área de mesoporo en función de la concentración relativa de las especies de Al^{V}	87
Figura 47. Espectro de RMN MAS de ^{31}P . A) MA30P1 y B) MA30P3 y C) MA30P1D	88
Figura 48. Termograma de TPD- NH_3 de las matrices frescas con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 con contenido de fósforo 0, 1, y 3 % peso.....	91
Figura 49. % Retención de acidez total en función de la concentración de P en la matriz desactivada con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70	92
Figura 50. A) Acidez total y B) fortaleza de sitios ácidos en función de las especies de Al en coordinación pentaédrica.....	94
Figura 51. Espectro FT-IR de desorción de piridina a 350°C de las matrices las matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 sin fósforo y con 1% peso de fósforo fresca y desactivada	95
Figura 52. Espectro FT-IR de la matriz fresca con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 sin fósforo y con 1% peso de fósforo en la región 4000 a 3500 cm^{-1}	97
Figura 53. Espectro FT-IR en la región 4000 y 3500 cm^{-1} de las matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 sin fósforo y con 1% peso de fósforo desactivadas	98
Figura 54. Representación de especies de fósforo. A) Ácido pirofosfórico, B) Aluminofosfato y C) especies de P que se generan por la sustitución de átomos de Si de la estructura por P.	99
Figura 55. Conversión de las fracciones $343\text{ }^\circ\text{C}^+$, $426\text{ }^\circ\text{C}^+$ y $537\text{ }^\circ\text{C}^+$ de la carga VGO/DMO en función de la concentración de P en la matriz con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70.....	100
Figura 56. Selectividad a GLP en función de la conversión 343°C^+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas y en función de la conversión 343°C^+ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo (●)	101
Figura 57. Selectividad a Gasolina en función de la conversión 343°C^+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas y en función de la conversión 343°C^+ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo (●)	101

Figura 58. Selectividad a ALC en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas y en función de la conversión 343°C ⁺ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo (●)	102
Figura 59. Selectividad a coque en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas y en función de la conversión 343°C ⁺ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo (●)	102
Figura 60. Fracción 343 -426°C en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas y en función de la conversión 343°C ⁺ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo (●)	103
Figura 61. Fracción 426 - 537°C en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas y en función de la conversión 343°C ⁺ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo (●)	104
Figura 62. Fracción 537°C ⁺ en función de la conversión 343°C ⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas y en función de la conversión 343°C ⁺ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo (●)	104
Figura 63. Conversión 343 °C ⁺ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo en función de la acidez total de determinado por TPD-NH ₃	105
Figura 64. Conversión 343 °C ⁺ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo en función del diámetro promedio de poro.....	106
Figura 65. Conversión 343 °C ⁺ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo en función del área mesoporosa con diámetros de poro superiores a 80 Å.....	107
Figura 66. Conversión de las fracciones 343 °C ⁺ , 426 °C ⁺ y 537 °C ⁺ de la carga VGO/DMO en función de la concentración de zeolita en la matriz desactivada con relación Al ₂ O ₃ / SiO ₂ 30/70	110
Figura A.1.8. Clasificación de las isotermas de adsorción – desorción descritos por IUPAC (na/ms: cantidad de adsorbato por masa de adsorbente, p/p ₀ : presión relativa de equilibrio).....	131

Figura A.1.9. Clasificación de los diferentes ciclos de histéresis descritos por la IUPAC (na/ms: cantidad de adsorbato por masa de adsorbente, p/p₀: presión relativa de equilibrio).....132

Figura A.1.10. ²⁷Al corrimiento químico para diferentes estados de coordinación133

TÍTULO: EFECTO DEL CONTENIDO DE ALUMINIO Y FÓSFORO EN MATRICES DE CATALIZADORES FCC*

Navas Gómez Kelly Johanna, Giraldo Duarte Sonia Azucena**, Almanza Rubiano Luis Oswaldo***

Palabras claves: FCC, Fósforo, Aluminio, Matriz, Conversión, Gasóleo, Fondos

En esta investigación se estudió el efecto de la modificación del contenido de aluminio y la adición de fósforo como dopante en aluminosilicatos amorfos para su uso como matrices activas en catalizadores de FCC.

Se prepararon aluminosilicatos de diferente relación Al_2O_3/SiO_2 . Las matrices sintetizadas están compuestas por 40% de aluminosilicatos y 60% de caolín (material inerte). Como fuente de aluminio se empleó el nitrato de aluminio nohidratado, y como fuente de silicio la sílice coloidal comercial – Ludox. Las matrices frescas y desactivadas preparadas en esta investigación se evaluaron en la unidad de microactividad MAT con el craqueo catalítico de tres cargas reales colombianas, un gasóleo liviano, un gasóleo de vacío y una carga mezcla de gasóleo de vacío con fondo de vacío desasfaltado.

A partir de los resultados de la evaluación se concluyó que la conversión y selectividad obtenidas no son sólo función del tipo y fortaleza de los sitios ácidos, sino que también están directamente relacionadas con la zona mesoporosa. Adicionar fósforo a la matriz incrementó la conversión de las fracciones 343 °C+ y 426 °C+ de gasóleos de vacío en donde se destaca el incremento en la conversión de la fracción 426-537 °C. Las nuevas especies de fósforo formadas pueden favorecer la presencia de una zona mesoporosa en la que la acidez es accesible a cargas pesadas con diámetros de poro superiores a 80 Å, que favorecen el pre-craqueo de las moléculas grandes de hidrocarburo sin incrementar la formación de coque.

Finalmente, se estudió el efecto del fósforo en la matriz sobre la conversión de un gasóleo en catalizadores de FCC con diferente concentración de zeolita. Se concluyó que la alta concentración de zeolita en el catalizador inhibe el efecto positivo del fósforo sobre el rendimiento de productos valiosos.

*Proyecto de Grado

**Profesor e Investigador CICAT Universidad Industrial de Santander

***Investigador– Instituto Colombiano del Petróleo- ICP

TITLE: EFFECT OF ALUMINUM AND PHOSPHORUS CONTENT IN MATRICES OF FCC CATALYST *

Navas Gómez Kelly Johanna, Giraldo Duarte Sonia Azucena**, Almanza Rubiano Luis Oswaldo***

Keywords: FCC, Phosphorus, Aluminum, Matrix, Conversion, Gas oil, bottoms

In this research, the effect of modifying the aluminum content and the addition of phosphorus as a dopant in amorphous aluminosilicates for use as active matrices in FCC catalyst was studied.

Aluminosilicates of different $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio were prepared. The synthesized matrices are composed by 40% aluminosilicate and 60% of kaolin (inert material). Aluminum nitrate nonahydrated was used as aluminum precursor, and commercial colloidal silica, Ludox as silica precursor. The fresh and steamed matrices prepared in this research were evaluated in a microactivity unit MAT test during catalytic cracking of three real Colombian feedstocks: a light gas oil, a vacuum gas oil and a blend of vacuum gas oil with deasphalted bottom.

From the evaluation results it was concluded that the obtained conversion and selectivity are not only function of the type and strength of the acid sites but also that they are directly related to the mesoporous zone. With the phosphorus addition, the conversion of the 343 °C⁺ and 426 °C⁺ fractions of vacuum gas oil were increased, and it is remarkable increment of the 426 °C⁺ fractions. The new formed phosphorus species could favor the presence of a mesoporous zone in which the acidity is accessible to heavy feedstocks, with pore diameters greater than 80 Å, which favor the pre-cracking of the large hydrocarbon molecules without increasing the formation of coke.

Finally, the effect of phosphorus in the matrix on the gas oil conversion of FCC catalysts with different concentration of zeolite was studied. It was concluded that the high concentration of zeolite in the catalyst inhibits the positive effect of phosphorus on the yield of valuable products.

*Proyecto de Grado

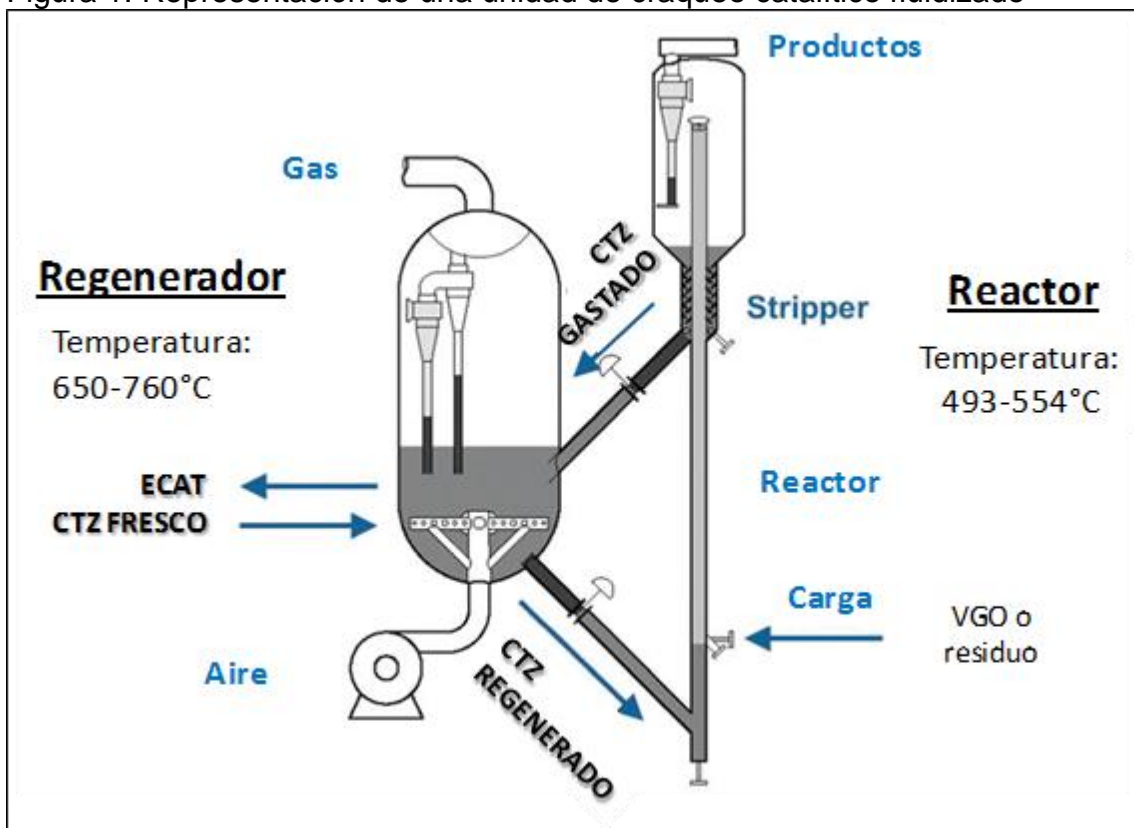
**Profesor e Investigador CICAT Universidad Industrial de Santander

***Investigador– Instituto Colombiano del Petróleo- ICP

INTRODUCCIÓN

El proceso de craqueo catalítico fluidizado o *Fluid Catalytic Cracking* (FCC) por sus siglas en inglés, Figura 1, nace en la década de 1940 como una mejora al proceso de craqueo térmico, mostrando como ventajas el mejoramiento en la calidad de la gasolina (RON- *Research Octane Number*), disminución en la producción de residuo (carga no convertida), entre otros. En el proceso de FCC, la carga vaporizada se pone en contacto con un catalizador fluidizado en una relación catalizador/carga (C/O) establecida. Juntos, carga y catalizador, entran al reactor donde las reacciones tienen lugar y los productos son recuperados y fraccionados de acuerdo a sus puntos de ebullición. Luego, el catalizador se regenera al remover el coque formado y depositado sobre éste por medio de su combustión en presencia de aire en el regenerador [1]. El coque es convertido a CO, CO₂, H₂O y compuestos SO_x y NO_x [2].

Figura 1. Representación de una unidad de craqueo catalítico fluidizado

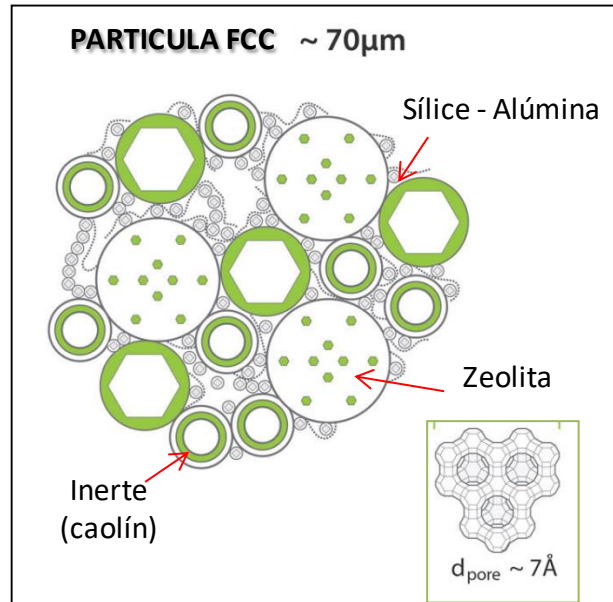


Fuente: [1, 3]

En términos generales, el catalizador de FCC (Figura 2) se constituye de un compuesto cristalino, zeolita, al que se ha asociado a la actividad del catalizador y

un compuesto amorfo, matriz, la cual es responsable de las propiedades físicas del catalizador. Los catalizadores de FCC que se comercializan en la actualidad se componen de zeolita y matriz y aditivos [4, 5].

Figura 2. Representación de un catalizador de FCC



Fuente: [3, 6]

La zeolita usada, principalmente en los catalizadores de FCC, es una faujasita. La faujasita (Figura 2) es un aluminosilicato cristalino tridimensional con capacidad de intercambio iónico y una abertura de poro de 8-9 Å. El comportamiento de la faujasita se ve influenciado por su método de manufactura y tratamiento. Hay dos tipos de zeolitas básicas usadas en catalizadores: Estándar-Y (HY) y la Ultraestable-Y (USY). [7]

La zeolita estándar-Y es producida por la cristalización del aluminato de sodio y el silicato de sodio. La zeolita ultraestable-Y se produce mediante técnicas de manufactura especiales que aumentan el radio atómico de la estructura silicio/aluminio de la zeolita estándar-Y, este proceso se denomina desaluminización. La desaluminización de la zeolita se alcanza mediante la calcinación con vapor por un tratamiento químico. [7]

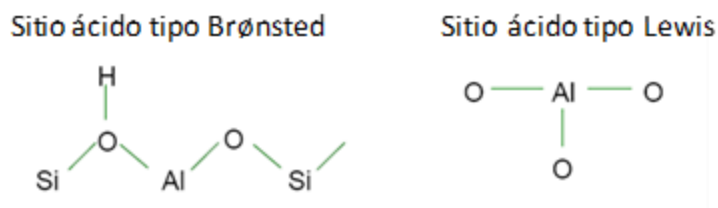
La matriz del catalizador de craqueo catalítico fluidizado representa todos los componentes inherentes a una partícula de catalizador excepto la zeolita. [7] De

acuerdo a su composición, las matrices puede clasificarse como activas o no activas (inertes) [5].

Las matrices no activas están formadas fundamentalmente por sílice amorfa y arcilla, y carecen de sitios ácidos. Poseen buena resistencia a la atrición, bajo rendimiento a coque y gases, y baja actividad y selectividad [8]. Las matrices activas están compuestas por alúmina, sílice-alúmina o arcillas modificadas. Su actividad catalítica se debe a la acidez, es decir, a la presencia de sitios ácidos [9].

Los sitios ácidos tipo Brønsted se encuentran en el catalizador de FCC como grupos -OH enlazados con tetraedros de silicio y aluminio (aluminio tetraédrico) unidos a la estructura y grupos -OH enlazados con el aluminio no estructural (enlaces Si-OH-Al, Figura 3). Los sitios ácidos tipo Lewis se presentan principalmente en el catalizador como aluminios no-estructurales y en cationes de Al^{3+} , originados por tratamientos térmicos por encima de 773 K (enlaces Al-O-Al).

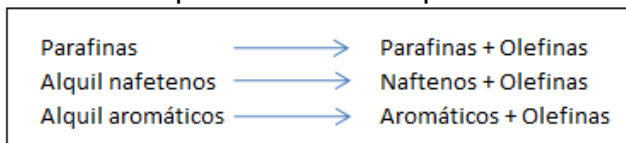
Figura 3. Representación de sitios ácido tipo Brønsted y Lewis



Fuente: [10]

Los productos formados durante el craqueo catalítico de gasóleos son el resultado de reacciones primarias y secundarias. Las reacciones primarias son aquellas en las que se presenta la ruptura de enlaces carbono – carbono y la inmediata neutralización de los iones carbonium formados. Las reacciones primarias se describen en la Figura 4.

Figura 4. Esquema reacciones primarias del craqueo catalítico

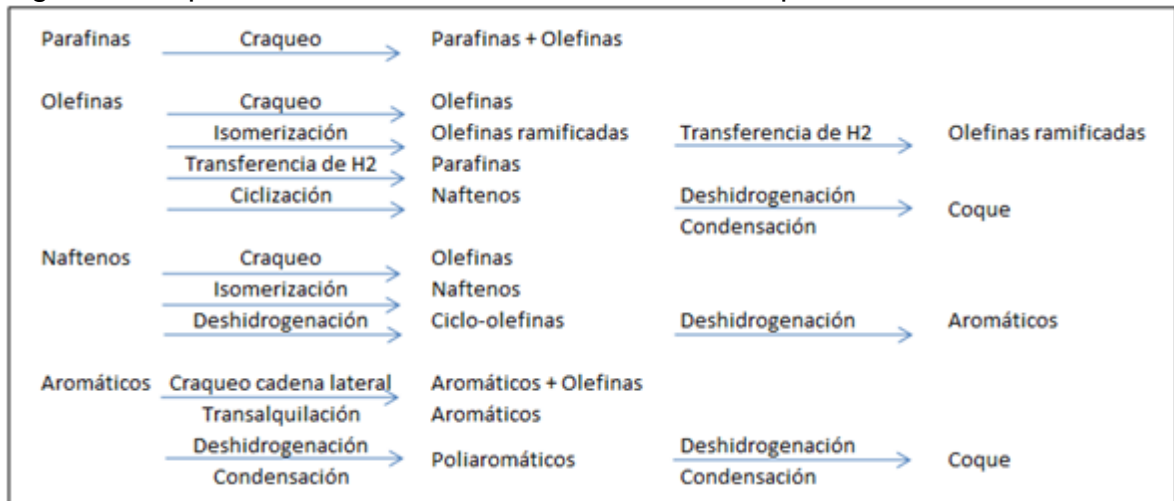


Fuente: [10, 11]

Las reacciones secundarias, esquematizadas en la Figura 5, se presentan después de las reacciones primarias de craqueo y entre éstas se incluyen las reacciones de

transferencia de hidrógeno, isomerización, transalquilación, reacciones de condensación y reacciones de formación de coque. Las reacciones secundarias determinan la composición final de los productos obtenidos al craquear la carga [11].

Figura 5. Esquema de reacciones secundarias del craqueo catalítico



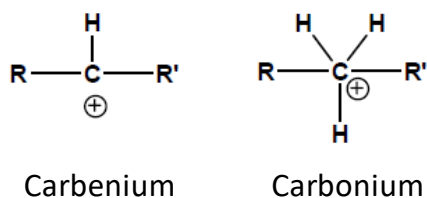
Fuente: [11]

Entre las reacciones que se presentan en el proceso de FCC, las reacciones de iniciación de formación del ion carbenium y las reacciones de formación de coque se ven afectadas por el tipo de acidez del catalizador. De acuerdo al tipo de acidez se podrán adsorber sobre el sitio ácido hidrocarburos insaturados durante el tiempo necesario para formar oligómeros, que luego terminan en forma de coque e hidrógeno[12].

El mecanismo de reacciones de craqueo catalítico se puede entender a partir de la formación de carbocationes descrito en el trabajo de Sadeghbeigi *et al* [13] (Ver anexo 1). Los carbocationes, iones de carbono cargados positivamente pueden ser iones carbonium o iones carbenium, como se muestra en la Figura 6.

Los iones carbenium y carbonium pueden formar diferentes reacciones que son función de la naturaleza y fortaleza de los sitios ácidos del catalizador. Entre las reacciones principales donde intervienen los iones carbenium se encuentran: craqueo del enlace C-C, isomerización y reacciones de transferencia de hidrógeno

Figura 6. Iones carbenium y carbonium



Fuente:[10]

Debido a la naturaleza cíclica del proceso de craqueo catalítico, el catalizador se enfrenta a procesos de reacción y regeneración a altas temperaturas. Como consecuencia el catalizador que participa efectivamente en las reacciones de craqueo presenta una distribución de edades.

El catalizador que se denomina joven es aquel que presenta baja concentración de metales y alta actividad; por el contrario, el catalizador viejo presenta alta concentración de metales y baja actividad. La mezcla de catalizadores de diferente edad se denomina catalizador de equilibrio [2].

La desactivación del catalizador es el resultado de interacciones físicas o químicas entre los sitios ácidos del catalizador con coque o con compuestos presentes en la carga como Ni, V, N. Si en el proceso de regeneración del catalizador realizado con aire (combustión) el catalizador recobra la actividad, el proceso de desactivación se denomina reversible. Si el catalizador no recobra la actividad, el proceso de desactivación se denomina irreversible [2].

Dentro de la desactivación reversible se encuentra el bloqueo de poros y sitios ácidos del catalizador por coque y moléculas básicas presentes en la carga. Este efecto se observa con la disminución de la actividad del catalizador y en el cambio de la selectividad hacia productos de la reacción [2].

Dentro de la desactivación irreversible se encuentra el proceso de desactivación térmica e hidrotérmica y la desactivación por envenenamiento por metales contaminantes. La pérdida de actividad por efecto térmico es causada por la fusión de las estructuras activas del catalizador. La desactivación hidrotérmica origina tanto la pérdida de actividad permanente como la desaluminización de la zeolita, cambio en el tamaño de poro y la pérdida en el área superficial de la matriz. [7]

La desactivación permanente del catalizador se da por contaminantes de las cargas que entran a la unidad de FCC que se depositan completamente sobre el catalizador

de FCC durante las reacciones de craqueo. Contaminantes tales como níquel, vanadio, azufre y nitrógeno están contenidos en los compuestos químicos que están presentes en los crudos. [7]

La matriz activa ayuda a proteger el catalizador de la desactivación por contaminación de metales y de moléculas básicas como los compuestos nitrogenados presentes en las cargas [14]. La matriz activa compuesta de alúmina, de materiales básicos como compuestos de calcio, magnesio o de tierras raras puede actuar como trampa de los metales indeseados [8, 14].

La función de la matriz dentro del catalizador de FCC ha cambiado a través de los años. El uso de matrices activas ha permitido adicionar a la función antes descrita la función de pre-craqueo [15]. Las moléculas producidas luego del pre-craqueo en la matriz pueden luego craquearse en la zeolita hacia productos deseados dependiendo de la naturaleza de la matriz [16, 17].

En la literatura abierta se reporta el uso de matrices activas en catalizadores de FCC con el objetivo de mejorar el pre-craqueo e incrementar la conversión de fondos [18] y la selectividad a destilados medios [14, 18]. Matrices que son la mezcla de dos o más óxidos como la sílice-alúmina poseen la acidez requerida para el craqueo y permiten convertir moléculas largas de hidrocarburo (mayores a 8-12 Å) [9] a moléculas de menor tamaño que luego van a acceder fácilmente a los microporos de la zeolita [16].

A través de los años se han realizado modificaciones a la matriz buscando no perder la actividad del catalizador. Cargas pesadas, como lo son las cargas que alimentan la unidad de FCC, contienen moléculas que desactivan el catalizador por interacción con los sitios ácidos.

Las primeras modificaciones se realizan en la década de 1980 con la adición de óxido de magnesio sobre sílice como matriz del catalizador. Aunque se reportan incrementos en el rendimiento de la fracción de Aceite Liviano de Ciclo (221-343°C), la dificultad en la síntesis, el costo de preparación, la baja calidad en el corte de gasolina y la baja estabilidad a condiciones del regenerador comparado con la matriz convencional no permitieron el desarrollo de este catalizador [19].

En 1992 los investigadores Corma y Mocholi [19] sugieren el uso de alúmina con sepiolita, un magnesio-silicato natural ($Mg_6Si_{12}O_{30}(OH)_4$), como posible matriz activa en el catalizador de FCC. El craqueo catalítico de un gasóleo de vacío con alto

contenido de nitrógeno, sobre la sepiolita en lugar de una matriz con sílice y alúmina permite obtener la fracción de gasolina de mejor calidad y una mayor selectividad a destilados medios [19].

Yang *et al* [20] en 1994, estudiaron el efecto del envenenamiento por vanadio y níquel en catalizadores de FCC al evaluar matrices que contenían magnesio. Los investigadores sugieren que la presencia de una matriz con magnesio incrementa la resistencia de la zeolita USY en la desactivación por vapor. Observaron además, que la matriz que contiene $MgO \cdot Al_2O_3$ reacciona con el ácido vanádico- H_3VO_4 (formado en el regenerador), lo captura y previene que éste migre desde la superficie externa de la zeolita a los poros de ésta [20, 21]. La habilidad de captura del vanadio la atribuyen a la basicidad del magnesio [20].

Una propuesta de catalizador de FCC para el craqueo de cargas pesadas la presenta Jeon *et al* [22] en el 2006. Los investigadores proponen adicionar diferentes óxidos como MgO , CaO , CeO_2 , $MgTiO_3$, $CaTiO_3$, $Li_2Ti_2O_7$ and $ZnTiO_3$ como trampas de vanadio en el catalizador para incrementar la actividad y el rendimiento a gasolina. En el trabajo sugieren el uso de MgO y CeO_2 como las mejores trampas de vanadio. En los resultados de evaluación catalítica se observa que al usar el catalizador modificado con MgO comparado con el catalizador base sin MgO , el rendimiento de hidrógeno, gas seco, ALC y coque se incrementaron con el incremento en el contenido de MgO y disminuye el rendimiento de gasolina[22]. Corma *et al* proponen en el 2007, el estudio de varios materiales como posibles sustitutos de matrices convencionales en los catalizadores de FCC, con el objetivo de maximizar el rendimiento y la calidad del ALC y minimizar el contenido de poliaromáticos en esa fracción [23].

Los autores usaron como matrices sustitutas al material de referencia $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ diferentes materiales entre los que se encuentran $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ modificado con fósforo, aluminio-sepiolita (SEPAL), $SiO_2 \cdot ZrO_2$, $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$ amorfo y sílice – alúmina- fosfato amorfos (SAPO). Las matrices se caracterizaron y evaluaron en una unidad de microactividad y una unidad microdowner con gasóleo de vacío. [23]

Al evaluar $SiO_2 \cdot ZrO_2$ como matriz del catalizador de FCC se encontró que al modificar el contenido de Zr todas las muestras presentan mejor selectividad a diésel y a gasolina, y menor rendimiento a gases y coque comparado con los rendimientos obtenidos con $SiO_2 \cdot Al_2O_3$. Sin embargo luego del tratamiento hidrotérmico, la actividad y selectividad hacia ALC de todas de las matrices con Zr es menor a la reportada con la matriz de $SiO_2 \cdot Al_2O_3$. [23]

En la evaluación del gasóleo de vacío sobre las matrices SEPAL, SiO_2 - Al_2O_3 - MgO amorfo y SAPO amorfos se encontró que ninguna matriz fresca mejora la conversión obtenida con el material de referencia SiO_2 - Al_2O_3 . Todas las muestras son más selectivas a ALC y menos selectivas a gases y gasolina que la muestra de referencia SiO_2 - Al_2O_3 , pero solo con una matriz de SAPO no hay penalidad por coque. [23]

Los investigadores del estudio proponen que el uso de materiales como SEPAL, SiO_2 - Al_2O_3 - MgO amorfo y SAPO amorfos como matrices en lugar de la matriz de referencia, incrementan el rendimiento de ALC, mientras mejoran su calidad al reducir la concentración de aromáticos en la fracción de ALC. [23]

En la investigación se concluye que es posible que una mezcla de SAPO amorfo y SEPAL combine sus propiedades de modo que se den mayores rendimientos de ALC con menor aromaticidad, sin reducción en el rendimiento y la calidad de la gasolina y sin penalidad por coque.[23]

En el año 2007, en el Instituto Colombiano del Petróleo – ECOPETROL S.A en convenio con la Universidad de Santander, se realizaron trabajos de investigación con el objetivo de conocer el efecto que los diferentes componentes del catalizador de FCC tienen sobre su comportamiento y sobre el rendimiento hacia productos como Gas Licuado del Petróleo, gasolina y Aceite Liviano de Ciclo. Investigadores de las dos instituciones evaluaron metodologías de preparación de catalizadores de FCC, variando el tipo y forma de preparación de la matriz de sílice, alúmina peptizada y sílice-alúmina (silicato de sodio – solución de nitrato de aluminio) por el método sol-gel y variando el pH. Se resalta dentro de los resultados obtener la mayor protección a la zeolita al utilizar como matriz sílice-alúmina, de acuerdo a los resultados de tamaño de unidad de celda y áreas de zeolita. [24]

En trabajos posteriores, en el 2008, se evaluaron catalizadores preparados a partir del método sol-gel con cargas de diferentes características fisicoquímicas con gasóleos con características parafínicas y con características nafténicas. Se resalta dentro de los resultados de la evaluación de los catalizadores con el gasóleo con características parafínicas, la obtención de mayores conversiones y rendimientos a aceite liviano de ciclo (ALC) y mayores índices de cetano. En la investigación estudió el impacto de modificar la relación Si/Al en la matriz del catalizador sobre los rendimientos a productos, en especial el ALC. Los precursores utilizados en la preparación de los catalizadores fueron Silica coloidal comercial como fuente de SiO_2 , cristales de nitrato de aluminio o Clorhidróxido de aluminio (clorhydrol) en polvo como fuente de Al_2O_3 , zeolita Y ultraestable con bajo contenido de sodio y caolín como componente natural. En la evaluación de los catalizadores los investigadores concluyen que al incrementar el contenido de Al_2O_3 en la matriz se

obtienen incrementos en los rendimientos a gas licuado del petróleo (GLP) y gasolina y disminuciones en rendimientos a ALC y slurry. [25]

Gran parte de la literatura relacionada con modificaciones en el catalizador de FCC para mejorar estabilidad y selectividad en la última década se centra en el estudio de aditivos impregnados sobre la zeolita [26-32]. Las modificaciones en la zeolita están orientadas a incrementar el rendimiento gasolina y gases, especialmente el propileno [33]. Dentro de las investigaciones relacionadas con la prevención de la desaluminización de la zeolita por el proceso de desactivación térmica e hidrotérmica se encuentra el uso de tierras raras que estabilizan la zeolita, manteniendo, tanto el tamaño unidad de celda en valores altos como los aluminios en la red [26].

En 2006 investigadores como Caeiro *et al* [28] y Cabral de Meneses *et al* [27] señalan que la estabilización de la estructura de la zeolita se puede dar por el uso de fósforo, sin embargo durante la incorporación del fósforo sobre la zeolita se presentan efectos negativos entre los que se encuentran [28]:

- a) Disminución reversible en la actividad debido a la interacción de las especies de fósforo con los sitios protónicos.
- b) Bloqueo de la superficie externa.
- c) Disminución en el volumen microporoso y desaluminización [28].

A pesar de estos efectos negativos, los autores previamente mencionados describen que las zeolitas impregnadas con fósforo después de pasar por un tratamiento térmico e hidrotérmico muestran efectos positivos. Por ejemplo, los sólidos impregnados retienen actividad y acidez, e incrementan la estabilidad [27] al retener la estructura microporosa y la estructura de las especies de aluminio tetraédrico [28].

Es por estos efectos positivos que autores como Caeiro *et al* [28] sugieren la existencia de un contenido óptimo de fósforo con el que se pueden equilibrar los efectos opuestos anteriormente citados y que este contenido óptimo está relacionado con una relación sílice/alúmina óptima en el caso de la zeolita [28]. Blasco *et al* en el 2006 proponen que la interacción del fósforo con la zeolita provoca la neutralización de los sitios ácidos [26]. Corma *et al* sugieren que al impregnar las zeolitas con fósforo, éste remueve los sitios ácidos fuertes mientras que incrementa los sitios ácidos de fortaleza intermedia [29].

En el 2008 Cequeira et al sugieren en su investigación que el fósforo puede introducirse al catalizador mediante impregnación con especies de fósforo como H_3PO_4 , $NH_4H_2PO_4$, PCl_3 , etc. La interacción del fósforo con la zeolita puede formar especies entre las que se encuentran $(SiO)_xAl(PO_4)_{4-x}$ o fosfatos de aluminio extrared [2].

De la literatura se conoce que la evaluación de los catalizadores de FCC modificados con aditivos impregnados sobre la zeolita se realiza, por ejemplo, con moléculas prueba como el n-hexano[28] y n-decano [26] para el estudio del mecanismo de la reacción y con cargas reales con punto final de ebullición en el rango de los gasóleos de vacío [31]. En los últimos años se han realizado trabajos en los que se estudia la contribución de la zeolita y de la matriz de un catalizador típico de FCC sobre el pre-craqueo de cargas pesadas[16].

Chen et al [16] utilizaron una zeolita Y modificada con tierras raras y una matriz activa y concluyeron que la contribución de la zeolita y de la matriz en el pre-craqueo cambia con la composición de la carga, principalmente con la concentración de aromáticos. Dependiendo del tipo de carga los autores concluyen que se debe utilizar una matriz con actividad suficiente para pre-craquear las grandes moléculas de hidrocarburo pero sin exceso de actividad que pueda resultar en el sobre-craqueo de los productos de valor deseados[16].

Cuando se usan fondos o cargas pesadas con altos puntos de ebullición se ha observado un beneficio de la actividad o acidez en la matriz, asociado al pre-craqueo de las grandes moléculas. Este pre-craqueo favorece la conversión de las moléculas de fondos evitando su conversión directa hacia coque.

Uno de los problemas operativos de las matrices activas es su alta tendencia a la desactivación térmica e hidrotérmica; resulta por tanto importante evaluar el efecto de un dopante sobre las propiedades catalíticas y sobre otras propiedades como la estabilidad térmica e hidrotérmica y condiciones de proceso.

Como se mencionó en los párrafos anteriores las investigaciones realizadas en catalizadores de FCC para mejorar estabilidad y selectividad se han centrado en el estudio del fósforo impregnado sobre la zeolita, sin embargo, muy poca información existe en modificaciones de matrices activas de catalizadores de FCC con fósforo u otros dopantes.

Se han realizado algunos estudios de conversión de gasóleos sobre catalizadores de FCC con fósforo como dopante [5, 34], sin embargo, poco se ha profundizado en la correlación de la conversión de esos gasóleos con el contenido de fósforo, las especies de fósforo formadas y con las propiedades texturales, estructurales y ácidas del catalizador. La adición de fósforo en el catalizador de FCC no se ha asociado con el incremento en la conversión de fondos.

El reto tecnológico se enfoca en el desarrollo de catalizadores estables hidrotérmicamente, capaces de convertir los fondos (fracción 426°C+) en productos valiosos y mantener bajo el rendimiento a coque. Siguiendo la línea de investigación del Instituto Colombiano del Petróleo – ECOPEL S.A en convenio con la Universidad de Santander se prepararon matrices activas de catalizador de FCC con diferente el contenido de aluminio y fósforo con el objetivo de conocer el efecto de estas modificaciones sobre la estabilidad hidrotérmica, la onversión de la fracción 343°C+ y el rendimiento a coque.

Se estudió el efecto del incremento en la concentración de Al en la matriz activa (capítulo 2) sobre las propiedades texturales, estructurales y la acidez del catalizador y sobre la conversión de gasóleos y fondos. Se estudió también, el efecto de la adición de un dopante como el fósforo en la matriz activa de FCC sobre la conversión de una carga colombiana compuesta por una mezcla gasóleo de vacío con fondos de vacío desasfaltado. Se analizó el efecto de la interacción del fósforo con la matriz activa sobre las propiedades texturales, estructurales y la acidez. Se correlacionó la caracterización y la evaluación de las matrices para analizar la influencia del dopante sobre la estabilidad de la matriz y capacidad de conversión de las fracciones con punto de ebullición superior a 343°C presentes en la carga. Finalmente se estudió el efecto del fósforo en la matriz sobre la conversión de un gasóleo en catalizadores de FCC con diferente concentración de zeolita (capítulo 3).

1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN

En este capítulo se presentan las técnicas y metodología utilizadas en la preparación, caracterización y evaluación de los catalizadores estudiados en esta investigación. Se prepararon tres tipos de catalizadores:

- Matrices con diferente relación alúmina/sílice
- Matriz con una relación alúmina/sílice modificada con diferente contenido de fósforo
- Catalizadores de FCC modificados con fósforo

1.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1.1.1. Preparación de las matrices con diferente relación alúmina/sílice. Se prepararon aluminosilicatos de diferente relación Al_2O_3/SiO_2 . Las matrices sintetizadas están compuestas por 40% de aluminosilicatos y 60% de caolín (material inerte). Se prepararon 0.1 kg de aluminosilicatos empleando como fuente de aluminio el nitrato de aluminio nonahidratado, y como fuente de silicio la sílice coloidal comercial –Ludox. La pureza y origen de cada reactivo se presentan en la Tabla 1 y en el Anexo 2.

Tabla 1. Pureza y origen de los reactivos utilizados para la preparación de matrices y catalizadores de FCC

Reactivo	Fórmula	Marca Origen	Pureza	Observaciones
Nitrato de aluminio nonahidratado	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	JT Baker	99.30%	-
Silica coloidal comercial –Ludox [®] AS-30	SiO_2	Sigma-Aldrich	30%	Suspensión en agua
Hidróxido de amonio	NH_4OH	JT Baker	28%	-
Ácido fosfórico	H_3PO_4	JT-Baker	85%	-
Caolín coloidal <i>powder</i> BP 80	-	-	-	Donado por el laboratorio de catálisis - ICP - ECP S.A.
Zeolita, CBV 740	-	Zeolyst	-	-

La relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de los aluminosilicatos se modificó variando el porcentaje de Al_2O_3 entre 0 y 100%. La composición de las matrices preparadas junto a su nomenclatura se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición en peso de las matrices con diferente relación alúmina/sílice

Identificación	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	% Al_2O_3	% SiO_2	Caolín
MA0	0/100	0	40	60
MA30	30/70	12	28	60
MA50	50/50	20	20	60
MA80	80/20	32	8	60
MA100	100/0	40	0	60

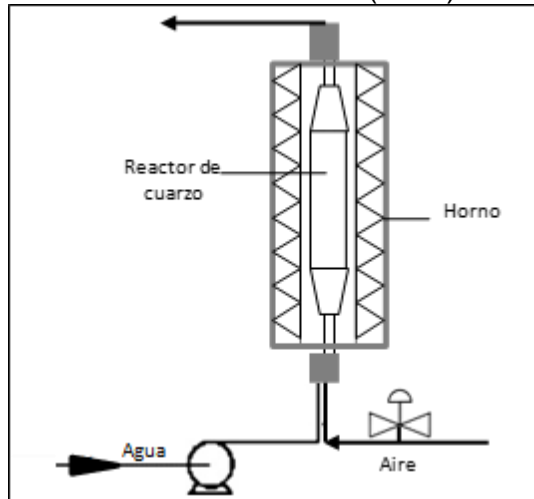
Inicialmente el nitrato de aluminio se disolvió en agua desmineralizada a temperatura ambiente para obtener una solución acuosa de concentración $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ entre 33.3 y 37.5% peso. Esquema de preparación en el Anexo 3. Esta solución se mezcló a temperatura ambiente con el precursor de sílice (Ludox) y el caolín. Las cantidades de cada reactivo se ajustaron a las relaciones Al_2O_3 , SiO_2 y caolín preestablecidas en la Tabla 2. A continuación se adicionó hidróxido de amonio a la mezcla a temperatura ambiente para ajustar el pH a un valor de 5.5 para formar gel de forma inmediata.

La eliminación del solvente (agua) retenido dentro de la matriz se realizó por secado. El gel se secó en una mufla a 70°C por 12-15 h. La matriz se secó y calcinó en una mufla a 100°C por 3 h y 550°C por 6 h, respectivamente. El calentamiento se realizó a $6^\circ\text{C}/\text{min}$. Finalmente, la matriz se trituro y tamizó para obtener partículas en el rango de 180–850 μm . Éstas matrices se denominan matrices frescas y se identifican de acuerdo a la relación teórica en % peso $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ del MAxx. Es así como la matriz con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 0/100 se identificó como MA0, 30/70 como MA30, 50/50 como MA50, 80/20 como MA80 y 100/0 como MA100.

A continuación, se realizó un proceso de desactivación hidrotérmica a las matrices frescas para simular el efecto del proceso cíclico de reacción y regeneración en la unidad de FCC. La desactivación se realizó en un reactor de cuarzo a 760°C en flujo de 100% vapor de agua durante 4 h [35] Figura 7.

Estas matrices se denominan matrices desactivadas, las cuales se identifican igual que las matrices frescas de origen con la D que simboliza el proceso de desactivación y se identificaron como: MA0D (0/100), MA30D (30/70), MA50D (50/50), MA80D (80/20) y MA100D (100/0).

Figura 7. Unidad de desactivación hidrotérmica (UDH)



1.1.2. Preparación de las matrices modificadas con diferente contenido de fósforo. El fósforo se adicionó a los aluminosilicatos durante su síntesis buscando que éste hiciera parte de la estructura. Para esto, las matrices que se estudian en el capítulo 3 se prepararon adicionando fósforo al 1, 2 y 3% peso a la matriz MA30. Durante su preparación se siguió la misma metodología presentada en la preparación de matrices con diferente relación alúmina/sílice (sección 1.1.1). El precursor del fósforo, ácido fosfórico, se adiciona a la mezcla de solución acuosa de nitrato de aluminio y sílice y caolín. Las cantidades de cada reactivo se ajustaron a los contenidos de aluminio, silicio, fósforo y caolín preestablecidos. La composición de las matrices preparadas junto a su nomenclatura se presenta en la Tabla 3. Esquema de preparación en el Anexo 3.

Las matrices frescas se identifican de acuerdo al porcentaje de fósforo como MA30 (sin P), MA30P1 (1% peso de P), MA30P2 (2% peso de P) y MA30P3 (3% peso de P). Las matrices desactivadas se identificaron como MA30D (sin P), MA30P1D (1% peso de P), MA30P2D (2% peso de P) y MA30P3D (3% peso de P).

Tabla 3. Composición en peso de las matrices modificadas con diferente contenido de fósforo

Identificación	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	%P	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂	% Caolín
MA30	30/70	0	12	28	60
MA30P1	30/70	1	11.9	27.7	59.4
MA30P2	30/70	2	11.8	27.4	58.8
MA30P3	30/70	3	11.6	27.2	58.2

1.1.3. Preparación de catalizadores de FCC modificados con fósforo. Se prepararon catalizadores de FCC modificados con fósforo utilizando como matriz la de relación en % peso alúmina/sílice 30/70. En estos catalizadores se adiciona zeolita en la preparación con el objetivo de estudiar el efecto sobre la conversión de un gasóleo en catalizadores de FCC con diferente concentración de fósforo. Para esto, los catalizadores se prepararon adicionando fósforo al 1 y 3 % peso a la matriz MA30 y modificando la concentración de la zeolita en 10 y 30% peso.

Para la preparación de los catalizadores, se siguió la misma metodología presentada en la preparación de matrices con diferente relación alúmina/sílice (sección 1.1.2). La zeolita (CBV 740 de *Zeolyst*) se adiciona a la mezcla de solución acuosa de nitrato de aluminio y sílice, ácido fosfórico y caolín, después de ajustar el pH entre 4 y 5 con NH_4OH . El pH debe mantenerse en ese rango para evitar un posible daño en la zeolita al adicionarla a la mezcla. Las cantidades de cada reactivo se ajustaron a los contenidos de aluminio, silicio, fósforo y zeolita preestablecidos. La composición de los catalizadores preparados junto a su nomenclatura se presenta en la Tabla 4. Esquema de preparación en el Anexo 3.

Tabla 4. Composición en peso de catalizadores de FCC modificados con fósforo

Identificación	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	%P	% Al_2O_3	% SiO_2	% Caolín	Zeolita
MA30	30/70	0	12	28	60	0
MA30Z10	30/70	0	12	28	50	10
MA30Z10P3	30/70	3	12	28	50	10
MA30Z30	30/70	0	12	28	30	30
MA30Z30P1	30/70	1	12	28	30	30

Los catalizadores frescos se identifican de acuerdo al porcentaje de fósforo y a la concentración de zeolita como MA30 (sin P), MA30Z10 (10% peso de zeolita, sin P), MA30Z10P3 (10% peso de zeolita, 3% peso de P), MA30Z30 (30% peso de zeolita, sin P), MA30Z30P1 (30% peso de zeolita, 1% peso de P).

Los catalizadores desactivados se identificaron como MA30D (sin P), MA30Z10D (10% peso de zeolita, sin P), MA30Z10P3D (10% peso de zeolita, 3% peso de P), MA30Z30D (30% peso de zeolita, sin P), MA30Z30P1D (30% peso de zeolita, 1% peso de P).

1.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA DETERMINAR PROPIEDADES TEXTURALES Y ESTRUCTURALES

1.2.1. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno. A una temperatura dada todos los estados de equilibrio correspondientes a las presiones entre cero y la presión de vapor saturado de un gas forman una isoterma de adsorción. La isoterma de adsorción se representa trazando la cantidad adsorbida por gramo de un adsorbente de acuerdo con la relación de la presión equilibrio del gas adsorbido y su presión de vapor de saturación a la temperatura considerada. La relación de estas dos presiones se denomina presión relativa de equilibrio p/p_0 .

Las isotermas de adsorción – desorción permiten conocer información cuantitativa y cualitativa acerca de la textura del adsorbente. A partir de la forma de una isoterma de adsorción y desorción es posible obtener información sobre la estructura porosa del adsorbente. En la literatura se clasifican las formas de las isotermas de adsorción – desorción en seis tipos descritos por la IUPAC [36]. La IUPAC clasificó también el ciclo de histéresis que se presenta en algunas isotermas. Cada tipo de histéresis se atribuye a poros de diferente forma y tamaño (ver más información en el Anexo 4).

Las isotermas de adsorción – desorción de N_2 a 77 K de las matrices y catalizadores de FCC preparados en esta investigación se midieron en un equipo Micromeritics ASAP 2020 [37]. Antes de iniciar la medición, 0.3 g de muestra se desgasificó con He durante 14 h a 350 °C en vacío.

El área superficial se determinó utilizando el modelo Brunauer–Emmett–Teller (BET) [38, 39]. La distribución de poros se estimó a partir de la curva de desorción de la isoterma aplicando el método Barrett–Joyner–Halenda (BJH)[38, 39]. El área de microporo y el volumen de microporo se determinaron a partir del análisis t-plot de la isoterma de adsorción usando la isoterma estándar de Harkins y Jura con valores de espesor entre 3.2 y 5.5 Å.

El área de mesoporo se calculó como la diferencia entre el área superficial y el área de microporo. Finalmente el volumen de poro se determinó con el máximo valor de $p/p_0 \sim 0.998$ [37]. La incertidumbre se calcula a partir del dato de la incertidumbre expandida u así: (Valor Medido) \pm (u *Valor Medido). Área superficial $u = 0.059$, volumen de poro $u = 0.058$ y diámetro promedio de poro $u = 0.06$ [37].

Para analizar la estabilidad térmica de la matriz se analizó el porcentaje de retención, que relaciona el área de la matriz antes y después del tratamiento hidrotérmico. Se definió el porcentaje de retención de acuerdo a la ecuación 1.

$$\%Ret = 100 * \frac{\text{Área matriz desactivada}}{\text{Área matriz fresca}} \quad (1)$$

1.2.2. Difracción de rayos X (DRX). La técnica de DRX fue utilizada para determinar la estructura cristalina de las matrices preparadas.

Como pretratamiento, las matrices se pulverizan en un mortero de ágata. Los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D500, equipado con lámpara de Cu y monocromador de grafito. Las condiciones de operación utilizadas fueron: 30 mA, 40 kV, tamaño de paso 0.05°, tiempo por paso 2 s con un rango de medición de 2-80° 2θ.

El caolín utilizado como material inerte en la síntesis de las matrices se analizó por DRX. Se analizaron dos muestras, caolín fresco y caolín calcinado. Se identificó como caolín fresco a la muestra de caolín sin pretratamiento. Al caolín fresco se le realizó el mismo tratamiento térmico utilizado en la síntesis de las matrices, 100 °C por 3 h y 550 °C por 6 h con calentamiento a 10 °C/min. La muestra se identificó como caolín calcinado.

1.2.3. Resonancia magnética nuclear (RMN) de ²⁷Al y ³¹P. La técnica espectroscópica de resonancia magnética nuclear (RMN) se utilizó para realizar la caracterización estructural de las matrices y analizar el efecto del tratamiento hidrotérmico sobre la estructura de la matriz y para identificar posibles interacciones entre esta última y el elemento dopante P.

La medición de los espectros de RMN de ²⁷Al y ³¹P se tomaron en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Bruker Avance III, de 9.4 T con 12 kHz de velocidad de *spinning*. Previamente a la toma de los espectros, las muestras fueron sometidas a un proceso de homogenización, en el cual fueron maceradas en un mortero de ágata, para luego ser introducidas en rotores de ZrO₂ de 4 mm. Todos los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente, por la técnica MAS. La técnica de Rotación del Angulo Mágico (MAS, por su sigla en inglés Magic Angle Spinning) consiste en rotar la muestra rápidamente en un ángulo de θ= 54.7° en relación al eje del campo magnético externo. La frecuencia de resonancia fue de 104.4 MHz para ²⁷Al y de 161.9 MHz para ³¹P. La integración de las áreas de los espectros de aluminio y fósforo se realizó utilizando el software TOPSPIN (propia del equipo Bruker) y el software MESTRE NOVA. (ver más información en el Anexo 4)

1.2.4. Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃). La técnica de desorción a temperatura programada usando NH₃ como molécula prueba fue utilizada en este trabajo para determinar el valor de la acidez total de las matrices. A partir de las curvas de TPD-NH₃ se puede analizar la distribución de la fortaleza de los sitios ácidos sobre la superficie de la matriz.

La escala de la fortaleza de los sitios ácidos se determina a partir de la temperatura de desorción, se asocia la alta temperatura de desorción con la fortaleza de los sitios ácidos fuertes y bajas temperaturas de desorción con sitios ácidos débiles [40]. Se definen tres tipos de sitios ácidos según su fortaleza.

- Débil: temperaturas de desorción en el rango de 25 a 200 °C.
- Intermedia: temperaturas de desorción en el rango de 200 a 400 °C.
- Fuerte: temperaturas de desorción superiores a 400 °C [40].

El área bajo la curva de la señal obtenida es proporcional al total de números de sitios ácidos en la matriz donde el NH₃ se adsorbió y corresponde al valor de acidez total [41]. La cantidad relativa de cada tipo de fortaleza de sitios ácidos se cuantificó por medio de la desconvolución de la señal obtenida en el TPD-NH₃.

La prueba de TPD-NH₃ inició con la etapa de pretratamiento donde 0.3-0.5 g de muestra se desgasificó incrementando la temperatura desde ambiente hasta 120 °C a 10 °C/min durante 1 h bajo flujo inerte de He a 50 cm³/min. A continuación, se incrementó la temperatura hasta 500°C a 10°C/min y se mantuvo a esta temperatura durante 1 h bajo flujo de He a 50 cm³/min. Se finalizó la etapa de pretratamiento disminuyendo la temperatura a 150 °C.

A continuación, se realizó la adsorción de NH₃ al saturar la muestra con una mezcla gaseosa de NH₃ con He (99.9% en volumen de NH₃) a 50 cm³/min durante 1 h a 150 °C, temperatura constante. Posteriormente, la muestra se expuso a un flujo de He a 50 cm³/min durante 1 h para eliminar el NH₃ que está adsorbido físicamente. El TPD-NH₃ se realizó incrementando la temperatura 10 °C/min desde 150 hasta 550 °C bajo una corriente de He a 50 cm³/min. Se mantuvo la temperatura y el flujo de He constante durante 1 h, finalmente la muestra se llevó a temperatura ambiente. La prueba se realizó en un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900 [42]. La integración de las áreas se realizó con el software Fityk 0.9.8 [43].

1.2.5. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de piridina. La espectroscopía de infrarrojo de adsorción - desorción de piridina permite determinar la concentración de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis en las matrices frescas y desactivadas preparadas en esta investigación [44].

Los espectros de infrarrojo de adsorción de piridina se tomaron en un espectrómetro Nicolet 460 Protégé usando 64 scans con una resolución de 4 cm^{-1} . Cada muestra fue prensada en forma pastilla y colocada en un portapastilla para realizar el pretratamiento. La muestra fue desgasificada a 400 °C por 3 h bajo alto vacío con calentamiento a 6 °C/min . La adsorción de la piridina se realizó a 20 °C con 1.3 mbar. La muestra luego se desgasificó a 150 °C por 1 h para remover la piridina fisisorbida y se toma el primer espectro.

La desorción de la piridina se realizó a 150, 250, 350 y 450 °C . El calentamiento se realizó a 10 °C/min . Todos los espectros se tomaron a temperatura ambiente. Se utilizó el software OMNIC (propio del espectrómetro) para el procesamiento de datos. Para la cuantificación de los sitios ácidos se utiliza la ecuación 2, función de la ley de Lambert-Beer [45]:

$$C_s = \frac{A_I * S}{\epsilon_I * W} \quad (2)$$

Donde C_s ($\mu\text{mol/g}$) es el valor de la concentración de sitios ácidos, A_I (cm^{-2}) es el área bajo la curva de la banda de IR, ϵ_I ($\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$) es el coeficiente de extinción molar dado por Emeis [46], S (cm^2) es la superficie de la pastilla y W (mg) es el peso de la pastilla de material.

Para el cálculo de la concentración de los sitios ácidos de Brønsted y de Lewis se utilizaron los coeficientes de extinción molar de 1.67 y $2.22\text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ respectivamente [46]. El A_I utilizada corresponde al área bajo la curva de las bandas 1540 (Brønsted) y 1450cm^{-1} (Lewis) [5, 26, 45, 47-52] de la curva de desorción de la piridina.

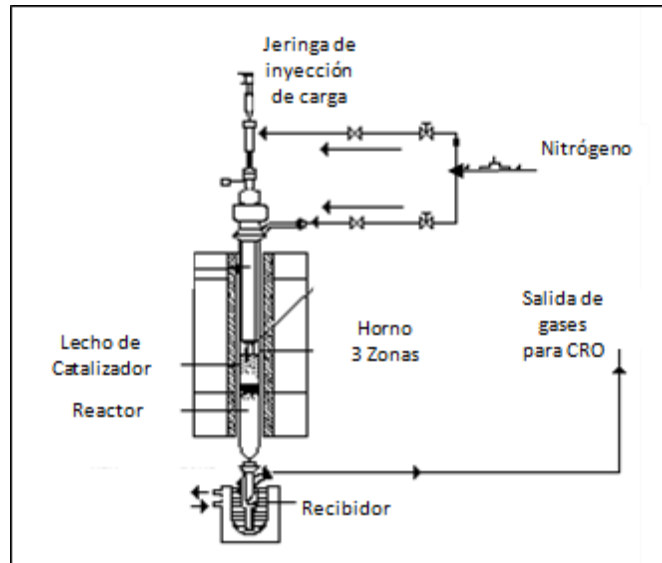
1.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA

Las matrices frescas y desactivadas preparadas en esta investigación se evaluaron en la unidad de microactividad MAT (ASTM D5154-03) (Figura 8) con el craqueo catalítico de tres cargas reales colombianas.

La prueba MAT se realizó a las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura: 540 °C.
- Tiempo de inyección de la carga al reactor: 75 s.
- Relación catalizador/carga: de 5 g/g. Utilizando 5 g de catalizador.

Figura 8. Unidad de de microactividad MAT



El efluente líquido obtenido en la reacción se analizó por destilación simulada (ASTM D7213); el efluente gaseoso de la reacción se evaluó por cromatografía gaseosa (UOP 539) y la cantidad de coque producido durante la reacción y depositado sobre la matriz se evaluó por análisis de carbón (LECO). Los productos obtenidos se definieron como:

- Gas seco: H₂, C₁, C₂, C₂₌ y H₂S.
- Gas licuado de petróleo o GLP: C₃ y C₄ olefinas y parafinas.
- Gasolina: C₅ olefinas y parafinas, así como los hidrocarburos con punto de ebullición menor a 221 °C.
- Aceite liviano de ciclo o ALC: hidrocarburos con punto de ebullición entre 221-343 °C.
- Aceite pesado de ciclo o APC: hidrocarburos con punto de ebullición entre 343-426 °C.
- Coque: carbón depositado sobre la matriz.
- Slurry: hidrocarburos con punto de ebullición mayor a 426 °C. Para el análisis el slurry se dividió en dos fracciones: slurry 1: hidrocarburos con punto de ebullición

entre 426-537 °C e slurry 2 hidrocarburos con punto de ebullición mayor a 537 °C.

La selectividad o el porcentaje de un producto definido que resulta del craqueo de la carga fue obtenido por un balance de masa y se expresó en porcentaje en peso. La incertidumbre de los resultados es de ± 3.2 (Las pruebas de microactividad MAT, así como las pruebas de repetibilidad y reproducibilidad se realizaron en el laboratorio de catálisis del Instituto Colombiano de Petróleo). La conversión total indica la carga que se ha convertido en productos.

En este estudio se profundiza en el análisis de la conversión de la carga con punto de ebullición superior al punto de ebullición final del diésel. Se analiza la conversión de tres diferentes fracciones: 343 °C⁺, 426 °C⁺ y 537 °C⁺. Se define la conversión como la relación de la fracción convertida y la fracción presente en la carga. La conversión a una temperatura T dada se calcula mediante la ecuación 3 (para T: 343 °C⁺, 426 °C⁺ y 537 °C⁺).

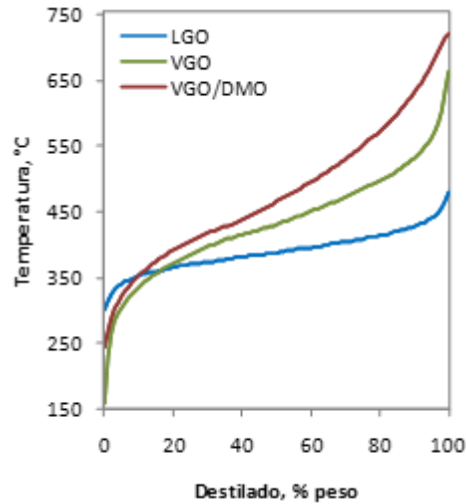
$$Conv (T) = \frac{\text{Fracción (T) de la Carga} - \text{Fracción (T) producto de reacción}}{\text{Fracción (T) de la Carga}} \quad (3)$$

Las cargas utilizadas son un gasóleo liviano, un gasóleo de vacío y una carga mezcla de gasóleo de vacío con fondo de vacío desasfaltado. El gasóleo liviano se identificó en este trabajo como *Light Gas Oil* (LGO). El gasóleo de vacío se identificó como *Vacuum Gas Oil* (VGO). En la carga mezcla se utilizó aceite desmetalizado identificado como *demetallized oil* (DMO). La carga mezcla se identificó como VGO/DMO y se preparó en una proporción 70/30% peso de VGO/DMO. La caracterización y la curva de destilación ASTM D-1160 de las cargas se presentan en la Tabla 5 y en la Figura 9 respectivamente.

Tabla 5. Caracterización y curva de destilación de las cargas utilizadas gasóleo liviano (LGO), gasóleo de vacío (VGO) y una carga mezcla de gasóleo de vacío con fondo de vacío desasfaltado (VGO/DMO)

Carga	LGO	VGO	VGO/DMO
Densidad ^{15°C} , g/ml	0.87	0.93	0.94
Gravedad API (GR API)	31.1	20.2	18.5
Níquel, ppm	<0.005	1.86	6.68
Vanadio, ppm	0.01	6.97	10.38
Total aromáticos (%peso)	9	14	14
Destilación simulada, %p,	°C		
PIE	302	158	245
30%	373	396.4	417
50%	387.7	430.5	465.7
70%	404.4	471.8	529.4
PFE	479	663	720

Figura 9. Curva de destilación de las cargas utilizadas gasóleo liviano (LGO), gasóleo de vacío (VGO) y una carga mezcla de gasóleo de vacío con fondo de vacío desasfaltado (VGO/DMO)



2. EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL CONTENIDO DE ALUMINIO EN MATRICES ACTIVAS DE CATALIZADORES DE FCC SOBRE SU COMPORTAMIENTO CATALÍTICO

En este capítulo se estudia el efecto del incremento de la concentración del aluminio en la matriz sobre sus propiedades texturales, estructurales, ácidas y catalíticas. Las propiedades texturales se estudiaron a partir de isotermas de adsorción y desorción de N₂, las propiedades estructurales por difracción de RX y RMN de ²⁷Al; las propiedades ácidas a partir de TPD-NH₃ y por adsorción - desorción de piridina seguida de espectroscopía FT-IR. La evaluación catalítica se realizó en una unidad de microactividad MAT empleando tres gasóleos diferentes.

2.1. PROPIEDADES TEXTURALES

2.1.1. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno. Como se describió en el capítulo 1, se prepararon matrices de catalizador de FCC buscando obtener diferentes relaciones Al₂O₃/ SiO₂. Para esto se incrementó la concentración de Al en la preparación y se obtuvieron las matrices MA0, MA30, MA50, MA80 y MA100. Tanto las matrices frescas como las desactivadas se caracterizaron a partir de isotermas de adsorción – desorción de N₂ a 77 K y las curvas se presentan en la Figura 10.

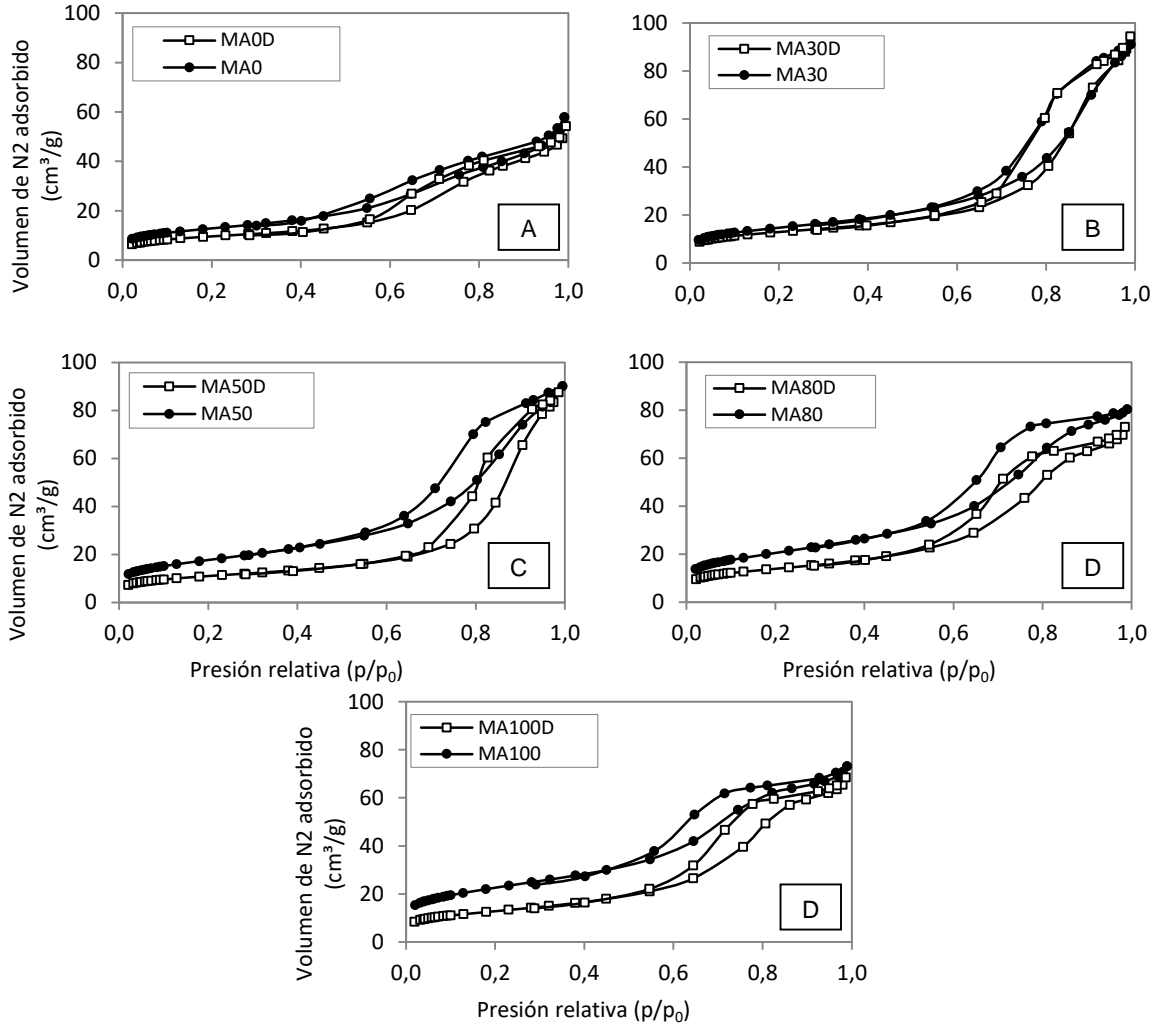
En la Figura 10 se observa para todas las matrices, el aumento gradual en la cantidad de N₂ adsorbido en función de la presión relativa de equilibrio p/p₀. La desorción del N₂ en todas las matrices no es reversible por lo que se presenta un ciclo de histéresis con respecto a la curva de adsorción. El comportamiento de las matrices describe isotermas Tipo IV [36] que corresponde a materiales mesoporosos.

A partir del ciclo de histéresis es posible sugerir la forma de los poros presentes en las matrices. Todas las matrices presentan zona de saturación que permite clasificar el ciclo de histéresis como Tipo H2 (Figura 10) que corresponde a materiales mesoporosos con redes de poros intercomunicados de diferente forma y tamaño [5, 36, 51, 53]. Después del tratamiento hidrotérmico las matrices presentan el mismo tipo de isoterma y de histéresis observado en las matrices frescas.

Se destaca la presencia de una muy pequeña zona de saturación en la matriz MA0 (Figura 10A) comparado con las demás matrices. La zona horizontal es tan pequeña

que la curva se aproxima a un ciclo de histéresis Tipo H3, presente en materiales mesoporosos con agregados de partículas en forma de láminas paralelas.

Figura 10. Isotermas de adsorción - desorción de N₂ de matrices frescas y desactivadas con diferente relación Al₂O₃/ SiO₂



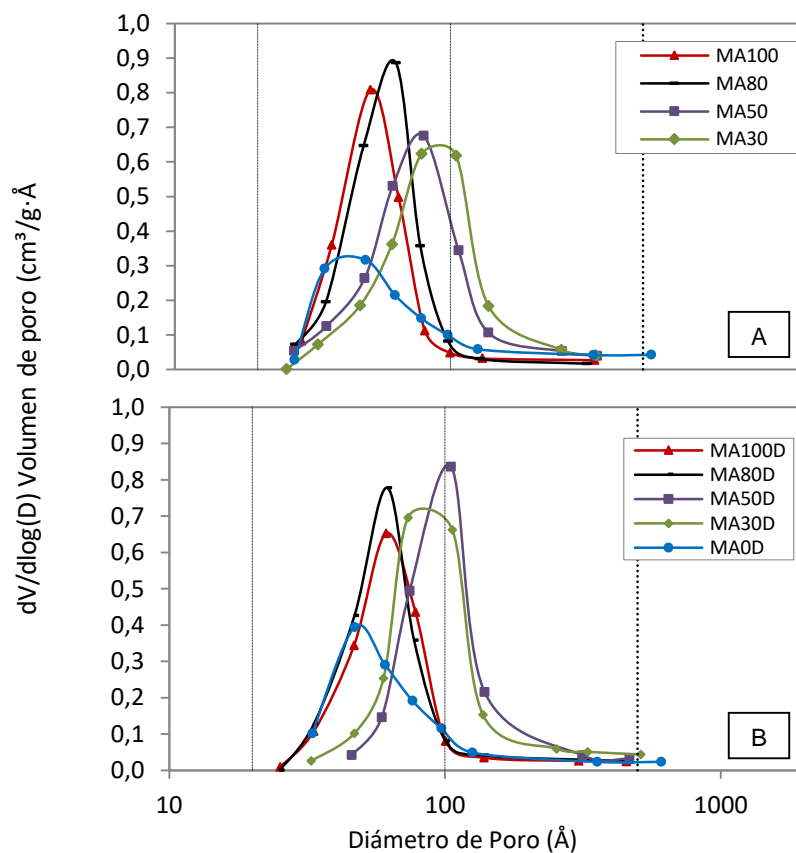
Por el contrario, las matrices MA80 y MA100 presentan una amplia zona de saturación y el ciclo de histéresis se hace un poco más angosto lo que sugiere la presencia de redes de poros intercomunicados con distribuciones de poro más uniforme comparado con lo observado con la matriz MA30 y MA50.

Esto nos permite señalar que, aunque todas las matrices preparadas son materiales mesoporosos con redes de poros intercomunicados de diferente forma y tamaño, la concentración de Al en la matriz modifica la distribución de los poros. A medida que

se incrementa la concentración de Al en la matriz la distribución de los poros se hace más uniforme.

La distribución de tamaño de poro se estimó a partir de la curva de desorción aplicando el modelo BJH (Barrett–Joyner–Halenda). En Figura 11 se presenta el volumen de poro diferencial en función del diámetro de poro de las matrices frescas. Se observa que para todas las matrices la distribución de tamaño de poros se encuentra dentro del rango de diámetro de poro entre 20 y 500 Å (zona de mesoporosidad señalada por las líneas verticales punteadas en la Figura 11) [36].

Figura 11. Distribución tamaño de poro de las matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 0/100, 30/70 y 100/0 A) frescas y B) desactivadas



Para las matrices frescas, en la Figura 11A, se observa que medida que se incrementa el contenido de Al la distribución de poro se hace más uniforme. Se observa que para cada matriz el máximo de la curva de distribución se presenta a diferente valor de diámetro de poro. A excepción de la matriz MA0, a medida que se incrementa el contenido de Al, el diámetro de poro máximo en la matriz es inferior.

Después del tratamiento hidrotérmico (Figura 11B) se observa que para todas las matrices la curva de distribución se desplaza ligeramente hacia la región de mayor tamaño de poro. Sin embargo, se destaca que a diferencia de las matrices frescas el diámetro de poro máximo en la matriz no disminuye con el contenido de Al; se observa que la matriz MA50D presenta el mayor valor.

Con este resultado se puede concluir que el proceso de desactivación hidrotérmica modifica la distribución de tamaño de poro en las matrices y esta distribución varía con el contenido de Al pero no sigue una tendencia.

Como se describió en la sección 1.2.1 el área superficial, área de microporo, volumen de poro y diámetro promedio de poro se determinaron a partir de las isotermas de adsorción – desorción de N₂ a 77 K. Los resultados obtenidos de la caracterización de las matrices frescas y desactivadas se incluyen en la Tabla 6. El valor del parámetro C de la ecuación BET se presenta en el Anexo 3.

Tabla 6. Propiedades texturales de matrices frescas y desactivadas

Matriz	A _{BET} ^a	A _{Micro} ^b	A _{Meso} ^c	V _{Tot} ^d	V _{Micro} ^e	D _{poro} ^f
MA0	92	10	81	0.18	0.004	78
MA30	105	12	92	0.28	0.005	108
MA50	125	11	114	0.28	0.005	89
MA80	145	11	134	0.25	0.005	68
MA100	160	21	139	0.23	0.009	57
MA0D	69	14	56	0.17	0.005	97
MA30D	93	21	72	0.29	0.008	126
MA50D	79	16	63	0.27	0.007	137
MA80D	100	19	82	0.23	0.008	90
MA100D	92	10	82	0.21	0.004	92

^a Área superficial BET en (m²/g); ^b Área Microporo en (m²/g); ^c Área Mesoporo en (m²/g); ^d Volumen de total de poro en (cm³/g); ^e Volumen de microporo en (cm³/g); ^f Diámetro promedio de poro en (Å).

En la parte superior de la Tabla 6 se presenta la caracterización de las matrices frescas. Se destaca la presencia de microporosidad en la síntesis de las matrices observándose un máximo en la matriz MA100. Se observa que a medida que se incrementa el contenido de Al en la matriz, el valor de área superficial BET y área de mesoporo se incrementan. El volumen total de poro se incrementa a medida que se aumenta el contenido de Al hasta un valor máximo de 0.28 cm³/g, reportado para

la matriz MA30 y MA50. Para contenidos de Al superiores, el valor del volumen total de la matriz disminuye.

El diámetro promedio de poro es mayor a medida que se incrementa la concentración de Al en la matriz hasta un máximo de 108 Å para la matriz MA30. Para concentraciones de Al superiores a la utilizada en la preparación de la matriz MA30, se observa una disminución del diámetro promedio de poro.

Aunque no es posible comparar los resultados de caracterización de las matrices frescas preparadas en esta investigación directamente con aluminosilicatos de otros trabajos de investigación [5, 23, 54-57] (debido a la presencia de caolín en las muestras y por las diferentes formas de preparación), puede sugerirse que durante la preparación la interacción de los precursores de Al y Si favoreció la formación de diferentes especies de Al que se ve reflejado en los cambios de las propiedades texturales de la matriz.

En la parte inferior de la Tabla 6 se presenta la caracterización textural de las matrices desactivadas. Con respecto al área de mesoporo se observa, que a excepción de la matriz MA100D, la microporosidad se incrementa luego del tratamiento con vapor de agua, con un máximo en el sólido MA30D. Se observa también que al igual de las matrices frescas el área mesoporosa se incrementa en función del contenido de Al.

Por otra parte, a medida que se incrementa la concentración de Al en la matriz, el diámetro promedio de poro de los sólidos desactivados se incrementa hasta un máximo de 137 Å para la matriz MA50D. El volumen total de poro se incrementa a medida que el contenido de Al se incrementa hasta un valor máximo de 0.29 cm³/g en la matriz MA30D. Para contenidos de Al superiores, el valor del volumen total de poro disminuye.

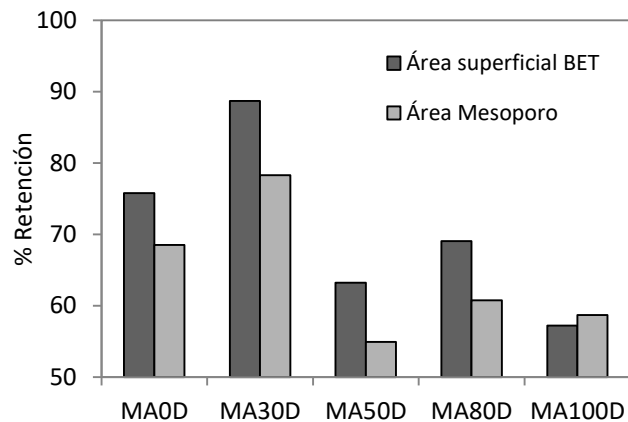
Las propiedades texturales de matrices frescas y desactivadas permiten observar como el proceso de desactivación hidrotérmica genera en todas las matrices un incremento en el valor de diámetro promedio de poro y una pérdida en los valores de área superficial BET y área de mesoporo.

De los resultados reportados en la Tabla 6 se destaca que las matrices desactivadas no presentan una tendencia asociada al contenido de Al en la matriz, sin embargo, se puede observar que las matrices MA30D, MA50D, MA80D presentan mayor valor de área superficial, área de microporo, volumen de microporo y volumen total de

poro que las matrices MA0D y MA100D. La diferencia principal entre los dos grupos de matrices anteriormente citados es la presencia de los precursores de Al y Si en la preparación de las matrices MA30D, MA50D, MA80D y de un solo precursor de Si o de Al en la síntesis de MA0D y MA100D respectivamente. Este resultado podría sugerir que la interacción entre los dos precursores en la síntesis favorece la estabilidad de la matriz después de los tratamientos térmicos e hidrotérmicos.

Este comportamiento se puede observar de forma más clara al analizar los resultados de porcentaje de retención de área superficial BET y área de mesoporo en la Figura 12. Como se describió en la sección 1.2.1 en el capítulo 1, un valor alto en el porcentaje de retención, puede entenderse como una mejora en la estabilidad hidrotérmica.

Figura 12. Porcentaje de retención de área superficial (BET) y área de mesoporo



En la Figura 12 se observa que el valor de retención de área superficial (BET) y área de mesoporo es superior al 50% para todas las matrices analizadas. La matriz con mayor porcentaje de retención tanto de área superficial BET como área de mesoporo es MA30D. La matriz con menor porcentaje de retención de área superficial (BET) es MA100D y la matriz con menor porcentaje de retención de área de mesoporo es MA50D.

A partir de los resultados de retención de área es claro que la retención de área en la matriz no es función de su contenido de Al, sin embargo, es posible sugerir que la metodología de preparación de matrices utilizada permitió la formación de diferentes especies de Al que al ser expuestas al proceso de desactivación hidrotérmica retienen el área de la matriz, con valores superiores al 50%.

A partir del análisis de las propiedades texturales se concluye que:

- El cambio en las propiedades texturales de la matriz se presenta al modificar el contenido de Al en la preparación y al exponer la matriz fresca a un tratamiento hidrotérmico. Se encontró que al aumentar el contenido de Al se incrementa el área superficial (BET) y de mesoporo de las matrices frescas, mientras que los mayores valores de diámetro de poro se presentan para las matrices con menor concentración de Al.
- Después del tratamiento hidrotérmico se presenta el incremento en el diámetro promedio y la pérdida en el valor del área superficial (BET) y de mesoporo comparado con el valor de área de las matrices frescas. Sin embargo, el porcentaje de retención de área superficial (BET) y de mesoporo se mantiene superior al 50%. La matriz con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 presenta la mayor estabilidad hidrotérmica.

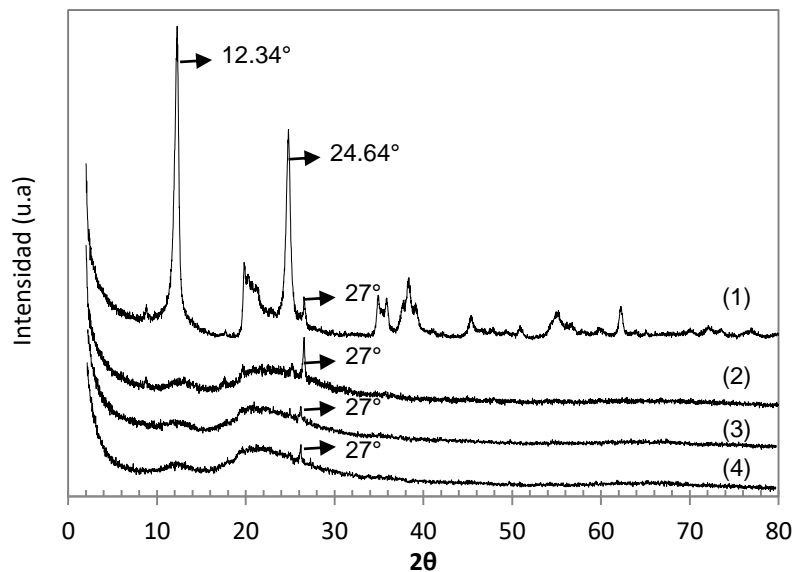
2.2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

2.2.1. Difracción de Rayos X. Teniendo en cuenta que las matrices se sintetizaron con un 60% peso de material inerte, es necesario estudiar su estructura cristalina antes y después del proceso de desactivación. Para este análisis se estudió material inerte, caolín, fresco y calcinado, el mismo que se usó en la síntesis de las matrices. Junto a este análisis se analizaron las fases cristalinas de los espectros de la matriz MA30 con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70, fresca y desactivada, compuesta por 40% de matriz y 60% peso de material inerte. En la Figura 13 se presentan los difractogramas de las matrices MA30 y MA30D junto al caolín fresco y calcinado.

En el difractograma (1), que corresponde a la muestra de caolín fresco se observan picos en 12.34° y 24.64° 2θ . Este difractograma es equivalente al difractograma típico de un caolín en el que se presentan las fases cristalinas asociadas a la caolinita, cuyos picos característicos se ubican en 12.34° y 24.64° 2θ [32, 58].

En el difractograma (2), que corresponde a la muestra caolín calcinado, se observa la desaparición de los picos en 12.34° y 24.64° 2θ , así como la presencia dos picos anchos (jorobas) en el rango de $2\theta = 10-13^\circ$ y $2\theta = 13-33^\circ$ con un máximo en $2\theta \sim 22^\circ$. La joroba en el rango de $2\theta = 10-13^\circ$ y $2\theta = 13-33^\circ$ se asocia a un aluminosilicato amorfo [58, 59].

Figura 13. DRX de caolín (1) fresco y (2) calcinado, matriz con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 (3) fresca y (4) desactivada



En los difractogramas (3) y (4), que corresponden a las muestras MA30 y MA30D respectivamente, se presentan dos picos anchos en $2\theta = 10-13^\circ$ y en $2\theta = 13-33^\circ$, similares a los obtenidos para el caolín calcinado en (2). El pico en $2\theta = 27^\circ$ presente en todos los difractogramas corresponde al cuarzo. El cuarzo se encuentra en pequeñas cantidades y se presenta en los difractogramas típicos de los aluminosilicatos [53]. Los difractogramas (3) y (4) corresponden a aluminosilicatos amorfos.

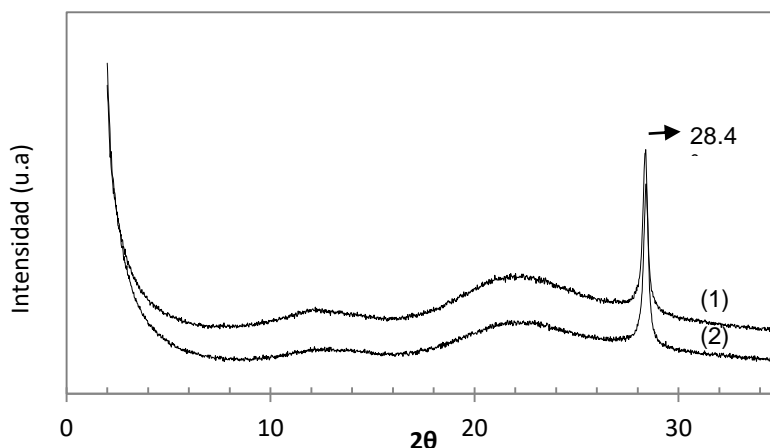
Durante la síntesis de los aluminosilicatos y la desactivación hidrotérmica es posible la formación de diferentes fases de alúmina que pueden ser o no identificadas por la técnica de DRX. En el caso de la bohemita, su observación no es posible dado que los picos característicos se encuentran en la misma región de los sólidos preparados. Por otro parte, algunas fases como la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan picos característicos en $2\theta = 37, 45$ y 67° y $2\theta = 14, \text{ y } 44^\circ$ [60] respectivamente, que sí pueden ser identificados por DRX como lo reportan algunos autores en su investigación [54]. En las muestras analizadas y presentadas en el Figura 13 no se observa la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para estudiar la estructura cristalina de los aluminosilicatos sin el efecto del material inerte se prepararon dos muestras con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en peso: 30/70 y 50/50 con cantidades equivalentes de los precursores de Al_2O_3 y SiO_2 presentes en las matrices MA30 y MA50. Las dos muestras se analizaron de igual manera que las

muestras con caolín, sólo se adicionó silicio como estándar interno. El pico característico del estándar interno se ubica en $2\theta = 28.4^\circ$.

En la Figura 14 se presentan los difractogramas de las matrices sin caolín con relación en peso 30/70 y 50/50 en el difractograma (1) y (2) respectivamente.

Figura 14. DRX de matrices sin caolín con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, %peso (1) 30/70, (2) 50/50



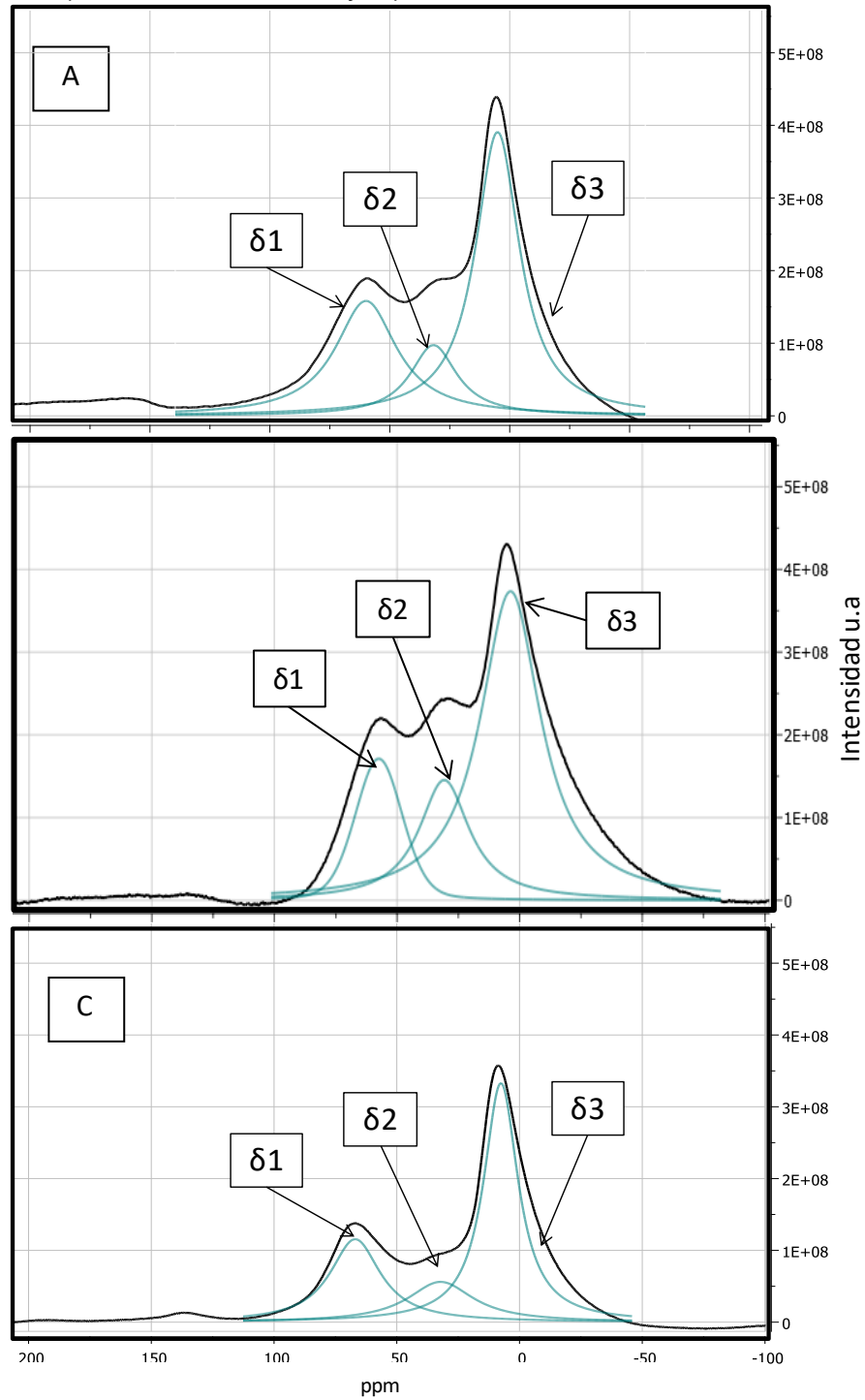
En las dos muestras se presentan dos picos anchos en los rangos $2\theta = 10-13^\circ$ y $2\theta = 13-33^\circ$ con un máximo en $2\theta \sim 22^\circ$ que están asociados a aluminosilicatos amorfos. Se observa mayor intensidad en el pico $2\theta = 13-33^\circ$ para la muestra con menor contenido de aluminio 30/70 y esta intensidad disminuye cuando que el contenido de Al se incrementa.

A partir de los resultados de DRX se puede confirmar que todas las matrices preparadas con los mismos precursores y siguiendo la misma metodología de preparación son aluminosilicatos amorfos y sin presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.2.2. Resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{27}Al . Con el objetivo de conocer el tipo de coordinación y la cantidad relativa de las especies de Al presentes en la estructura de las matrices sintetizadas en este trabajo se realizó el ^{27}Al MAS RMN.

En la Figura 15 se presenta el espectro RMN del ^{27}Al MAS RMN de las matrices MA30, MA30D y MA100D.

Figura 15. Espectros ^{27}Al MAS RMN de las matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ A) 30/70 fresca, B) 30/70 desactivada y C) 100/0 desactivada



En el espectro de ^{27}Al MAS RMN de la matriz MA30 se observa un pico asimétrico en el que se pueden identificar diferentes zonas. Se realizó la desconvolución del espectro empleando tres picos que corresponderían a las tres señales reportadas en la literatura para este tipo de sólidos; en cada pico se identificó un máximo que corresponde a un valor de resonancia δ en el eje x.

A partir del análisis de los espectros de ^{27}Al MAS RMN y los trabajos de aluminosilicatos en la literatura, se asignó cada zona en los espectros de RMN a especies de Al con diferente tipo de coordinación. La asignación del tipo de coordinación de las especies de Al en los aluminosilicatos aún se encuentra en debate. En la literatura [28, 55, 56, 61], se encuentran asignaciones para las especies de Al presentes tanto en zeolitas como en aluminosilicatos amorfos. En este trabajo se tuvieron en cuenta los modelos estructurales más importantes de Al presentes en aluminosilicatos amorfos [61]. Es importante señalar que todas las matrices tienen el mismo contenido de caolín por lo que los cambios en la señal de RMN se asocian a los cambios en el contenido de Al en la matriz.

La zona 1 se ubica en los mayores valores de resonancia y se identifica en el espectro como $\delta 1$. En esta zona se reportan las especies de Al con estado de coordinación tetraédrico, Al^{IV} , con resonancia en $\delta 1 \approx 65\text{-}54$ ppm. Esta especie de Al puede estar insertado en la estructura (Al que substituye al Si^{4+} en la sílice) o presente en alúminas de transición [61].

La zona 2 es la zona intermedia y se identifica en el espectro como $\delta 2$. Esta zona corresponde a las especies de Al en estado de coordinación pentaédrico, Al^{V} , con $\delta 2 \approx 30\text{-}13$ ppm. Esta especie de Al puede estar presente en las interfaces entre alúmina y el aluminosilicato y en la fase de aluminosilicatos amorfos.

La zona 3 se ubica en los menores valores de resonancia y se identifica en el espectro como $\delta 3$. Esta zona corresponde a las especies de Al en estado de coordinación octaédrico, Al^{VI} , con $\delta \approx 0$ ppm. Esta especie de Al puede estar presente en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la calcinación, en la fase de óxido de aluminio amorfo (boehmita) o en cationes de Al (como los iones de hidroxialuminio: $(\text{AlOH})^{2+}$, $(\text{Al}(\text{OH})_2)^+$) para compensar carga [55, 56, 61].

En la Tabla 7 se presenta el valor de resonancia δ máximo en el eje x de cada pico junto al porcentaje de área bajo la curva determinados a partir de la desconvolución de los espectros RMN MAS de ^{27}Al MAS RMN de las matrices MA30, MA30D y MA100D. El porcentaje de área bajo la curva en la Tabla 7 representa la concentración relativa de cada especie de Al.

Tabla 7. ^{27}Al MAS RMN matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 fresca y desactivada y 100/0 desactivada

Matriz	$\delta 1$		$\delta 2$		$\delta 3$	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%
MA30	60	31	32	14	5	55
MA30D	57	18	31	20	4	62
MA100D	65	28	36	9	7	63

A partir del análisis de los espectros en la Figura 15 y de los valores reportados en la Tabla 7 se puede concluir que en las tres matrices analizadas se presentan especies de Al tetra, penta y octaédricas.

Al comparar los espectros de la matriz MA30 y MA30D en la Figura 15 se observan dos aspectos importantes. El primero es el cambio en la intensidad de las señales y el segundo es el desplazamiento de las señales en el espectro hacia valores de menor resonancia.

El cambio en la intensidad de las señales está asociado al cambio en la concentración relativa de las especies de Al. En la matriz MA30 el 31% de las especies de Al se encuentran en coordinación tetraedrales ubicados en la estructura del aluminosilicato. Alrededor del 50% de las especies del Al se ubican fuera de la estructura en coordinación octaedral y la concentración de especies de Al restantes se presentan en coordinación pentaedral.

Después del tratamiento hidrotérmico, en la matriz MA30D la concentración de especies de Al de coordinación tetraedral disminuye del 31 al 18%. La concentración de especies de Al de coordinación octaedral se incrementa al 62% y las especies de Al en coordinación pentaedral se incrementa al 20%. Es decir, se favorece la presencia de especies de Al en la superficie del aluminosilicato que podrían actuar como cationes para compensar la carga, así como de especies de Al presentes en óxido de Al amorfo que se pudo formar durante la preparación.

Al incrementar el contenido de Al en la matriz desactivada, MA30D y MA100D, se destaca un incremento en las especies de Al de coordinación tetraedral y la disminución en la concentración de especies de Al en coordinación pentaedral. Los pequeños desplazamientos hacia valores menores de resonancia en el espectro están asociados a cambios en el entorno químico local de los iones. Es así como se puede sugerir que los cambios observados en los desplazamientos y las concentraciones de las especies de Al podrían ser la causa de las modificaciones

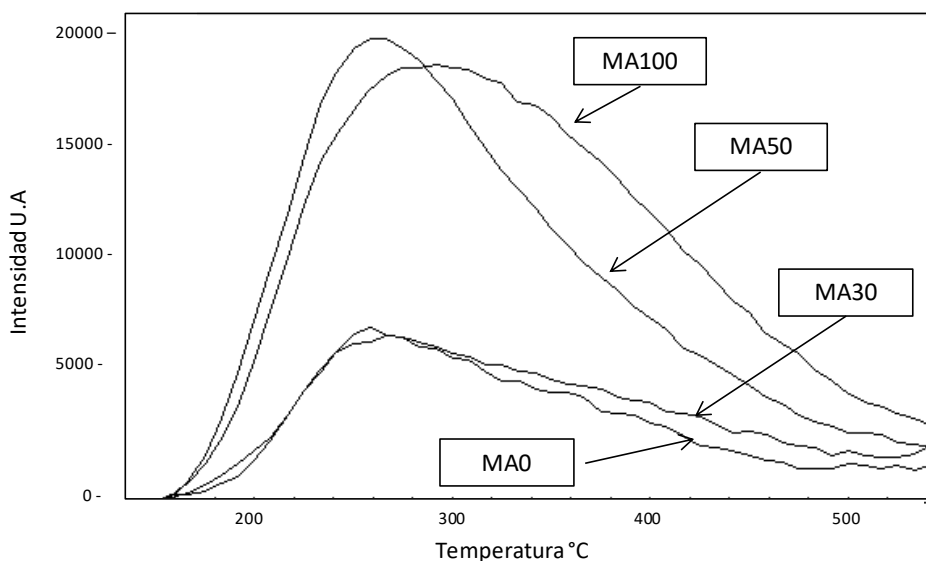
observadas en las propiedades texturales de los aluminosilicatos, por ejemplo, en la distribución de tamaño de poro.

A partir de los resultados de RMN se concluye que la concentración de Al en la matriz y el tratamiento hidrotérmico modifican la estructura de la matriz al cambiar la concentración relativa de las especies de Al. Tanto el incremento en el contenido de Al en la matriz como el tratamiento hidrotérmico favorecen la presencia de especies de Al de coordinación octaédrica presentes en la superficie del aluminosilicato que podrían actuar como cationes para compensar la carga y como óxido de aluminio amorfo que se pudo formar durante la preparación.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ

2.3.1. Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃). Se analizaron las matrices MA0, MA30, MA50 y MA100 frescas y desactivadas, por la técnica de desorción a temperatura programada usando NH₃ como molécula prueba. En la Figura 16 se presentan los termogramas TPD-NH₃ de las matrices estudiadas.

Figura 16. Termograma de TPD-NH₃ de las matrices con relación Al₂O₃/ SiO₂ 0/100, 30/70 50/50 y 100/0 frescas



En todos los termogramas se observa un pico ancho asimétrico con un máximo alrededor de 250 °C. El valor de acidez total se calculó a partir el área bajo la curva del termograma y los valores se presentan en la Tabla 5.

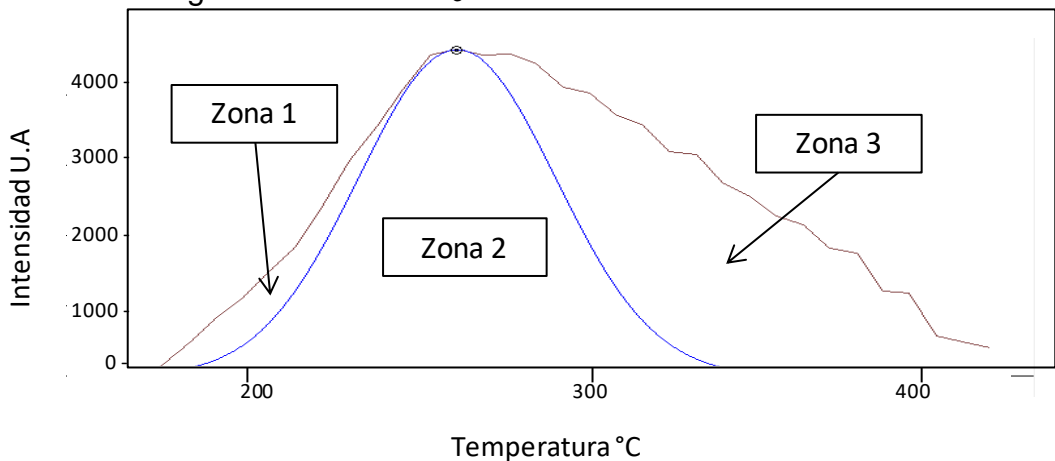
Tabla 8. Acidez total a partir de TPD-NH₃ de las matrices con relación Al₂O₃/ SiO₂ 0/100, 30/70 50/50 y 100/0 frescas y desactivadas

Matriz	Acidez total, $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$
MA0	87
MA30	102
MA50	234
MA100	283
MA0D	24
MA30D	39
MA50D	78
MA100D	111

En la Tabla 8 se observa que a medida que el contenido de Al aumenta en las matrices frescas y desactivadas, el valor de acidez total aumenta. Después del tratamiento hidrotérmico, el valor de la acidez total de todas las matrices disminuyó fuertemente. Las matrices pierden acidez total en porcentajes superiores al 60%, con un máximo valor de 72% de pérdida para la matriz MA0D.

La Figura 17 es el termograma de TPD-NH₃ de la matriz MA30; por su forma asimétrica, al trazar una banda simétrica centrada en un máximo alrededor de 250 °C, se pueden identificar 3 zonas. La zona 1 antes de la banda simétrica, la zona 2 que corresponde al área bajo la curva de la banda simétrica y la zona 3 después de la banda simétrica.

Figura 17. Termograma de TPD-NH₃



Como se describió en la sección 1.2.4 en el capítulo 1, a cada zona se le asignó un tipo de fortaleza, de la siguiente forma:

- Zona 1: Acidez débil, temperaturas de desorción en el rango de 25 a 200 °C.
- Zona 2: Acidez intermedia, temperaturas de desorción en el rango de 200 a 400 °C.
- Zona 3: Acidez fuerte, temperaturas de desorción superiores a 400 °C.

Los valores de la distribución relativa de la fortaleza de los sitios ácidos en las matrices frescas y desactivadas se presentan en la Tabla 9. Se observa que en las matrices frescas y desactivadas se presentan sitios ácidos de fortaleza débil, intermedia y fuerte. Para todas las matrices, la fortaleza es principalmente intermedia, con valores superiores al 65%. La matriz MA30 presenta la mayor concentración de sitios ácidos fuertes y la menor concentración de sitios ácidos débiles.

En la Tabla 9 se destaca la pérdida de los sitios ácidos fuertes en las matrices con bajo contenido de Al (MA0D y MA30D). En las matrices con alto contenido de Al (MA50D y MA100D) después del tratamiento hidrotérmico se disminuye la concentración de sitios ácidos fuertes y se incrementa la concentración de sitios ácidos débiles y de fortaleza intermedia.

Tabla 9. Distribución relativa de la fortaleza de los sitios ácidos en las matrices con relación Al₂O₃/ SiO₂ 0/100, 30/70 50/50 y 100/0 frescas y desactivadas

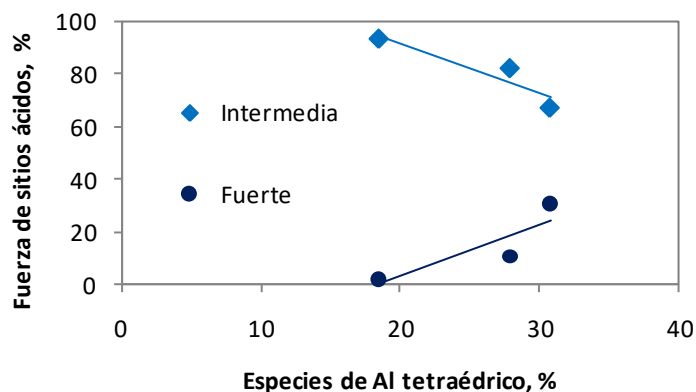
Matriz	Débil <200°C	Intermedia 200-400°C	Fuerte >400°C
MA0 (%)	4	74	22
MA30 (%)	2	67	31
MA50 (%)	4	78	18
MA100 (%)	3	73	24
MA0D (%)	3	97	0
MA30D (%)	5	93	2
MA50D (%)	7	81	12
MA100D (%)	7	82	11

Como se describió previamente en la sección 2.2.2 (Tabla 7) con análisis por RMN MAS del ²⁷Al, tanto el incremento en el contenido de Al como el tratamiento hidrotérmico modifica la concentración relativa de las especies de Al.

En la Figura 18 se relacionan las especies de Al tetraédricas con la fortaleza de sitios ácidos de las matrices con relación Al₂O₃/ SiO₂ 30/70 fresca y desactivada y 100/0 desactivada. Se observa que a medida que se incrementa la concentración

de especies de Al tetraédricas, la concentración de sitios ácidos de fortaleza intermedia disminuye y la concentración de sitios ácidos fuertes se incrementa.

Figura 18. Fortaleza de sitios ácidos en función de las especies de aluminio tetraédrico



A partir de la Figura 18 se concluye que el cambio en la fortaleza de sitios ácidos está relacionado con el cambio en la estructura de la matriz al modificar el contenido de Al y después del tratamiento con vapor de agua.

A partir de los resultados de TPD-NH₃ se puede concluir que el valor de la acidez total es función del contenido de Al en la matriz. Después del tratamiento hidrotérmico el valor de la acidez total de la matriz disminuye, comparado con el valor de la matriz fresca y se modifica la distribución de la fortaleza de los sitios ácidos. Este cambio en la distribución de fortaleza de los sitios ácidos está relacionado con una variación en el entorno químico local de los iones de Al al modificarse la concentración y el tipo de especie de Al presente en cada matriz, como se describió en el análisis por RMN MAS del ²⁷Al.

2.3.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) de piridina

2.3.2.1. Estudio de la acidez en la región 1650 y 1400 cm⁻¹ del espectro FT-IR. Con el objetivo de determinar el tipo o naturaleza de sitios ácidos presentes en las matrices se realizó la adsorción y desorción de piridina seguida por espectroscopía de FT-IR.

Como se describió previamente en la sección 1.2.5 del capítulo 1, la adsorción de la piridina se realizó a 20 °C con 1.3 mbar, mientras que la desorción se realizó a diferentes temperaturas después de un proceso de desgasificación. Debido al tipo de fortaleza de los sitios ácidos determinado a partir de la prueba de TPD- NH₃ y la composición de las matrices sintetizadas, se analizó la concentración de sitios ácidos a partir del área bajo la curva de desorción de piridina a 150 °C [55].

Las señales obtenidas en los espectros FT-IR de desorción representan la interacción de la piridina con los sitios ácidos de la muestra analizada. En los espectros FT-IR se pueden distinguir tres tipos de interacción:

- 1) Transferencia de protón en los sitios ácidos superficiales de Brønsted – adsorción del ion piridinium.
- 2) Transferencia de electrones en los sitios ácidos superficiales de Lewis – piridina molecularmente coordinada.
- 3) Unión del hidrógeno a los grupos hidroxilos superficiales [52].

En la Figura 19 se presentan los espectros FT-IR en el rango entre 1650 y 1400 cm⁻¹ de las pruebas de desorción de piridina a 150 ° C de las matrices MA0, MA30 y MA100 frescas y desactivadas.

En los espectros de la Figura 19 se observan cuatro señales principales.

- La primera señal en el rango entre 1460 y 1440 cm⁻¹.
- La segunda señal entre 1500 y 1490 cm⁻¹.
- La tercera señal entre 1600 y 1560 cm⁻¹
- Y la cuarta señal entre 1630 y 1610 cm⁻¹.

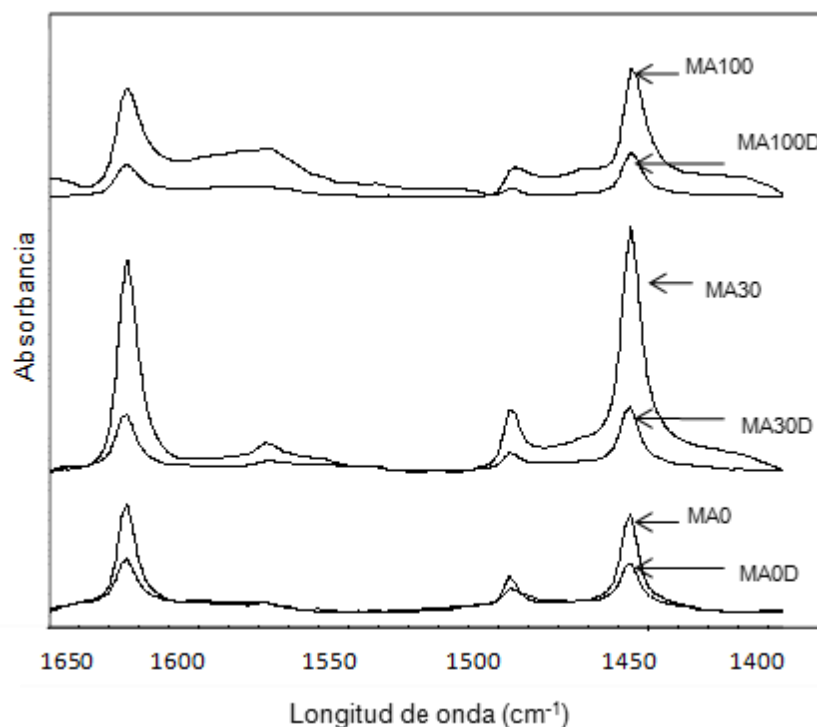
Las bandas que pueden observarse en los espectros de FT-IR asociadas a la adsorción de la piridina con la superficie de un sólido ácido se presentan en la Tabla 10 [5, 26, 45, 47-52].

Tabla 10. Bandas de adsorción de piridina seguida por espectroscopía de FT-IR

Tipo de enlace	Banda (cm ⁻¹)
Piridina protonada en sitios ácidos de Brønsted	1490, 1540, 1638-1640
Piridina coordinada con los sitios ácidos de Lewis	1440- 1450, 1490, 1575, 1600-1630

Las señales en el rango $1460-1440\text{ cm}^{-1}$, $1600-1560\text{ cm}^{-1}$ y $1630-1610\text{ cm}^{-1}$ se presentan por la interacción de la piridina con sitios ácidos tipo Lewis. La señal en 1490 cm^{-1} se atribuye a la presencia de sitios ácidos tipo Brønsted y/o Lewis. Y la señal en 1540 cm^{-1} que corresponde a la interacción de la piridina con sitios ácidos tipo Brønsted.

Figura 19. Espectro IR curvas de desorción de piridina a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ de las matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 0/100 30/70 y 100/0 frescas y desactivadas



En la Tabla 11 se presentan los valores de concentración total de sitios ácidos determinados a partir de la ecuación 2 descrita en la sección 1.2.5 del capítulo 1 y los valores de área bajo la curva de desorción de piridina a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

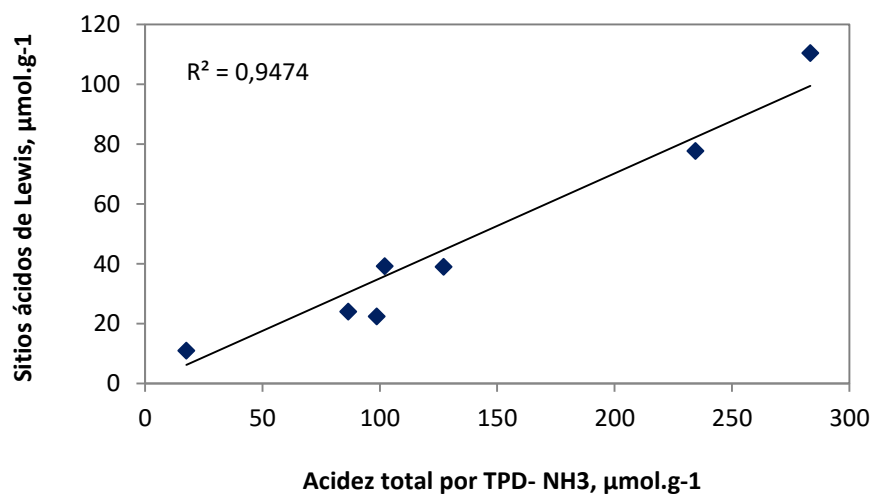
Se observa que a medida que la concentración de Al se incrementa en las matrices frescas y desactivadas, la concentración de sitios ácidos tipo Lewis se incrementa. Esta es la misma tendencia encontrada al determinar la acidez total de las matrices frescas por la técnica de TPD- NH_3 . En la Tabla 11 se observa que la concentración de la acidez tipo Brønsted se encuentra entre 2 y $4\text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$ para las matrices frescas y $1\text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$ para las matrices desactivadas.

Tabla 11. Concentración sitios ácidos de las matrices con relación Al₂O₃/ SiO₂ 0/100 30/70 y 100/0 frescas y desactivadas a partir de las curvas de desorción de piridina a 150 °C

150 °C	Concentración sitios ácidos, $\mu\text{mol.g}^{-1}$	
	Brønsted	Lewis
Matriz		
MA0	3	15
MA30	4	95
MA100	2	125
MA0D	1	10
MA30D	1	21
MA100D	1	38

En la Figura 20 se presentan los valores de acidez total obtenidos para las matrices frescas y desactivadas a partir de espectroscopía de FT-IR de piridina a 150°C en función de los valores de acidez total obtenidos por la técnica TPD-NH₃. Se identifica una relación directa entre los valores de acidez total calculados por las dos técnicas de caracterización.

Figura 20. Relación entre la acidez total calculada a partir de espectroscopía de FT-IR de piridina a 150 °C y TPD-NH₃



Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir de espectroscopía de FT-IR de piridina y por TPD-NH₃ se puede concluir que la acidez generada en la preparación y desactivación de las matrices es principalmente de tipo Lewis de fortaleza intermedia.

2.3.2.2. Estudio de la acidez en la región de los OH, 4000 y 3200 cm^{-1} del espectro FT-IR. En la Figura 21 se presentan los espectros FT-IR de la matriz MA30 y MA30D en la región de OH 4000-3500 cm^{-1} . Las bandas de adsorción de los grupos OH se presentan en la Tabla 12.

Figura 21. Espectro FT-IR de las matrices MA30 y MA30D en la región 4000 a 3500 cm^{-1}

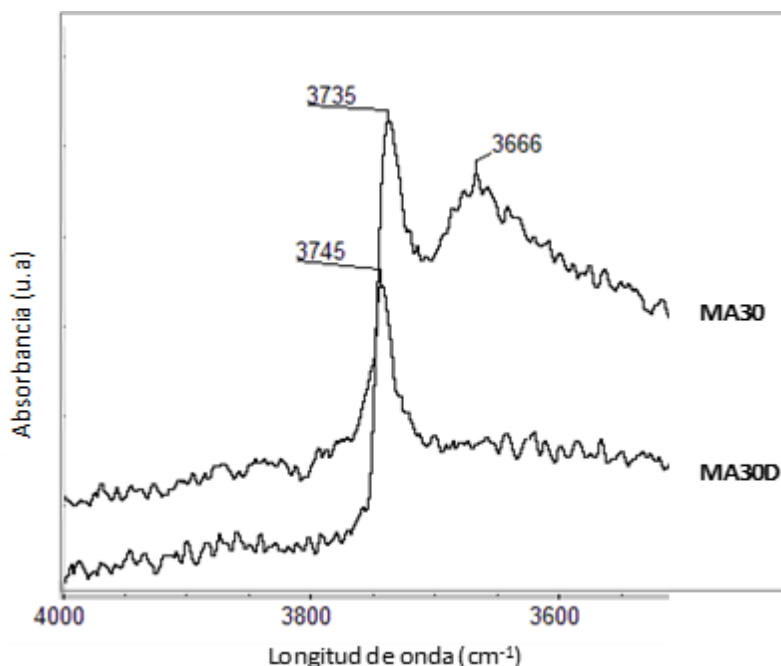


Tabla 12. Bandas de adsorción de los grupos OH en el espectro FT-IR

Tipo de enlace	Banda (cm^{-1})
Si-(OH) silanol	3734, 3740-3745
Alúmina- (OH)	3790-3780, 3775-3770, 3730-3725, 3700-3600

Para la matriz MA30, antes del tratamiento hidrotérmico, se observan las bandas características de los silanoles terminales (Si-OH) alrededor de 3740 cm^{-1} [26, 48, 49] y una segunda banda de OH a una menor frecuencia alrededor de 3666 cm^{-1} asociado a una acidez tipo Brønsted (Al-OH) por la presencia de Al en la estructura del aluminosilicato [49, 62].

Luego de la desactivación en el espectro se observa la banda característica de los silanoles terminales (Si-OH) y la disminución en la concentración de los grupos (Al-

OH) en la banda en 3666 cm^{-1} . Esta disminución de los grupos (Al-OH) se puede dar tanto por la disminución de las especies de Al en la estructura de la matriz (disminución de las especies de Al tetraédrico del 31 al 18%) como por la neutralización de los grupos OH por especies de cationes de Al que compensa la carga (incremento de las especies de Al octaédrico del 55 al 62%).

A partir de los resultados de las diferentes técnicas empleadas para la caracterización de la acidez se puede concluir lo siguiente. Existe una relación directa entre la concentración de Al en las matrices frescas y la concentración de sitios ácidos tipo Lewis calculados a partir de la curva de desorción de piridina a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después del tratamiento hidrotérmico la concentración de grupos (Al-OH) disminuye. Esta disminución de grupos OH podría tener dos explicaciones: primero como consecuencia de la disminución de las especies de Al en la estructura de la matriz o por la neutralización de los grupos OH por especies de cationes de Al que compensan la carga.

2.4. EVALUACIÓN CATALÍTICA

2.4.1. Estudio de la conversión de tres gasóleos de diferente origen. La evaluación catalítica de las matrices frescas y desactivadas se realizó en el ensayo de microactividad MAT. Las cargas utilizadas en la evaluación catalítica son un gasóleo liviano (LGO), un gasóleo de vacío (VGO) y una carga mezcla de gasóleo de vacío con fondo de vacío desasfaltado VGO/DMO en una proporción 70/30. La prueba MAT se realizó a las condiciones de operación descritas en la sección 1.3.

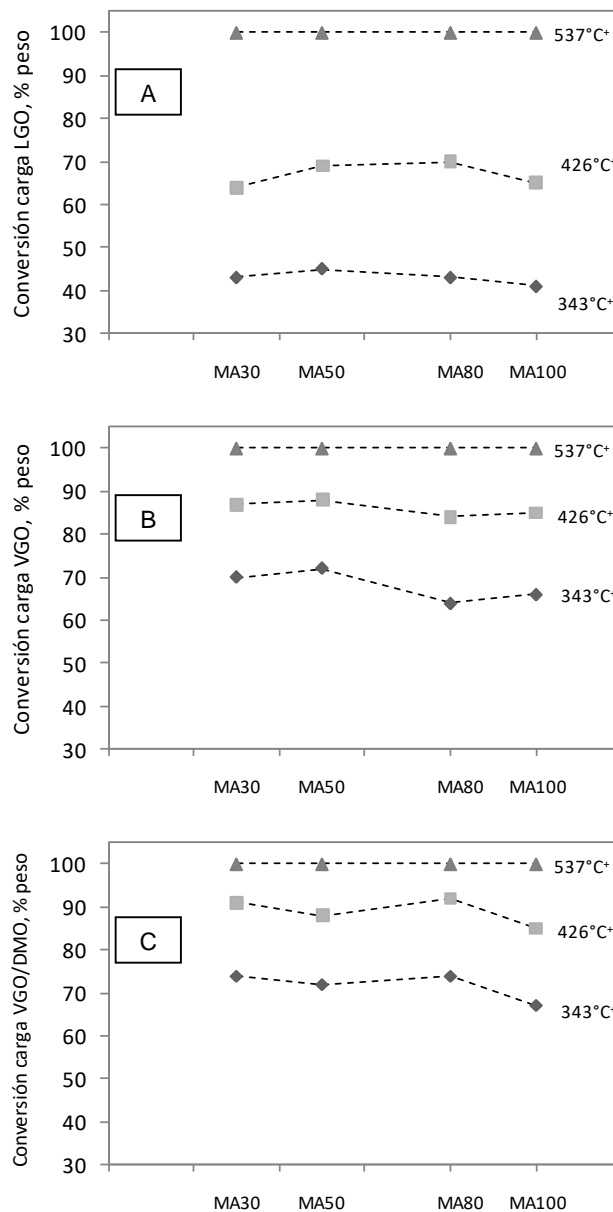
Con el objetivo de estudiar la conversión de la carga sobre matrices de relativa baja actividad, la carga se dividió en tres diferentes fracciones las cuales se convierten durante la reacción. Se estudió la reactividad de las fracciones: $343\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$, $426\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$ y los fondos $537\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$.

En la Figura 22 se muestran los resultados de conversión de los tres gasóleos en función de la concentración de Al de las matrices frescas.

En la Figura 22A se observa como en el caso de la conversión del LGO sobre las matrices frescas, la reactividad de los fondos $537\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$ es muy superior a la reactividad de la fracción $343\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$. Mientras la fracción $537\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$ se convierte por completo sobre todos los sólidos estudiados, la fracción $343\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$ presenta una conversión cercana al 45%. Esta observación es prueba de la capacidad de las matrices para pre-craquear las grandes moléculas provenientes de la carga, a

mayor temperatura de ebullición, mayor el tamaño de la molécula de hidrocarburo y por tanto mayor su conversión o pre-craqueo. Por otra parte, para las fracciones 343 °C⁺ y 426 °C⁺ su conversión pasa por un máximo para la matriz MA50.

Figura 22. Conversión de las fracciones 343 °C⁺, 426 °C⁺ y 537 °C⁺ sobre las matrices frescas en la evaluación de las cargas A) LGO, B) VGO y C) VGO/DMO



En la Figura 22B se presentan los resultados de conversión del gasóleo de vacío VGO. Se destaca como la reactividad del VGO es superior a la del LGO sobre las

matrices estudiadas; mientras la conversión de la fracción 343 °C⁺ del LGO es en promedio cercana al 45%, la conversión de la misma fracción, pero proveniente del VGO es del 65%. Al parecer la concentración diferente de las moléculas más reactivas es la causa de esa mayor reactividad del VGO respecto al LGO. Por otra parte, y al igual que en las pruebas con LGO, la conversión de las diferentes fracciones del VGO pasa por un máximo para el sólido MA50.

En la Figura 22C se observa, al igual que lo observado con el LGO y VGO, una mayor reactividad de las fracciones más pesadas con respecto a las fracciones más livianas y un máximo en su conversión para la matriz MA80.

En la Figura 23 se presentan los resultados de conversión de las matrices desactivadas. En la Figura 23A se presenta los resultados de conversión del gasóleo liviano LGO, en la Figura 23B los resultados de conversión del gasóleo de vacío VGO y en la Figura 23C los resultados de conversión de la carga mezcla VGO/DMO.

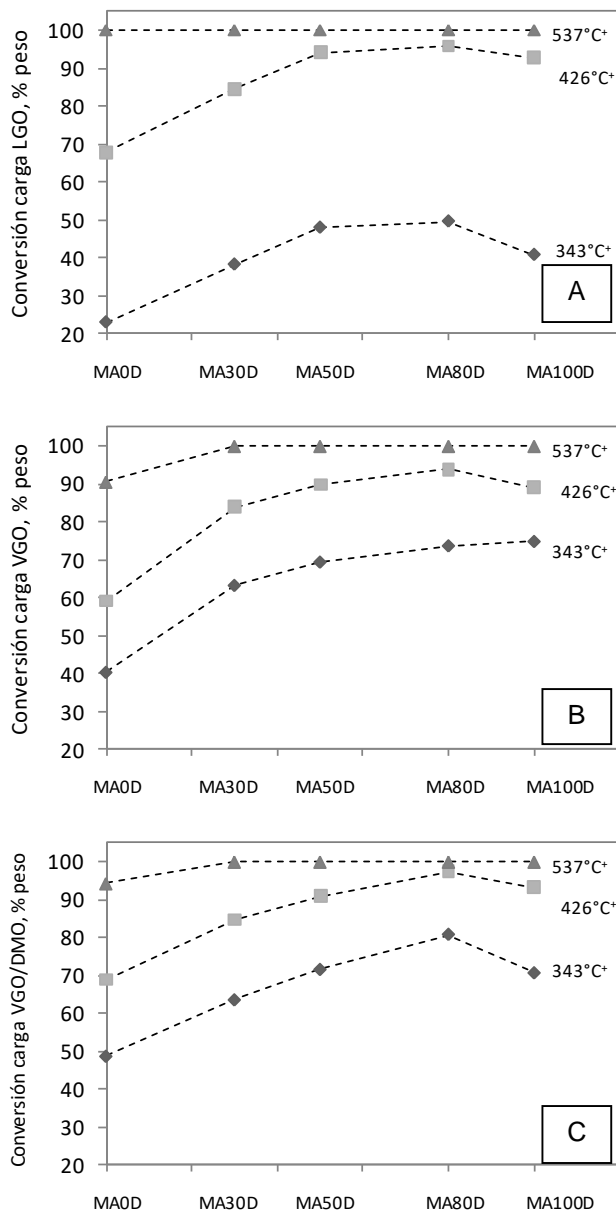
En las Figura 23 se observa que independientemente del tipo de gasóleo, la conversión de la fracción 343 °C⁺ y la conversión de la fracción 426 °C⁺ se incrementa a medida que se incrementa la concentración de Al en la matriz desactivada hasta un máximo para la matriz MA80D. La conversión de la fracción 537 °C⁺ fue del 100% peso para todas las matrices con excepción de la matriz MA0D evaluada con VGO y VGO/DMO en donde la conversión fue del 91 y 94% respectivamente.

Tanto en las matrices frescas como en las matrices desactivadas la reactividad de las fracciones 343°C⁺ y 426°C⁺ se incrementa a medida que el punto de ebullición final de la carga es mayor, es decir, se presenta mayor conversión al evaluar las matrices con la carga mezcla VGO/DMO y los menores valores de conversión para la evaluación con la carga liviana LGO. Este resultado concuerda con resultados presentados en la literatura [15, 16] en donde se concluye que la matriz promueve el craqueo de grandes moléculas de hidrocarburo y es inactiva a moléculas de hidrocarburo de tamaño pequeño.

A partir de los resultados de conversión 343 °C⁺, 426 °C⁺ y 537 °C⁺ se comprueba que, aunque las matrices se sometieron a tratamiento hidrotérmico éstas mejoraron su capacidad para convertir las diferentes fracciones de la carga. Por otra parte, los máximos de conversión observados en las matrices frescas se desplazan hacia sólidos con mayores concentraciones de Al. Esto último podría tener relación con una mayor accesibilidad de las grandes moléculas de hidrocarburos hacia los sitios

ácidos, bien sea, por una mayor concentración de éstos o por la generación de una mesoporosidad de diámetro de poro mayor luego del proceso de desactivación.

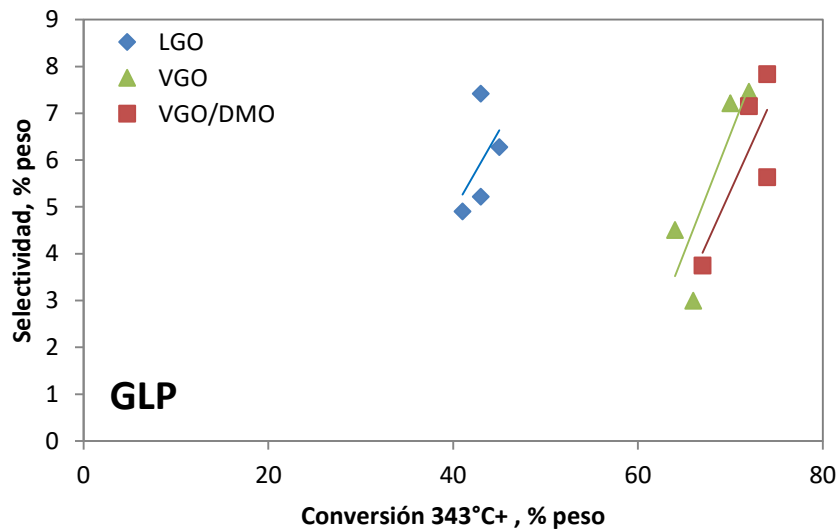
Figura 23. Conversión de las fracciones 343 °C⁺, 426 °C⁺ y 537 °C⁺ sobre las matrices desactivadas en la evaluación de las cargas A) LGO, B) VGO y C) VGO/DMO



2.4.2. Estudio de la selectividad a productos obtenidos a partir de la prueba MAT. En esta sección se analiza la selectividad a los productos de reacción GLP, Gasolina, ALC y coque y la reactividad de las fracciones 343 -426°C, 426-537°C y 537°C⁺ en la evaluación de las matrices frescas y desactivadas con las cargas LGO, VGO y VGO/DMO. Los balances completos de las pruebas MAT se encuentran en el Anexo 4.

En la Figuras 24 a 27 se presenta la selectividad a GLP, Gasolina, ALC y coque en función de la conversión 343 °C⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices frescas.

Figura 24. Selectividad a GLP en función de la conversión 343°C⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices frescas



Se observa que la selectividad a GLP y gasolina se incrementa con la conversión, independiente de la carga con la que se evaluaron las matrices. Lo contrario se observa para el ALC en donde selectividad a ALC se mantiene constante al incrementarse la conversión.

A un mismo nivel de conversión la selectividad a GLP y gasolina es menor cuando se evalúa la carga VGO/DMO y la selectividad se incrementa al evaluar las cargas con menor punto final de ebullición. Para el ALC, a un mismo nivel de conversión la selectividad a ALC se mantiene constante en la evaluación de las cargas VGO y VGO/DMO y disminuye en la evaluación de la carga liviana LGO.

Figura 25. Selectividad a gasolina en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices frescas

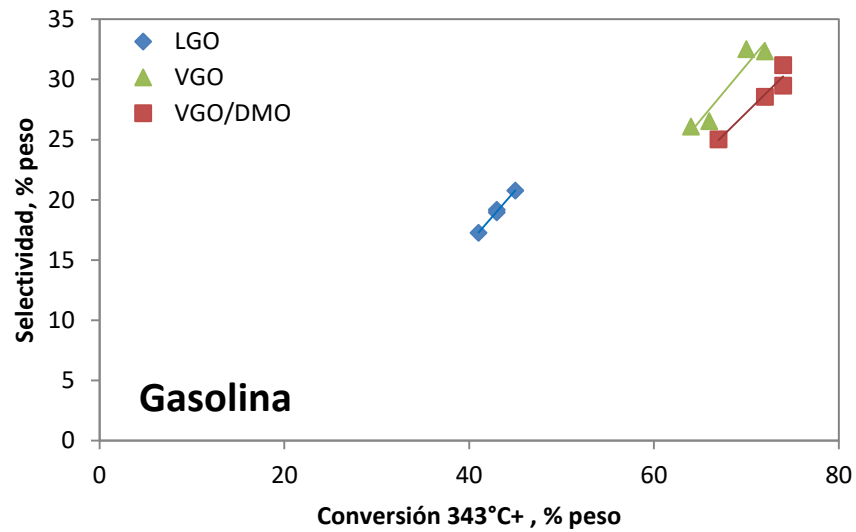
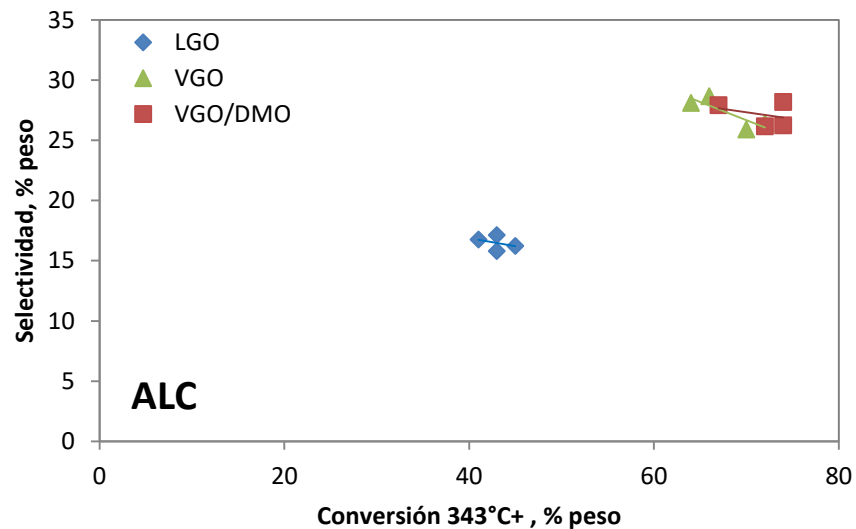
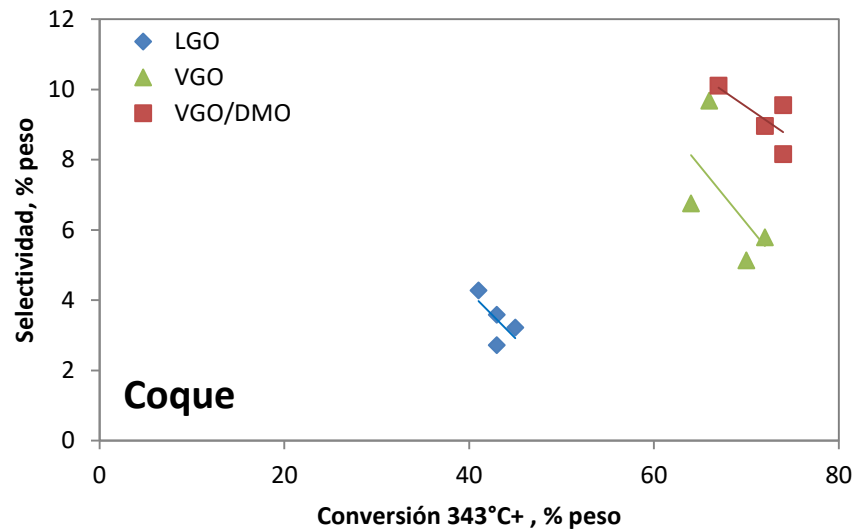


Figura 26. Selectividad a ALC en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices frescas



Para un mismo nivel de conversión la selectividad a coque es función de la naturaleza de la carga que se evalúa. La selectividad a coque es menor para evaluación de las matrices frescas con la carga LGO y se incrementa al aumentar el punto final de ebullición de la carga.

Figura 27. Selectividad a coque en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices frescas



En la Figuras 28 y 29 se presenta la reactividad de las fracciones 343 -426°C y 426-537°C en la evaluación de las matrices frescas con las cargas LGO, VGO y VGO/DMO. Es importante señalar que en estas dos gráficas se añade un punto. El punto en conversión 343 °C+ igual a cero corresponde al porcentaje de la fracción 343-426°C (Figura 28) y de la fracción 426-537°C (Figura 29) inicial en la carga.

Figura 28. Reactividad de la fracción 343 -426°C en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices frescas

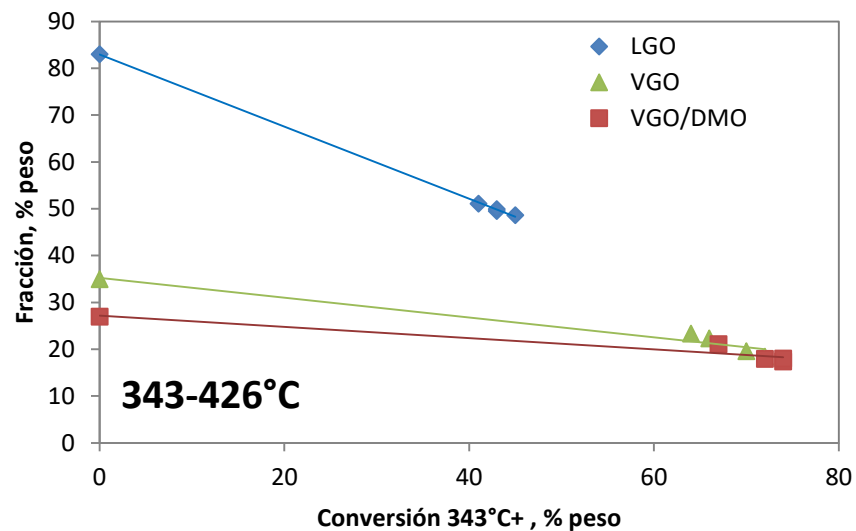
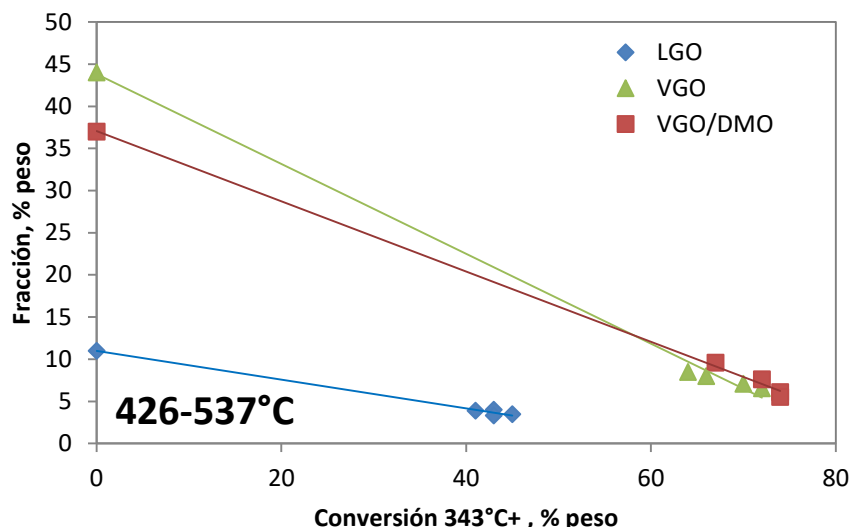


Figura 29. Reactividad de la fracción 426-537°C en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices frescas



En la Figura 28 se observa que la fracción 343-426°C producto de la reacción de las matrices frescas con las cargas LGO, VGO y VGO/DMO disminuye comparado con la fracción 343-426°C presente en la carga. Para la carga liviana LGO la fracción 343-426°C presente en la carga es de 85% peso, después de la evaluación con las matrices frescas la fracción 343-426°C disminuye a valores entre 48 y 51% en peso.

Para las cargas VGO y VGO/DMO la fracción 343-426°C presentes en las cargas es de 35% peso y de 27% y disminuye a valores entre 18 y 23% peso y entre 17 y 21% en peso respectivamente después de la evaluación. La fracción 343-426°C es más reactiva cuando la evaluación de las matrices se realiza con las cargas pesadas VGO y VGO/DMO y es selectivo hacia ALC (Figura 26).

La fracción 426-537°C se presenta inicialmente en las cargas al 11% peso para la carga liviana LGO, 44% peso para el VGO y 37% peso para la carga mezcla VGO/DMO (Figura 29). En la conversión de las tres cargas sobre las matrices frescas la fracción 426-537°C disminuye comparado con el porcentaje presente inicialmente en la carga. La reactividad de la fracción 426-537°C varía dependiendo del gasóleo que se utilice; se observa que la reactividad es mayor para la carga liviana LGO comparado con reactividad de la fracción 426-537°C con las cargas pesadas. La fracción 426-537°C.

En las Figuras 30 a 33 se presenta la selectividad a GLP, Gasolina, ALC y coque en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas.

Figura 30. Selectividad a GLP en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas

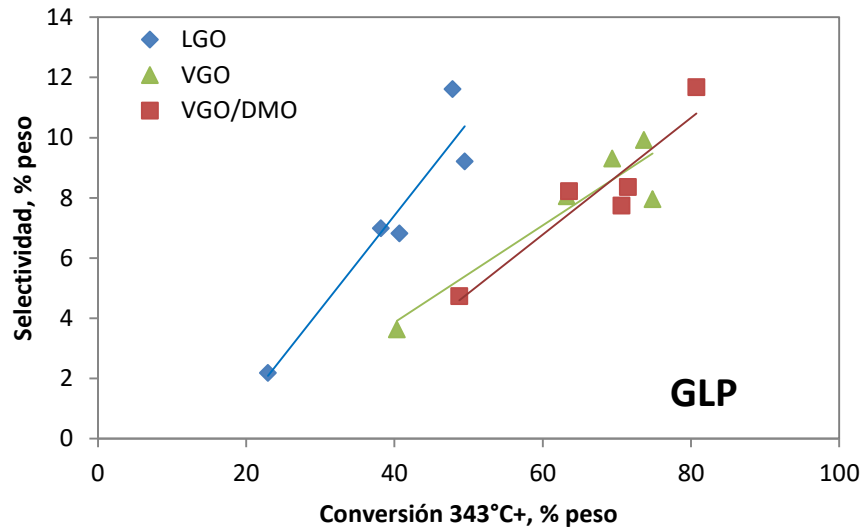
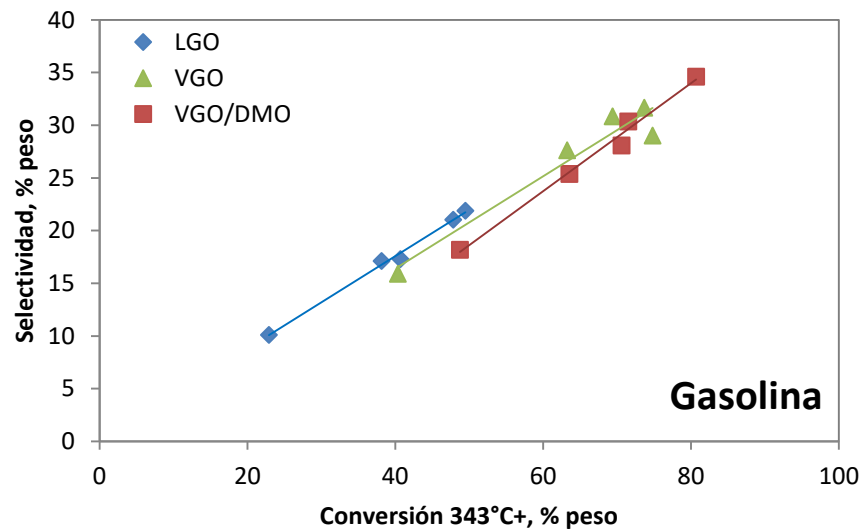


Figura 31. Selectividad a gasolina en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas



Al igual que lo observado para las matrices frescas, en la evaluación de las matrices desactivadas la selectividad a GLP, gasolina y coque se incrementa y la selectividad a ALC se mantiene constante al incrementarse la conversión, independiente del gasóleo evaluado (Figura 30, 31 y 32).

Figura 32. Selectividad a ALC en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas

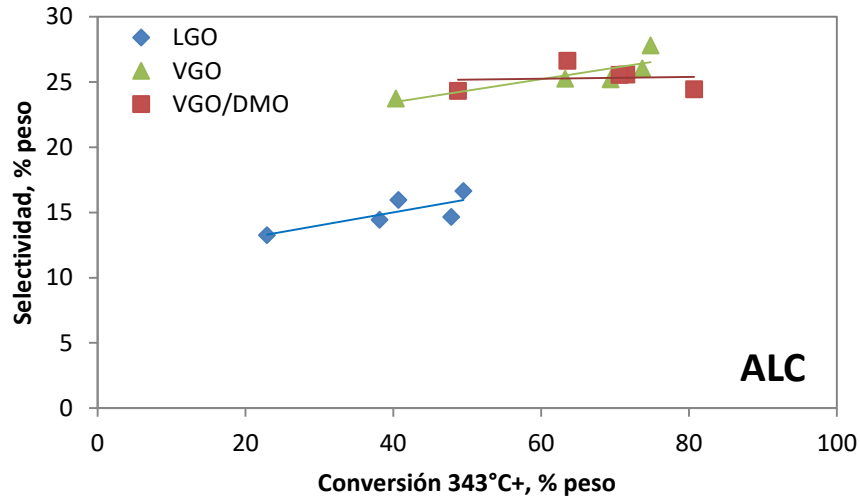
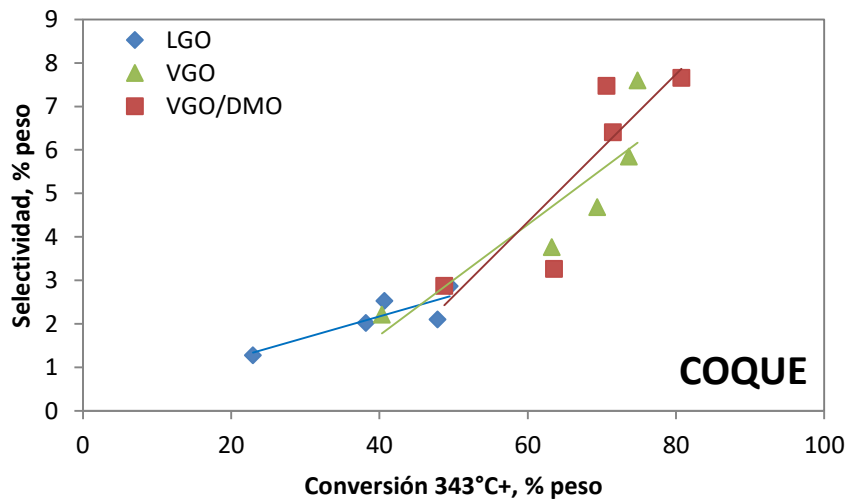


Figura 33. Selectividad a coque en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas

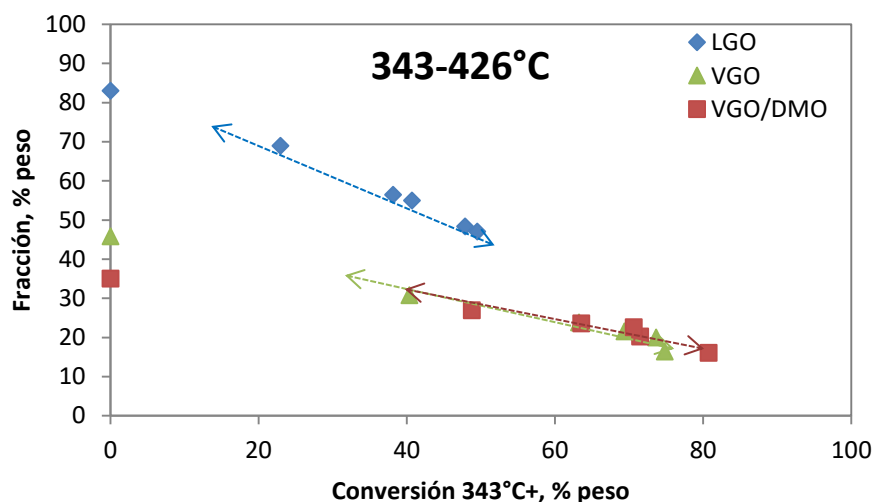


A un mismo nivel de conversión, la selectividad a GLP, gasolina, coque y ALC varía en función del tipo de gasóleo utilizado en la evaluación. Para el GLP (Figura 30),

su selectividad es mayor en la evaluación de las matrices desactivadas con la carga LGO y su selectividad disminuye en la evaluación con las cargas más pesadas. Para la gasolina y el coque (Figura 31 y 33) no se observa un cambio significativo en valor de la selectividad al evaluar las matrices desactivadas con las tres cargas. Y para el ALC (Figura 32) su selectividad es menor en la evaluación de las matrices desactivadas con la carga LGO y su selectividad aumenta en la evaluación con las cargas más pesadas.

En la Figuras 34, 35 y 36 se presentan la reactividad de las fracciones 343-426°C, 426-537°C y 537°C+ en la evaluación de las matrices desactivadas con las cargas LGO, VGO y VGO/DMO. El punto en conversión 343°C+ igual a cero corresponde al porcentaje de la fracción 343-426°C (Figura 34), de la fracción 426-537°C (Figura 35) y de la fracción 537°C+ inicial en la carga. Este porcentaje inicial para las tres fracciones, 343-426°C, 426-537°C y 537°C+, es siempre superior al observado después de la reacción de las matrices desactivadas con las cargas.

Figura 34. Reactividad de la fracción 343 -426°C en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas



En la Figura 34 al igual que las matrices frescas, se observa que la reactividad del APC (fracción 343-426°C) y selectividad del ALC dependen del origen de la carga; los gasóleos de vacío o sus mezclas con DMO producen menos APC y más ALC. Estos resultados sugieren que el APC proveniente de los gasóleos de vacío de cargas pesadas es más reactivo y selectivo hacia ALC que el APC proveniente de un gasóleo de carga liviana.

Lo contrario se observa en la Figura 35 para la reactividad de la fracción 426-537°C, la cual es mayor para la carga liviana LGO comparado con reactividad de la fracción 426-537°C con las cargas VGO y VGO/DMO. Se destaca que las matrices desactivadas presentan menores selectividades hacia la fracción 426-537°C que las matrices frescas, tanto para las cargas pesadas VGO y VGO/DMO como para el LGO.

Figura 35. Reactividad de la fracción 426-537°C en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas

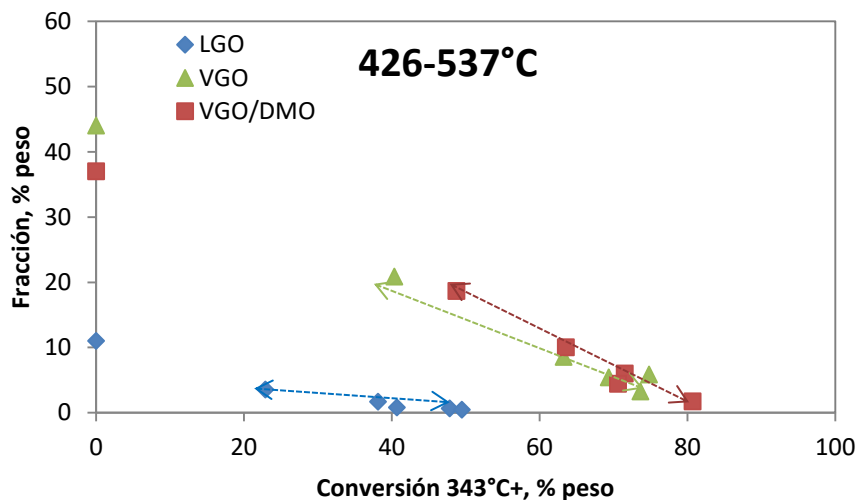
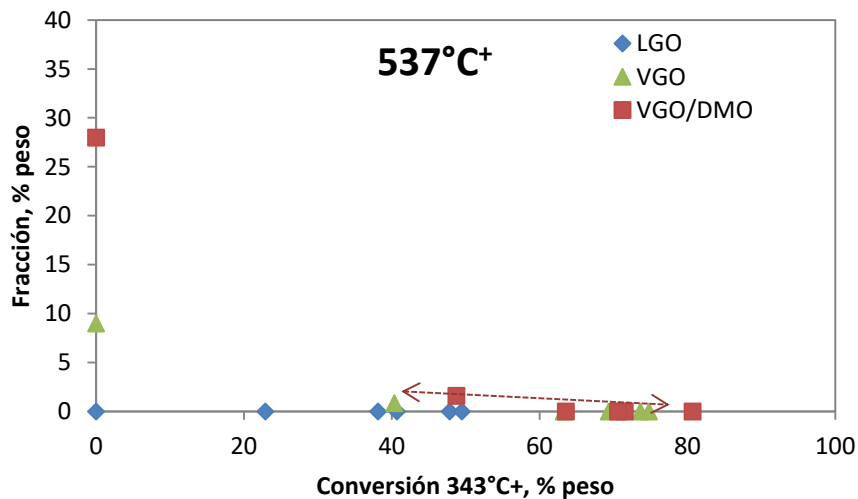


Figura 36. Reactividad de la fracción 537°C+ en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas

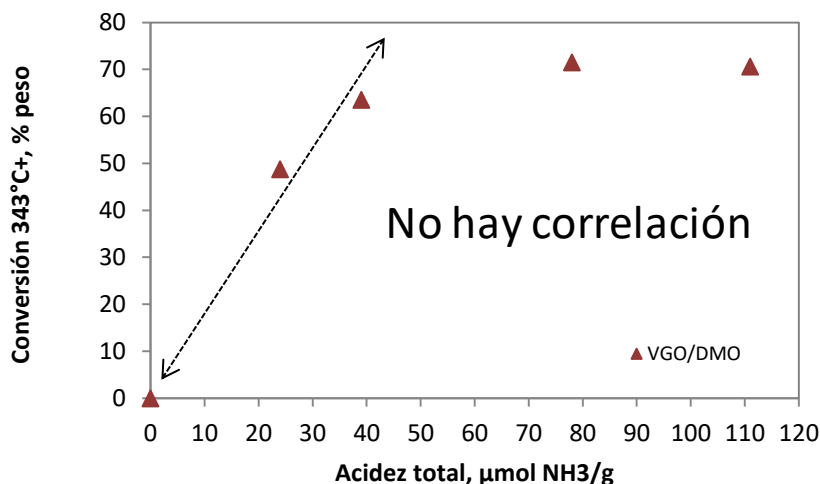


En la Figura 36 se presenta la reactividad de la fracción 537°C⁺ en la evaluación de las matrices desactivadas con las cargas LGO, VGO y VGO/DMO. Se observa que solo se presenta un porcentaje de la fracción 537°C⁺ que corresponde al obtenido con la evaluación de la matriz MA0D con la carga VGO/DMO. En la evaluación de las demás matrices con las tres cargas el porcentaje de la fracción 537°C⁺ disminuyó a cero.

A continuación, se analiza la conversión 343 °C⁺ de la carga VGO/DMO sobre las matrices de FCC desactivadas en función de algunas propiedades texturales y de acidez. Se escoge el análisis de la conversión 343 °C⁺ de la carga VGO/DMO por ser esta carga la que presentó mayor reactividad al evaluar las matrices.

En la Figura 37 se presenta la conversión 343°C⁺ de la carga VGO/DMO en función de la acidez total de la matriz determinado por TPD-NH₃. Se observa que a bajos contenidos de Al en la matriz, que corresponde a valores bajos de acidez total, la conversión tiene una relación directa con el valor de acidez total, sin embargo, para altas concentraciones de Al en la matriz, valores altos de acidez total, la conversión 343°C⁺ de la carga VGO/DMO no se correlaciona de forma lineal con el valor de la acidez. Para altas concentraciones de Al en la matriz el valor de acidez total se incrementa mientras que el valor de la conversión 343°C⁺ de la carga VGO/DMO permanece casi constante.

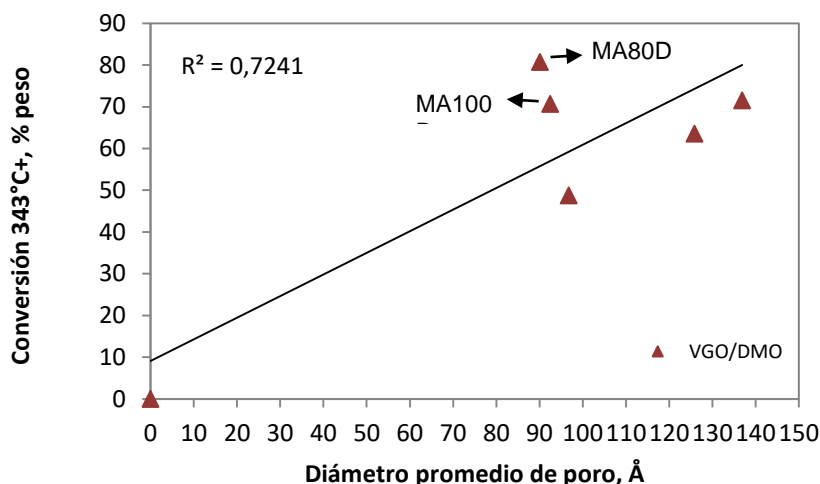
Figura 37. Conversión 343 °C⁺ de la carga VGO/DMO en función de la acidez total de matrices de FCC determinado por TPD-NH₃



En la Figura 38 se presenta la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO en función del diámetro promedio de poro de matrices desactivadas. Se observa que para las matrices con bajo contenido de Al (valores bajos de conversión) el valor de la conversión 343°C+ se correlaciona de forma directa con el diámetro promedio de poro; sin embargo, esta correlación no existe para las matrices con alto contenido de Al (Matrices MA8D y MA100D).

A continuación, se analizó la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO en función del área mesoporosa de las matrices desactivadas (Figura 39). A partir de los resultados obtenidos del análisis de la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO en función de acidez total y del diámetro promedio de poro se propone determinar la zona mesoporosa de la matriz en la que la acidez sea accesible a las grandes moléculas de hidrocarburo presentes en los gasóleos pesados.

Figura 38. Conversión 343 °C+ de la carga VGO/DMO en función del diámetro promedio de poro de matrices de FCC

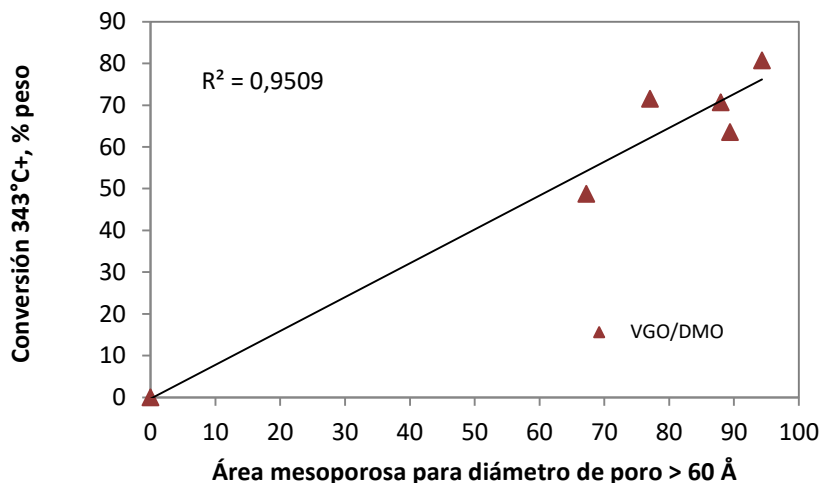


A partir de los datos obtenidos de las isotermas de adsorción - desorción de N₂ de matrices desactivadas analizadas se correlacionó la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO en función de un área mesoporosa con diferentes rangos de diámetros de poro. Los mejores resultados se obtuvieron para el área mesoporosa con diámetros de poro superiores a 60 Å de las matrices desactivadas. En la Figura 30 se presenta la correlación entre la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO en función del área mesoporosa con diámetros de poro superiores a 60 Å.

A diferencia de lo observado en las correlaciones de la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO en función de acidez total y del diámetro promedio de poro (Figura 36 y 37), en donde a bajos contenido de Al se presentaba una correlación, pero al incrementar el contenido de Al en la matriz la correlación se perdía; al analizar el área mesoporosa con diámetros de poro superiores a 60 Å se encontró una correlación lineal con un valor alto de coeficiente que permite aceptar la función.

A partir de este resultado se puede concluir que existe una zona mesoporosa en la que la acidez es accesible a cargas pesadas y para las matrices desactivadas analizadas se encuentra ubicada en el área de mesoporo con diámetros de poro superiores a 60 Å.

Figura 39. Conversión 343 °C+ de la carga VGO/DMO en función del área mesoporosa con diámetros de poro superiores a 60 Å de las matrices desactivadas



A partir de los resultados de la evaluación catalítica de matrices con diferente contenido de Al con tres cargas de diferente origen se concluye:

- Al evaluarse las matrices frescas y desactivadas con diferentes gasóleos la selectividad a GLP, gasolina y coque se incrementa y la selectividad a ALC se mantiene constante al incrementarse la conversión de la carga, independiente del gasóleo evaluado.
- A un mismo nivel de conversión, la selectividad a GLP, gasolina, coque y ALC varía en función del tipo de gasóleo utilizado en la evaluación. La evaluación con los gasóleos de vacío o sus mezclas con DMO mostró mayor selectividad a ALC y menor selectividad a GLP.

- La reactividad de la fracción 343-426°C es función del tipo de carga que se utiliza en la evaluación; los gasóleos de vacío o sus mezclas con DMO producen menos APC y más ALC. Estos resultados sugieren que el APC proveniente de los gasóleos de vacío de cargas pesadas es más reactivo y selectivo hacia ALC que el APC proveniente de un gasóleo de carga liviana.
- Existe una zona mesoporosa en la que la acidez es accesible a cargas pesadas y para las matrices desactivadas analizadas se encuentra ubicada en el área de mesoporo con diámetros de poro superiores a 60 Å. A medida que esta zona mesoporosa se incrementa, la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO se incrementa.

2.5. CONCLUSIONES CAPÍTULO 2

Con la metodología de síntesis utilizada se obtuvieron aluminosilicatos amorfos mesoporosos con redes de poros accesibles de diferente forma y tamaño. La caracterización de los aluminosilicatos confirma la presencia de sitios ácidos tipo Lewis de fortaleza intermedia. Estas propiedades promueven el pre - craqueo de grandes moléculas de hidrocarburos.

Tanto el incremento en el contenido de aluminio en la matriz como el tratamiento hidrotérmico favorecen la presencia de especies de aluminio de coordinación octaédrica. Estas especies de Al están presentes en la superficie del aluminosilicato y podrían actuar como cationes de compensación la carga y como óxido de aluminio amorfo que se pudo formar durante la preparación.

La conversión y selectividad obtenidas en la evaluación de los aluminosilicatos sintetizados con los gasóleos no son sólo función del tipo y fortaleza de los sitios ácidos, sino que está también directamente relacionada con la zona mesoporosa. Existe una zona mesoporosa en la que la acidez es accesible a cargas pesadas y para las matrices desactivadas analizadas se encuentra ubicada en el área de mesoporo con diámetros de poro superiores a 60 Å. A medida que esta zona mesoporosa se incrementa, la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO se incrementa.

A partir de los resultados de la evaluación con tres gasóleos de diferente origen se concluye, que las matrices sintetizadas en esta investigación favorecen el craqueo de grandes moléculas de hidrocarburo con la conversión total de la fracción 537°C+ y a su vez la fracción 343 °C+ es la menos reactiva. Se destacan grandes diferencias en la selectividad del APC y ALC en función del origen de la carga. El APC proveniente del VGO y VGO/DMO es más reactivo y selectivo hacia el ALC que el proveniente del ALC.

3. EFECTO DE LA ADICIÓN DE FÓSFORO COMO DOPANTE EN LA MATRIZ ACTIVA DE CATALIZADORES DE FCC SOBRE LA CONVERSIÓN DE GASÓLEOS DE VACÍO

En este capítulo se investigó el efecto de la adición del fósforo en matrices de catalizadores de FCC. Se estudiaron las modificaciones en las propiedades catalíticas, texturales, estructurales y de acidez de las matrices, por diferentes técnicas fisicoquímicas. Las propiedades catalíticas se estudiaron en el ensayo MAT, empleando una combinación de gasóleo con fondos del barril. Las propiedades texturales se estudiaron mediante isothermas de adsorción –desorción de nitrógeno. La estructura de las matrices se estudió por DRX y RMN de ^{27}Al y ^{31}P , mientras que las modificaciones en acidez de las matrices se analizaron con TPD- NH_3 y con espectroscopía FT- IR de piridina.

El fósforo se incorporó a la matriz con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/07 (MA30) en proporciones de 1, 2 y 3% peso durante la etapa de síntesis. El método de preparación, así como la nomenclatura de cada muestra se presenta en la sección 1.1.2 en el capítulo 1. Las matrices frescas obtenidas se desactivaron en un reactor de cuarzo en flujo de 100% vapor de agua durante 4 h a 760°C .

3.1. PROPIEDADES TEXTURALES

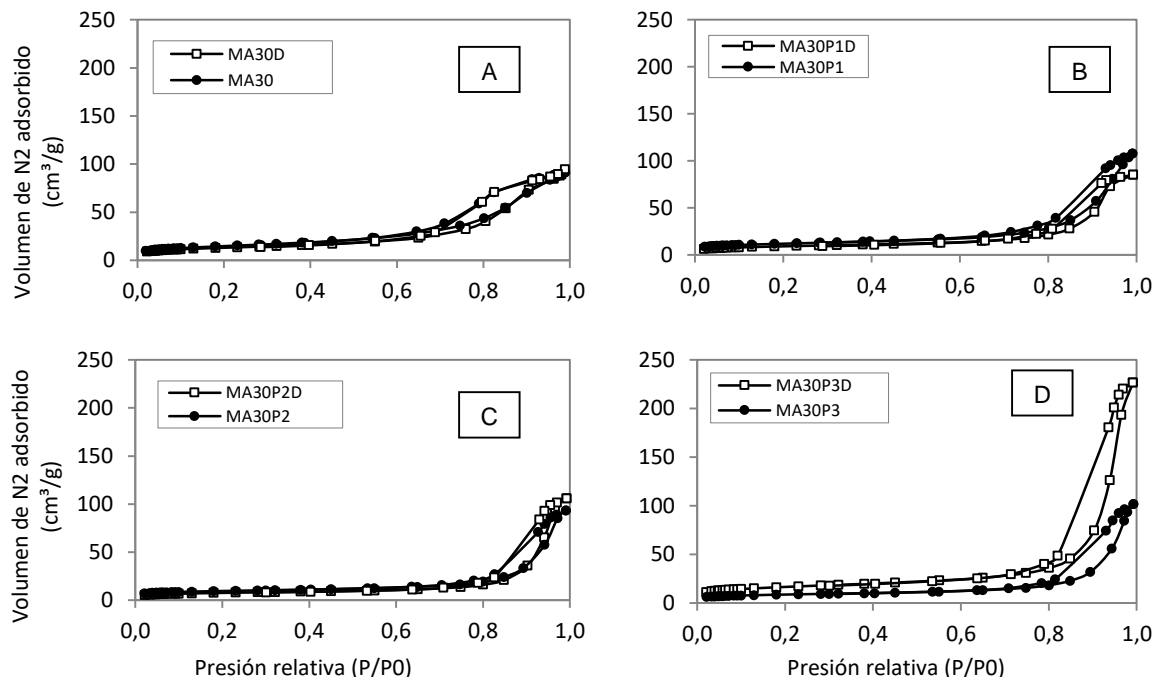
3.1.1. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno. Las matrices frescas y desactivadas modificadas con P se caracterizaron por la técnica de adsorción – desorción de N_2 a 77 K. A partir de la información obtenida es posible estudiar el efecto de la adición del P como dopante sobre el tipo de porosidad, la distribución de tamaño de poro, la forma de poro y el área superficial de la matriz.

Las isothermas de adsorción - desorción de N_2 de la matriz MA30 con diferente contenido de P, frescas y desactivadas se presentan en la Figura 40. Se observa en todas las curvas el aumento gradual en la cantidad de N_2 adsorbido en función de la presión relativa de equilibrio (p/p_0). Todas las curvas son isothermas Tipo IV con ciclo de histéresis Tipo H2, que corresponde a materiales mesoporosos con redes de poros accesibles de diferente forma y tamaño [5, 36, 51, 53].

En la Figuras 40A y B se presentan las isothermas de adsorción - desorción de N_2 de las matrices frescas y desactivadas con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 sin P (Figura 40A) y con 1% peso de P (Figura 40B). Se observa que la zona de saturación de la matriz con P fresca y desactivada es más pequeña comparada con la zona de la

matriz MA30 y MA30D. Esta diferencia sugiere que la adición de P en la matriz modifica tanto la forma como la distribución de poros en la matriz. A medida que la zona de saturación se hace más angosta, la distribución de poros se hace menos uniforme [36].

Figura 40. Isotermas de adsorción - desorción de N₂ de matrices frescas y desactivadas con relación Al₂O₃/ SiO₂ 30/70 con diferente concentración de fósforo



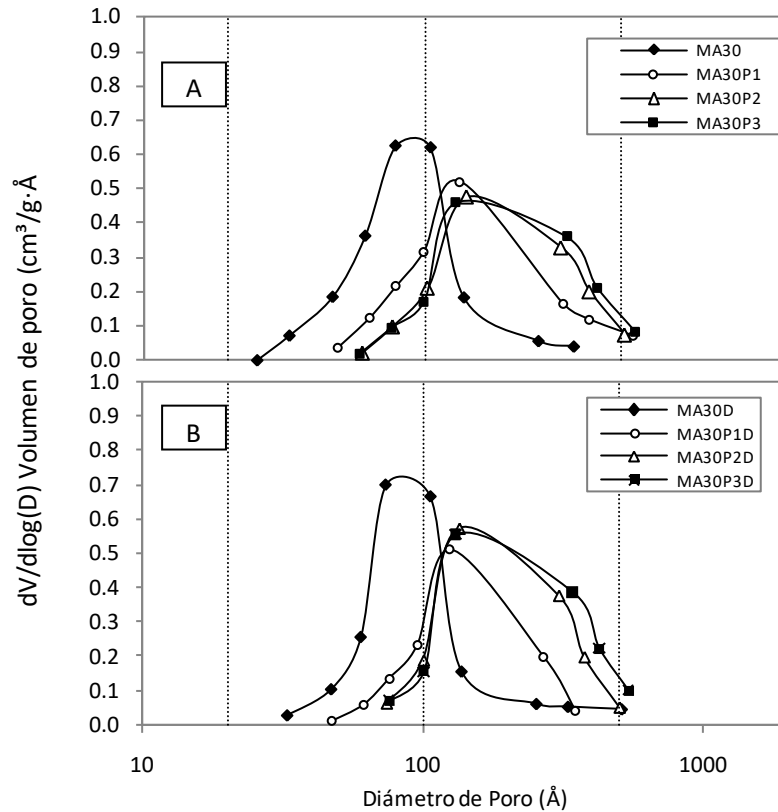
En la Figura 40C y D se presentan las isotermas de adsorción - desorción de N₂ de la matriz con relación Al₂O₃/ SiO₂ 30/70 con 2 y 3% peso de P (Figura 40C y D respectivamente). Se observa que a medida que la concentración de P se incrementa en la matriz y después del tratamiento hidrotérmico, la zona de saturación se hace más estrecha y se espera que la distribución de tamaño de poro sea menos uniforme.

En Figura 41 se presenta el volumen de poro diferencial en función del diámetro de poro de las matrices frescas (MA30, MAP1, MA30P2 y MA30P3) y desactivadas (MA30D, MAP1D, MA30P2D y MA30P3D).

Se observa que la presencia de P en la matriz desplaza la curva hacia la derecha, lo cual se traduce en un incremento en la formación de mesoporos de mayor

tamaño. A mayor cantidad de P en la matriz, mayor es el contenido de mesoporos de tamaño $>100\text{\AA}$.

Figura 41. Distribución tamaño de poro de las matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 con 0, 1, 2 y 3% peso de fósforo A) frescas y B) desactivadas



La Figura 41 muestra que en las matrices analizadas la mayoría de los poros se encuentran en el rango de diámetro de poro de 20 a 500 \AA , que corresponde a mesoporos [38]. Se observa que, para cada matriz, el máximo de la curva de distribución se presenta a diferente valor de diámetro de poro. La matriz sin P presenta una distribución de poro centrada en un diámetro de poro máximo de 90 \AA .

Al adicionar P a la matriz, el diámetro de poro máximo se incrementa y se ubica en el rango entre 120 y 140 \AA . Este cambio en la porosidad puede ser el resultado de la interacción del P con la estructura de la matriz que se podrá comprobar con el análisis de todas las técnicas de caracterización realizadas a las matrices en las secciones a continuación. Todas las matrices tienen el mismo contenido de caolín

por lo que los cambios en la porosidad de la matriz pueden asociarse a los cambios en el contenido de P en la matriz.

Después del proceso de desactivación no se observa desplazamiento de la curva hacia diámetros de poro de mayor tamaño. Sin embargo, se observa que al igual que el diámetro de poro, el volumen de poro diferencial de todas las matrices desactivadas se incrementa, comparado con el observado en las matrices frescas. Esto se traduce en el incremento en el diámetro promedio poro de las matrices desactivadas.

Las propiedades texturales se calcularon a partir de las isothermas de adsorción – desorción de N₂ a 77 K como se describió previamente en el capítulo 1. Los resultados obtenidos de la caracterización de las matrices frescas y desactivadas se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13. Propiedades texturales de matrices con relación Al₂O₃/ SiO₂ 30/70 con 0, 1, 2 y 3% peso de fósforo frescas y desactivadas

Matriz	A _{BET} ^a	A _{Micro} ^b	A _{Meso} ^c	V _{Tot} ^d	V _{Micro} ^e	D _{poro} ^f
MA30	105	12	92	0.28	0.005	108
MA30P1	85	25	61	0.33	0.010	156
MA30P2	69	28	41	0.29	0.011	167
MA30P3	61	19	42	0.31	0.008	204
MA30D	93	21	72	0.29	0.008	126
MA30P1D	66	15	51	0.26	0.006	159
MA30P2D	57	21	36	0.33	0.008	232
MA30P3D	59	12	47	0.35	0.005	236

^a Área superficial BET en (m²/g); ^b Área Microporo en (m²/g); ^c Área Mesoporo en (m²/g); ^d Volumen de total de poro en (cm³/g); ^e Volumen de microporo en (cm³/g); ^f Diámetro promedio de poro en (Å)

En la parte superior de la Tabla 13 se presentan los resultados de la caracterización de la matriz MA30 fresca con diferentes concentraciones de P. Se observa que a medida que se incrementa el contenido de P en la matriz, disminuye el área superficial BET. La pérdida en el valor de área superficial es de 20 m²/g al adicionar 1% peso de P a la matriz MA30. A concentraciones mayores de P la pérdida en el valor de área superficial es superior a 35 m²/g.

Se observa el incremento en la microporosidad al aumentar el contenido de P hasta un máximo para 2% peso de P. Al incrementar la concentración de P a 3% peso, tanto el área como el volumen de microporo disminuyen a valores menores a los reportados para las matrices con 1 y 2% peso de P. Este resultado se observó en investigaciones realizadas con zeolitas, en donde el incremento en la concentración de P disminuye el área y el volumen de microporo es debido al bloqueo parcial de los poros por las especies de P adicionadas en la preparación [28].

Al incrementar el contenido de P se observa la disminución en el área de mesoporo hasta valores de 41-42 m²/g reportado para las matrices con 2 y 3% peso de P. La pérdida en el valor de área mesoporosa es de 30 m²/g al adicionar 1% peso de P a la matriz MA30 y superior a 50 m²/g al adicionar concentraciones mayores de P.

En la Tabla 13 se destaca que, al incrementar el contenido de P a la matriz, se incrementa el diámetro promedio de poro. Se observa que al adicionar 3% peso de P en la matriz el valor de diámetro promedio de poro es casi el doble al reportado por MA30. Este resultado se destaca pues como se analizó previamente en el capítulo 2, la conversión de moléculas grandes de hidrocarburos puede incrementarse al incrementarse el área de mesoporo de la matriz.

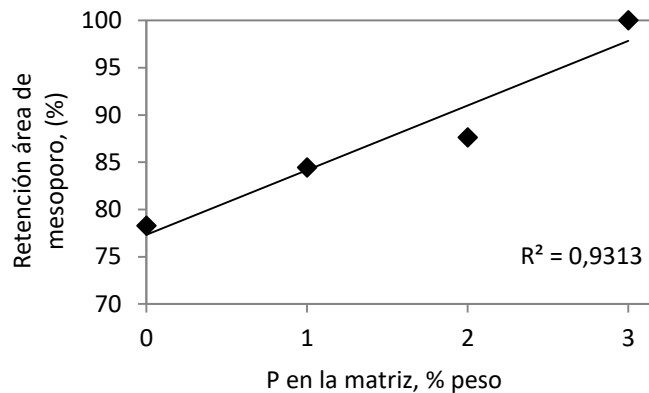
Después del tratamiento hidrotérmico se observa, al igual que en las matrices frescas, que independientemente del contenido de P adicionado, el P en la matriz disminuye los valores de área superficial BET, área de mesoporo e incrementa el valor del diámetro promedio de poro.

Se observa también que a medida que la concentración de P aumenta, se incrementa el diámetro promedio de poro, mientras que el área superficial BET y el área de mesoporo disminuyen hasta un valor mínimo reportado para la matriz de 2% peso de P (MA30P2D). Se presenta igual valor de área y volumen de microporo para las matrices MA30D y MA30P2D. Al adicionar 1 y 3% peso de P en la matriz, el valor de área y volumen de microporo disminuye.

Como se describió en la sección 1.2.1, se calculó el porcentaje de retención del área de mesoporo a partir de la ecuación 1 en función de los valores de área de mesoporo antes y después del tratamiento hidrotérmico. Un valor alto en el porcentaje de retención puede entenderse como una mejora en la estabilidad hidrotérmica de la matriz.

En la Figura 42 se presenta el porcentaje de retención de área mesoporosa en función del porcentaje de P en la matriz. Se observa que la retención de área de mesoporo en las muestras desactivadas presenta una correlación lineal con el contenido de P, resultado que nos permite concluir que modificar la matriz con fósforo mejora su estabilidad hidrotérmica[5].

Figura 42. Retención de área de mesoporo en función del porcentaje de fósforo



Al finalizar esta sección correspondiente al análisis de las propiedades texturales se puede destacar:

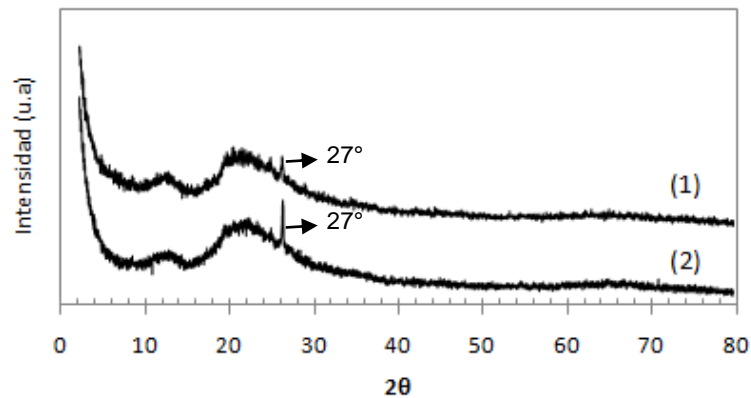
- Con el método de preparación utilizado se adicionó P en la matriz en diferentes concentraciones que modificó las propiedades texturales. Se obtuvieron matrices mesoporosas con poros accesibles de diferente forma y tamaño.
- Aumentar la concentración de P en la matriz favorece la presencia de mesoporos de mayor tamaño, sin embargo, la distribución de tamaño de poro se hace menos uniforme.
- La adición de P en la matriz incrementó la estabilidad hidrotérmica de la matriz. La pérdida en el área de mesoporo por el tratamiento hidrotérmico disminuyó a medida que se incrementó el porcentaje de P en la matriz.

3.2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

3.2.1. Difracción de Rayos X. La matriz desactivada con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 sin P (MA30D) y con 1% peso de P (MA30P1D) se analizaron por difracción de rayos X. Los difractogramas obtenidos se presentan en la Figura 43.

En el difractograma (1) y (2) correspondientes a la matriz con 1% peso de P fresca y desactivada respectivamente, se presentan dos picos anchos en $2\theta = 10-13^\circ$ y en $2\theta = 13-33^\circ$, así como un pico en $2\theta = 27^\circ$. Las dos primeras jorobas son características de aluminosilicatos amorfos, mientras que en $2\theta = 27^\circ$ corresponde al cuarzo. No se observan los picos característicos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $2\theta = 37, 45$ y 67° y $2\theta = 14, \text{ y } 44^\circ$ [60].

Figura 43. DRX de la matriz con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 con 1% peso de P (1) fresca y (2) desactivada



A partir del análisis por DRX se concluye que la matriz preparada con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 con 1% peso de P fresca y después del proceso de desactivación son aluminosilicatos amorfos y no se observa la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

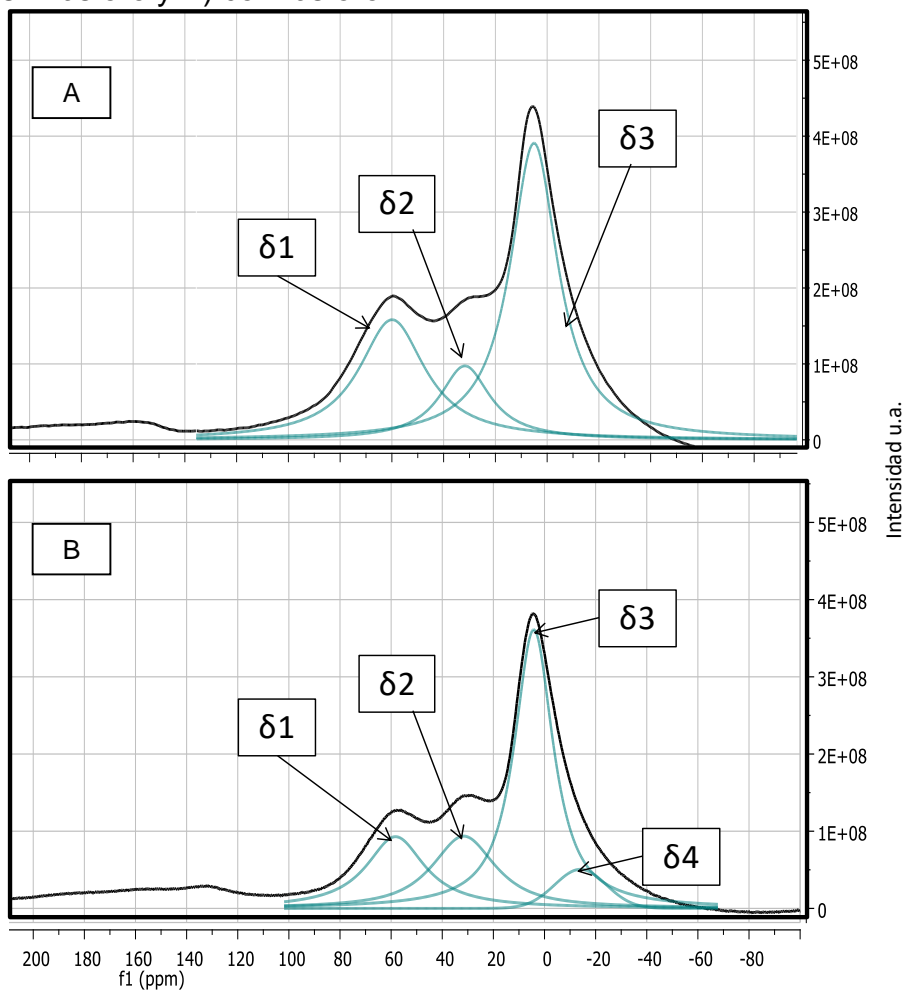
3.2.2. Resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{27}Al . Con el objetivo de conocer el efecto de la adición de P en la matriz con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 sobre el tipo de coordinación y la cantidad relativa de las especies de Al presentes en la estructura de la matriz, se realizó la resonancia magnética nuclear del Al (RMN MAS ^{27}Al).

Como se describió anteriormente en el capítulo 2, la desconvolución del espectro se realizó empleando cuatro picos que corresponderían a las cuatro señales reportadas en la literatura para ese tipo de sólidos.

En la Figura 44 se presenta la señal obtenida del espectro de RMN MAS de ^{27}Al de las matrices MA30 y MA30P1 junto a la desconvolución de la señal. En ambos espectros se observa una señal asimétrica en la que se puede identificar diferentes zonas. Se realizó la desconvolución del espectro empleando tres y cuatro picos que corresponderían a las señales reportadas en la literatura para este tipo de sólidos;

en cada pico se identificó un máximo que corresponde a un valor de resonancia δ en el eje x [28].

Figura 44. Espectros RMN MAS de ^{27}Al de la matriz fresca con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 A) sin fósforo y B) con fósforo

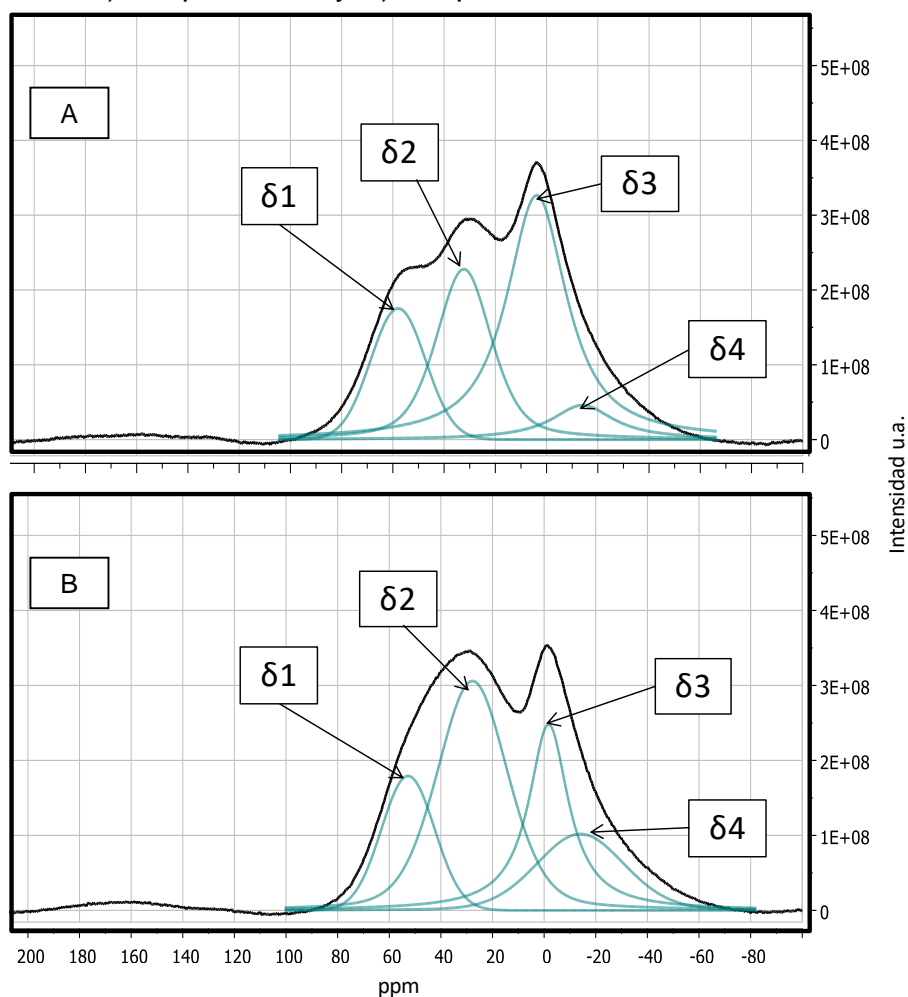


Con el objetivo de analizar el cambio en la estructura de la matriz al incrementar el contenido de P, se presenta en la Figura 45 la señal obtenida del espectro de RMN MAS de ^{27}Al de las matrices MA30P1D y MA30P3D. En ambos espectros se observa una señal asimétrica en la que se pueden identificar 4 zonas.

A partir de la desconvolución de las señales en los espectros RMN MAS de ^{27}Al de las Figuras 44 y 45, se calculó el área bajo la curva para cada pico identificado. En la Tabla 14 se presenta el valor de resonancia δ máximo en el eje x de cada pico

junto al porcentaje de área bajo la curva correspondiente. El porcentaje de área bajo la curva representa la concentración relativa de cada especie de Al en la matriz. Las matrices analizadas son MA30, MA30P1 y MA30P3, frescas y desactivadas.

Figura 45. Espectros RMN MAS de ^{27}Al de la matriz desactivada con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 con A) 1% peso de P y B) 3% peso de P



A partir de los valores reportados en la Tabla 14 se puede concluir que en todas las matrices analizadas se presentan especies de Al tetra, penta y octaédricas.

En el espectro de la matriz con 1% peso de P (MA30P1) se presenta las resonancias en $\delta 1 = 58$ ppm, $\delta 2 = 32$ ppm, $\delta 3 = 4$ ppm y $\delta 4 = -14$ ppm. Se destaca la presencia de la cuarta zona con valores de resonancia inferiores a 0 ppm, que no se observa

en la matriz sin P. El estado de coordinación octaédrico Al^{VI} presente en $\delta \approx -14$ ppm se asigna a Al octaédrico unido a P en aluminofosfatos [28].

Tabla 14. ²⁷Al MAS RMN de la matriz con relación Al₂O₃/ SiO₂ 30/70 con 1 y 3% peso de P, frescas y desactivadas.

Matriz	δ_1 - Al ^{IV}		δ_2 - Al ^V		δ_3 - Al ^{VI}		δ_4 - Al ^{VI}	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
MA30	60	31	32	14	5	55	-	-
MA30P1	58	20	32	21	4	51	-14	8
MA30P3	54	17	27	29	-1	44	-14	10
MA30D	57	27	30	13	5	60	-	-
MA30P1D	58	15	32	28	4	49	-14	8
MA30P3D	52	17	28	42	-2	24	-14	17

Se observa que incrementar la concentración de P en la matriz fresca favorece la formación de especies de Al en coordinación pentaédrica y en coordinación octaédrica, estas últimas en la forma de aluminofosfatos, como lo demuestra el incremento de la señal $\delta_4 = -14$ ppm mientras disminuye la concentración relativa de las especies de Al tetraédricos.

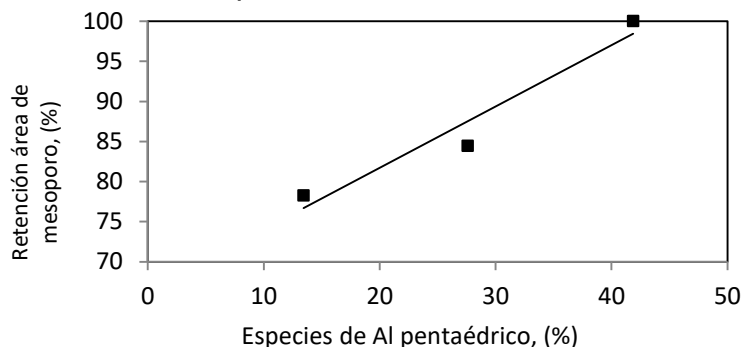
Después del tratamiento hidrotérmico se observa en todos los espectros el desplazamiento químico de las especies de Al tetra, penta y octaédricas hacia valores de menor resonancia, estos desplazamientos están asociados a cambios en el entorno químico local de los iones. Después del tratamiento hidrotérmico se presenta también la disminución en la concentración de especies de Al tetraédricas y octaédricas en $\delta_3 \approx 0$ ppm mientras las especies de Al pentaédricas se incrementan.

Los cambios observados en los valores de resonancia y en las concentraciones relativas de las especies de Al demuestran que la adición de P en la matriz modifica su estructura y estos cambios podrían ser la causa de las modificaciones observadas en las propiedades texturales.

Previamente, en la sección 3.2.1, se indicó que el incremento en la concentración de P modificaba la estabilidad de la matriz. Con el objetivo de analizar si las modificaciones en la estructura pueden relacionarse directamente con el incremento la estabilidad de la matriz, se relacionó una especie de Al en función del porcentaje de retención de área.

En la Figura 46 se presenta el porcentaje de retención de área de mesoporo en función de la concentración relativa de las especies de Al pentaédrico. Se escoge analizar la concentración relativa de las especies de Al pentaédrico pues en el análisis de los espectros RMN MAS de ^{27}Al de las matrices con P se destaca el incremento de esta especie de Al en función del contenido de P.

Figura 46. Porcentaje de retención de área de mesoporo en función de la concentración relativa de las especies de Al^{V}



Se observa que a medida que la concentración relativa de las especies de Al pentaédrico aumenta, el porcentaje de retención se incrementa. Esto sugiere que la adición de P en la matriz favorece la formación de especies de Al en estado de coordinación pentaédricas que reducen la pérdida de área mesoporosa en la matriz.

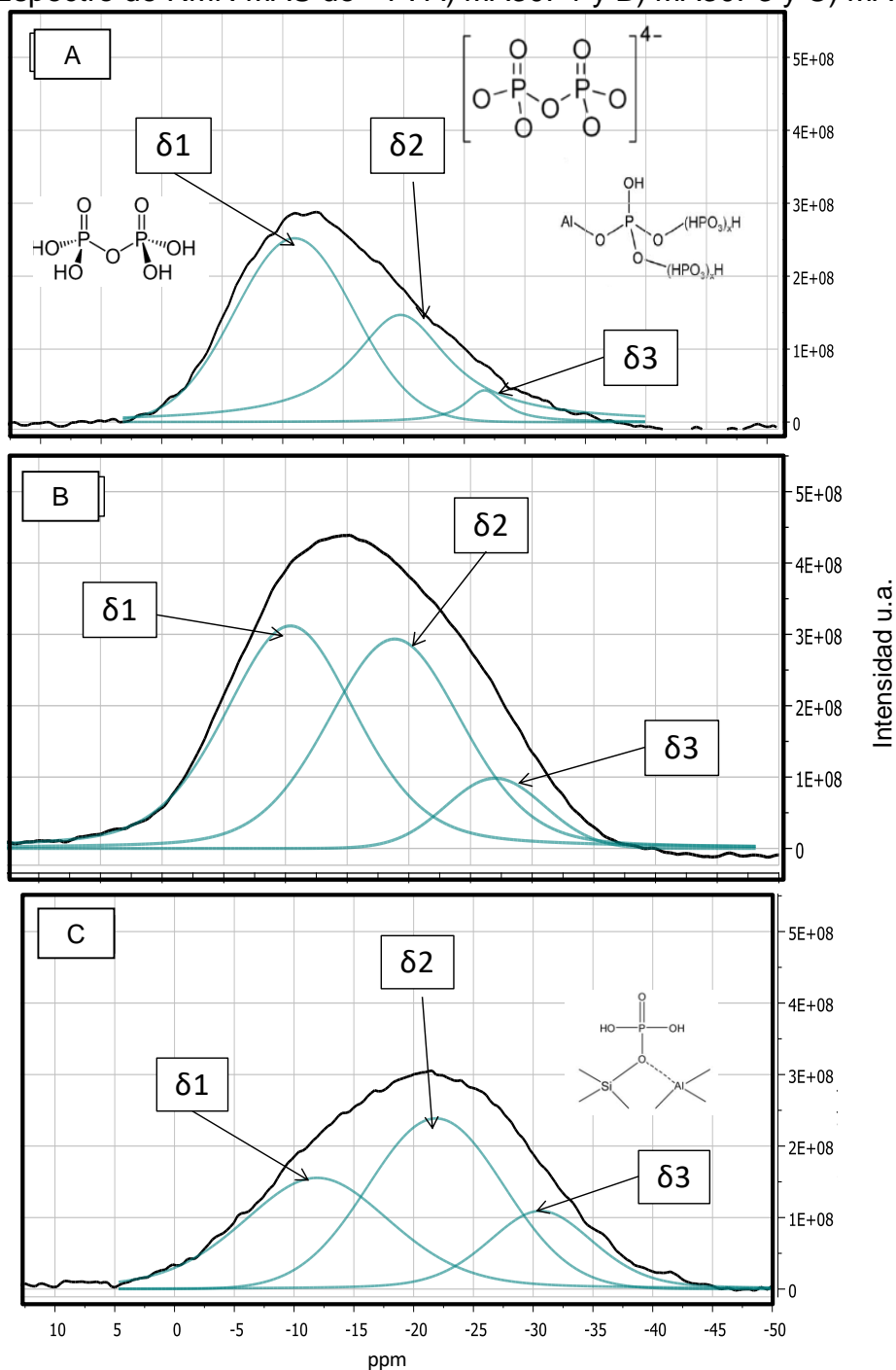
A partir de los resultados obtenidos de RMN MAS de ^{27}Al se puede concluir que:

- La adición de P a la matriz modifica su estructura. La presencia de P en la matriz modifica el entorno químico del Al y es la causa de los cambios observados en las concentraciones relativas de las especies de Al. La adición de P favorece la formación de especies de Al en coordinación pentaédrica y octaédrica.
- La adición de P a la matriz incrementa la estabilidad hidrotérmica, la cual se puede asociar con la presencia de aluminio pentahédrico Al^{V} .

3.2.3. Resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{31}P . Se realizaron pruebas RMN MAS de ^{31}P con el objetivo de comprender la interacción del P con el aluminosilicato.

En la Figura 47 se observa el espectro RMN MAS de ^{31}P de las matrices MA30P1, MA30P3 y MA30P1D.

Figura 47. Espectro de RMN MAS de ^{31}P . A) MA30P1 y B) MA30P3 y C) MA30P1D



En todos los espectros se observa una señal asimétrica con valores de resonancia δ entre 10 y -50 ppm. Se realizó la desconvolución del espectro empleando tres picos que corresponderían a las tres señales reportadas por la literatura para este

tipo de sólidos. En cada pico se identificó un máximo que corresponde a un valor de resonancia δ en el eje x.

- La zona 1 se ubica en los mayores valores de resonancia y se identifica en el espectro como δ_1 . La resonancia en la región entre $\delta_1 \approx -6$ y -11 ppm corresponde a las especies de P en ácido pirofosfórico o grupos terminales en polifosfatos que no están unidos al Al [26, 28, 30, 63].
- La zona 2 es la zona intermedia y se identifica en el espectro como δ_2 . La resonancia en la región entre $\delta_2 \approx -12$ y -19 ppm corresponde a pirofosfatos o polifosfatos de cadena corta unidos a Al [28] [26].
- La zona 3 se ubica en los menores valores de resonancia y se identifica en el espectro como δ_3 . La resonancia en la región entre $\delta_3 \approx -24$ a -40 ppm se divide en dos. La resonancia en la región entre $\delta_3 \approx -24$ a -30 ppm corresponde a grupos de peso molecular medios de polifosfatos unidos o no a Al. Y la resonancia en la región entre $\delta_3 \approx -32$ a -40 ppm que corresponde a grupos medios de polifosfatos unidos a Al o a la presencia de especies $(\text{SiO})_x \text{Al}(\text{OP})_{4-x}$ que se generan por la sustitución de átomos de Si de la estructura por P [26, 28].

En la Tabla 15 se presenta el valor de resonancia δ máximo en el eje x de cada pico junto al porcentaje de área bajo la curva determinados a partir de la desconvolución de los espectros RMN MAS de ^{31}P de las matrices MA30, MA30P1 y MA30P3 frescas y desactivadas.

Tabla 15. RMN MAS de ^{31}P de la matriz con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 con 1 y 3% de P, frescas y desactivadas

Matriz	δ_1		δ_2		δ_3	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%
MA30P1	-11	60	-20	36	-27	4
MA30P3	-11	43	-20	46	-27	10
MA30P1D	-12	35	-22	47	-31	18
MA30P3D	-13	27	-23	56	-31	17

En la Figura 47 y en la Tabla 15 se observa que en ningún espectro se identificó la resonancia en 0 ppm, asociada al ácido fosfórico libre [26, 28, 30, 63]. Aunque el precursor del P que se utilizó en la síntesis fue el ácido fosfórico, el no identificarse éste en el espectro sugiere que el tratamiento térmico realizado a las matrices frescas y desactivadas descompuso el ácido fosfórico en otras especies de P.

Se analizó el efecto del incremento en la concentración de P al comparar los resultados obtenidos de los espectros de RMN MAS de ^{31}P de las matrices MA30P1 y MA30P3 en la Figura 47 A y B. Se observa para las dos matrices, la presencia de las especies de P en las resonancias δ_1 , δ_2 y δ_3 . A medida que el contenido de P aumenta, se incrementa el porcentaje de pirofosfatos o polifosfatos de cadena corta unidos a Al (δ_2), los grupos de peso molecular medios de polifosfatos unidos a Al (δ_3) y disminuyen las especies de P en ácido pirofosfórico o en grupos terminales de polifosfatos que no están unidos al Al (δ_1).

Después del tratamiento hidrotérmico, se observa que los espectros de las matrices desactivadas presentan desplazamientos hacia menores valores de resonancia. Esto sugiere que en la matriz desactivada se va a presentar un incremento en la concentración de grupos de peso molecular medios de polifosfatos unidos a Al, así como la posible presencia de especies $(\text{SiO})_x \text{Al}(\text{OP})_{4-x}$ que se generan por la interacción del P con el aluminosilicato. Por otra parte, se observa la disminución del porcentaje de pirofosfatos o polifosfatos de cadena corta unidos a Al, y la disminución de las especies de P en ácido pirofosfórico y grupos terminales en polifosfatos que no están unidos al Al.

El incremento en la concentración de especies en la región $\delta_3 \approx -24$ y -40 ppm sugiere la transformación de especies de P menos condensadas a más condensadas y la interacción entre el P y la estructura de la matriz. Esta transformación puede ser la causa del incremento en la estabilidad de las matrices al tratamiento con vapor de agua.

A partir de los resultados obtenidos de los espectros RMN MAS de ^{27}Al y RMN MAS de ^{31}P se puede sugerir que la adición de fósforo en la matriz incrementa la estabilidad al tratamiento con vapor de agua debido a la presencia de especies de P más condensadas junto al incremento de las especies de Al pentaédricas.

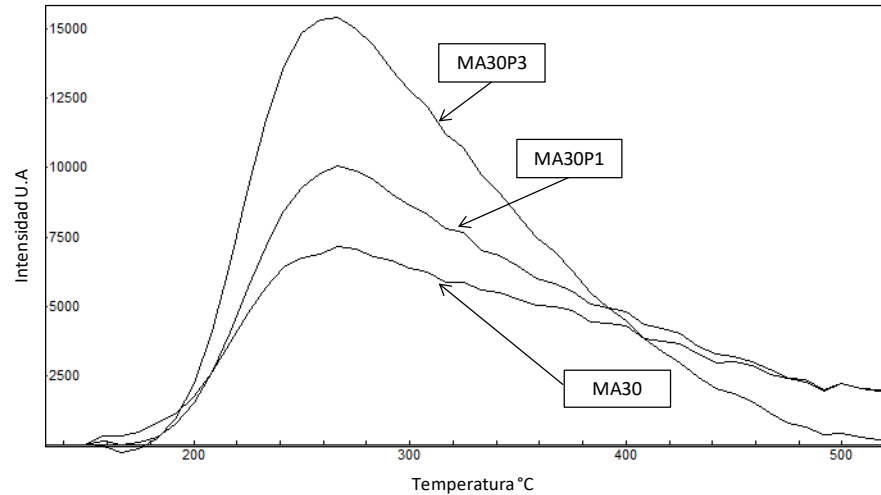
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ

3.3.1. Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD- NH_3). Con el objetivo de estudiar el efecto de la adición de P en la matriz sobre la acidez total se analizaron las matrices con P y sin P frescas y desactivadas, por la técnica de desorción a temperatura programada usando NH_3 como molécula prueba.

En la Figura 48 se presenta los termogramas de TPD- NH_3 de las matrices frescas con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 con contenido de P 0, 1, y 3 % peso (MA30, MA30P1

y MA30P3). En todos los termogramas se observa una banda ancha asimétrica con un máximo alrededor de 250°C.

Figura 48. Termograma de TPD-NH₃ de las matrices frescas con relación Al₂O₃/SiO₂ 30/70 con contenido de fósforo 0, 1, y 3 % peso



El valor de acidez total se calculó a partir el área bajo la curva del termograma y los valores se presentan en la Tabla 16. Se observa que a medida que se incrementa el porcentaje de P en la matriz, se incrementa el valor de la acidez total. Al adicionar 1% peso de P en la matriz, la acidez total se incrementa de 102 a 109 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$. Al adicionar 3% peso de P en la matriz, la acidez total se incrementa de 102 a 141 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$.

Tabla 16. Acidez total a partir de TPD-NH₃ de las matrices con relación Al₂O₃/ SiO₂ 30/70 con contenido de fósforo 0, 1, y 3 % peso frescas y desactivadas

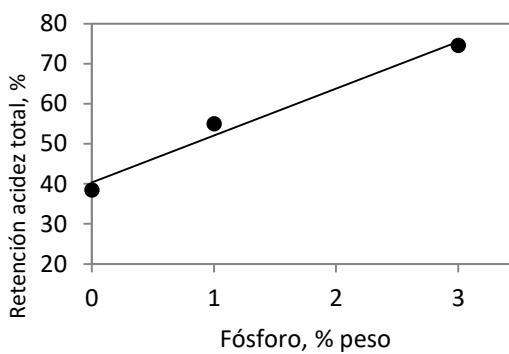
Matiz	Acidez total, $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ muestra
MA30	102
MA30P1	119
MA30P3	141
MA30D	39
MA30P1D	65
MA30P3D	105

Después del tratamiento hidrotérmico, el valor de la acidez total de todas las matrices disminuyó. Sin embargo, se mantuvo la tendencia presentada con las

matrices frescas en donde a medida que se aumentó el contenido de P, se incrementó la acidez total.

Para estudiar la pérdida de acidez en las matrices después del tratamiento hidrotérmico se analizó el porcentaje de retención. El porcentaje de retención se calculó a partir de la relación entre la acidez total de la matriz desactivada y la acidez total de la matriz fresca. En la Figura 49 se presentan los valores del porcentaje de retención de la acidez total en función de la concentración de P en la matriz MA30D.

Figura 49. % Retención de acidez total en función de la concentración de P en la matriz desactivada con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70



En la Figura 49 se observa la relación directa entre porcentaje de retención de la acidez total y la concentración de P en la matriz. Con este resultado se puede sugerir que al adicionar P en la matriz se favorece la formación de especies de P que disminuyen la pérdida de sitios ácidos después del tratamiento hidrotérmico. Este resultado puede estar asociado al incremento en la estabilidad al tratamiento con vapor de agua a medida que se incrementó la concentración de P en la matriz, debido a la presencia de especies de P más condensadas junto al incremento de las especies de Al pentaédricas (resultados de RMN MAS de ^{27}Al y RMN MAS de ^{31}P).

La relación entre la acidez total con la concentración de las especies de Al pentaédricas de las matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 con diferente concentración de P desactivadas se presentan en la Figura 50A. Se observa, que a medida que la concentración de especies de Al pentaédricas se incrementa, la acidez total se incrementa.

Para conocer la concentración relativa de los sitios ácidos de diferente fortaleza que se encuentran en las matrices con P, antes y después de desactivadas y que

pueden estar relacionados con el incremento en la estabilidad y la retención en la acidez, se calculó el área bajo la curva de los picos en la desconvolución del termograma de TPD-NH₃. La desconvolución del espectro se realizó empleando tres picos que corresponderían a las señales reportadas en la literatura para esta técnica. Como se analizó en la sección 2.3.1 a cada zona se le asignó un tipo de fortaleza según el rango de temperaturas de desorción.

Los valores de la concentración relativa de los sitios ácidos débiles, fuertes y de fortaleza intermedia de las matrices MA30, MA30P1 y MA30P3 frescas y desactivadas se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Distribución de la acidez de las matrices con relación Al₂O₃/ SiO₂ 30/70 con contenido de fósforo 0, 1, y 3 % peso frescas y desactivadas

Matriz	Débil <200°C	Intermedia 200-400°C	Fuerte >400°C
MA30 (%)	2	67	31
MA30P1 (%)	1	74	25
MA30P3 (%)	1	90	9
MA30D (%)	5	93	2
MA30P1D (%)	4	89	7
MA30P3D (%)	3	88	9

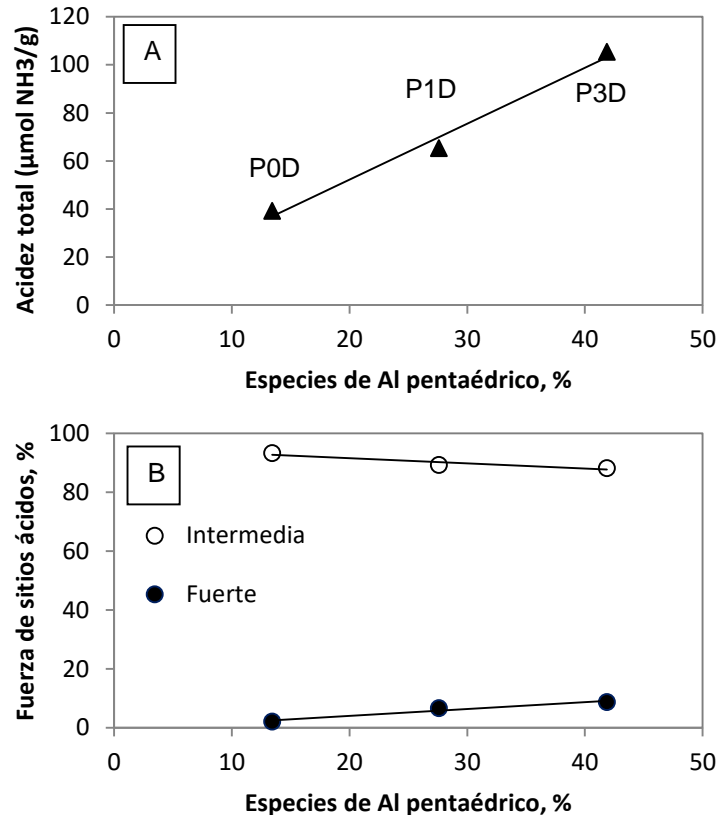
En la Tabla 17 se observa que en las matrices frescas, los sitios ácidos de fortaleza intermedia se presentan en mayor concentración, entre 67 y 90%. Se observa que a medida que se incrementa el contenido de P en la matriz fresca, se incrementa la concentración de sitios ácidos de fortaleza intermedia y disminuyen la concentración de sitios ácidos débiles y fuertes.

Después del tratamiento hidrotérmico se observa que se modifica la concentración relativa de los sitios ácidos de diferente fortaleza. Para las matrices con 1% peso de P y sin P desactivadas, los sitios ácidos de fortaleza intermedia se presentan en mayor concentración y los sitios ácidos fuertes en menor concentración comparados con los presentados para las matrices frescas (MA30 y MA30P1 respectivamente). Se observa también, que el incremento del contenido de P en la matriz desactivada disminuye la concentración de sitios ácidos de fortaleza intermedia e incrementa la concentración de sitios ácidos fuertes.

En la Figura 50B se presenta la concentración de sitios ácidos de diferente fortaleza en función de las especies de Al pentaédricas de las matrices con relación Al₂O₃/

SiO₂ 30/70 con diferente concentración de P desactivadas. Se observa que a medida que se incrementa la concentración de especies de Al pentaédricas, la concentración de sitios ácidos de fortaleza intermedia disminuye levemente y la concentración de sitios ácidos fuertes se incrementa.

Figura 50. A) Acidez total y B) fortaleza de sitios ácidos en función de las especies de Al en coordinación pentaédrica



Con el incremento de la concentración de P en la matriz se presenta mayor acidez y mayor concentración de especies de Al en coordinación pentaédrica. Esta presencia de especies de Al favorece la formación de sitios ácidos fuertes y disminuye la concentración de sitios ácidos de fortaleza intermedia.

A partir de los valores de acidez obtenidos por TPD-NH₃ se observa que la adición de P en las matrices incrementa la acidez total en la matriz. Aunque después del tratamiento hidrotérmico las matrices pierden acidez comparado con los valores reportados para las matrices frescas, la presencia de P en la matriz favorece la formación de especies pentaédricas en la matriz, que a su vez incrementan la

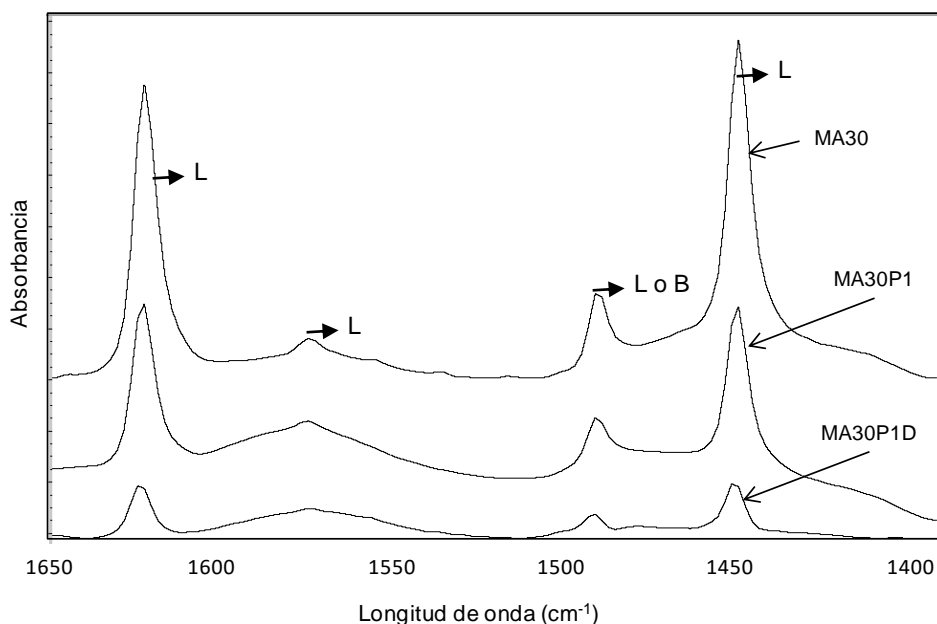
concentración relativa de sitios ácidos fuertes y disminuye la concentración de sitios ácidos de fortaleza intermedia.

3.3.2. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) de piridina

3.3.2.1. Estudio de la acidez en la región 1650 y 1400 cm^{-1} del espectro FT-IR. Se realizó la adsorción y desorción de piridina seguida por espectroscopía de FT-IR, con el objetivo de estudiar el tipo de los sitios ácidos presentes en las matrices. La concentración de los sitios ácidos se calculó a partir de los espectros FT-IR de piridina a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la Figura 51 se presentan los espectros FT-IR de piridina de las matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 sin fósforo y con 1% peso de fósforo fresca y desactivada entre 1650 y 1400 cm^{-1} en donde se observan cuatro señales principales.

- La primera señal en el rango entre 1460 y 1440 cm^{-1} .
- La segunda señal entre 1500 y 1490 cm^{-1} .
- La tercera señal entre 1600 y 1560 cm^{-1}
- Y la cuarta señal entre 1630 - 1610 cm^{-1} .

Figura 51. Espectro FT-IR de desorción de piridina a 350°C de las matrices las matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 sin fósforo y con 1% peso de fósforo fresca y desactivada



Se observa que, al adicionar P en la matriz, se disminuye la intensidad de todas las señales. No se observa desplazamiento en los valores de longitud de onda de los picos. Para analizar el cambio en la acidez de la matriz con P después del tratamiento hidrotérmico, se comparan los espectros de FT-IR de la matriz MA30P1 fresca y desactivada. Se observa que después del tratamiento hidrotérmico de la matriz, la intensidad de todas las señales disminuye. Al igual que lo señalado para las matrices frescas, no se observa desplazamiento en los valores de longitud de onda de los picos.

La señal en 1456, 1575 y 1620 cm^{-1} se presenta por la interacción de la piridina con sitios ácidos tipo Lewis (se presenta como L en la Figura 51). La señal en 1490 cm^{-1} se atribuye a la presencia de sitios ácidos tipo Brønsted y/o Lewis (se presenta como L o B en la Figura 51). En la Figura 51 no se observa la señal en 1540 cm^{-1} que corresponde a la interacción de la piridina con sitios ácidos tipo Brønsted.

En la Tabla 18 se presenta la concentración de los sitios ácidos de las matrices analizadas calculados a partir de la ecuación 2 descrita en el capítulo 1, sección 1.2.5. Se observa que tanto la adición de P en la matriz como el proceso de desactivación disminuyen la concentración de sitios ácidos de Lewis.

El efecto positivo de la adición de P en la matriz se analiza con la cantidad de acidez que la matriz puede retener después del tratamiento hidrotérmico. El porcentaje de retención de sitios ácidos se calcula a partir de la relación entre la concentración de sitios ácidos de la matriz desactivada sobre la matriz fresca. La matriz MA30D tiene un porcentaje de retención de acidez de 21%, mientras que la matriz MA30P1 tiene 28%, es decir, que la presencia de P en la matriz disminuye la pérdida de sitios ácidos después del tratamiento hidrotérmico.

Tabla 18. Concentración sitios ácidos de la matriz con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 sin fósforo y con 1% peso de fósforo fresca y desactivada

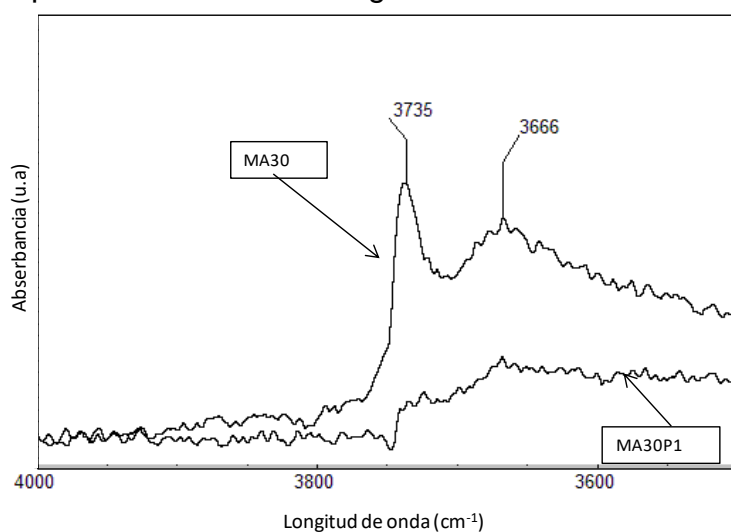
Concentración sitios ácidos, $\mu\text{mol.g}^{-1}$	
350°C	Lewis
MA30	29
MA30P1	11
MA30D	6
MA30P1D	3

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir de espectroscopía de FT-IR de piridina y por TPD- NH_3 , se puede concluir que las matrices con P tienen

principalmente acidez tipo Lewis de fortaleza intermedia y la presencia de P en la matriz incrementa la estabilidad hidrotérmica.

3.3.2.2. Estudio de la acidez en la región de los OH, 4000 y 3200 cm^{-1} del espectro FT-IR. Con el estudio de la región entre 4000 y 3500 cm^{-1} del espectro FT-IR es posible identificar los tipos de grupos hidroxilos presentes en las muestras analizadas. En la Figura 52 se presenta el espectro FT-IR de las matrices MA30 y MA30P1 en la región de OH entre 4000 y 3500 cm^{-1} .

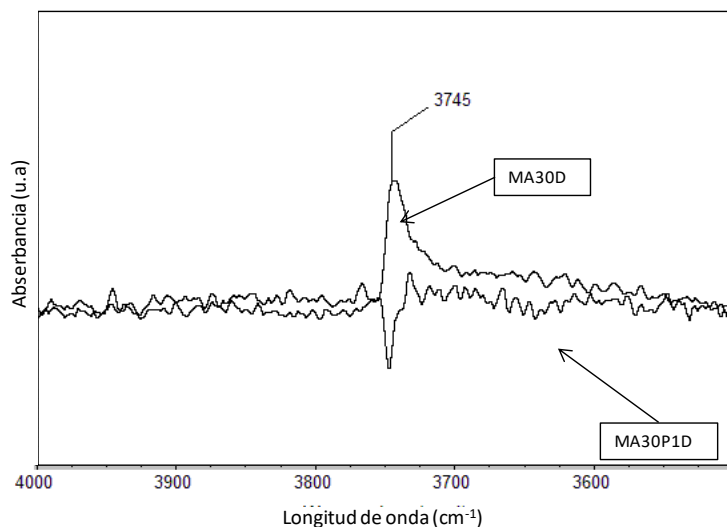
Figura 52. Espectro FT-IR de la matriz fresca con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 sin fósforo y con 1% peso de fósforo en la región 4000 a 3500 cm^{-1}



Como se dijo previamente en la sección 2.3.2.2, para la matriz MA30, antes del tratamiento hidrotérmico, se observan las bandas características de los silanos terminales (Si-OH) alrededor de 3740 cm^{-1} [26, 48, 49] y una segunda banda de OH a una menor frecuencia alrededor de 3666 cm^{-1} asociado a una acidez tipo Brønsted (Al-OH) por la presencia de Al en la estructura del aluminosilicato [49, 62] (Tabla 11). Se observa que, al adicionar el P a la matriz, la concentración de grupos silanol y los grupos OH unidos a Al en la matriz disminuyen.

En la Figura 53 se presentan los espectros de las matrices MA30D y MA30P1D que muestra el efecto del tratamiento hidrotérmico sobre las matrices MA30 y MA30P1. En el espectro de la matriz MA30D se identifica la banda de adsorción en 3735 cm^{-1} asociada a la presencia de grupos silanol, a diferencia del espectro de la matriz M30P1D donde la banda en 3735 cm^{-1} desaparece.

Figura 53. Espectro FT-IR en la región 4000 y 3500 cm^{-1} de las matrices con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 sin fósforo y con 1% peso de fósforo desactivadas



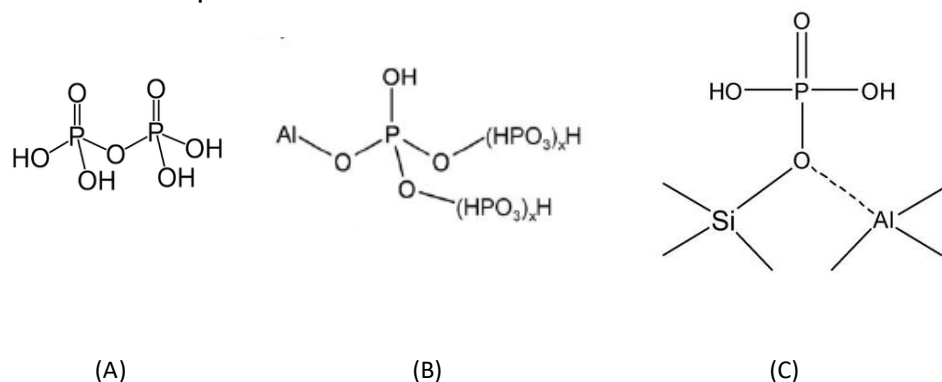
Se puede sugerir entonces que la presencia de P en los aluminosilicatos disminuye los grupos silanol terminal y los hidroxilos asociados a la presencia de Al. Este resultado puede explicar para la matriz con P la no presencia de sitios ácidos de Brønsted y la disminución en la concentración de sitios ácidos comparado con la matriz sin modificar.

Las especies de P formadas son de tipo (P-OH). En este trabajo no fue posible identificar claramente la banda 3675cm^{-1} que confirma la presencia en la matriz de estas especies. Sin embargo, la formación de las especies tipo (P-OH) se confirmó con la prueba RMN MAS de ^{31}P . Las especies de P que podrían formarse se presentan en la Figura 54.

La Figura 54A corresponde a las especies de P en ácido pirofosfórico, que junto a especies de P con grupos terminales en polifosfatos que no están unidos al Al podrían encontrarse en las matrices con P analizadas y como se describió previamente en la sección 3.2.3, su concentración disminuye a medida que el contenido de P aumenta.

A diferencia de las especies que se pueden encontrar en la matriz con concentraciones de P más altas o después del tratamiento hidrotérmico en especies de P en polifosfatos unidos a Al más condensados (Figura 54B) y las especies $(\text{SiO})_x\text{Al}(\text{OP})_{4-x}$ (Figura 54C) que se generan por la sustitución de átomos de Si del aluminosilicato por P.

Figura 54. Representación de especies de fósforo. A) Ácido pirofosfórico, B) Aluminofosfato y C) especies de P que se generan por la sustitución de átomos de Si de la estructura por P.



Al finalizar el estudio de la acidez por espectroscopía FT-IR de piridina se puede concluir que: las matrices modificadas con P presentan acidez tipo Lewis y en comparación con la concentración en la matriz sin P se presenta la disminución en concentración de este tipo de sitios ácidos y la disminución de la concentración de los silanoles y los hidroxilos asociados a Al. A partir de los resultados RMN ^{31}P , IR en la región de OH, piridina y acidez por desorción de amoníaco permiten proponer que al adicionar fósforo a la sílice-alúmina se forma especies tipo (P-OH) como polifosfatos de aluminio y polifosfatos de aluminio y silicio.

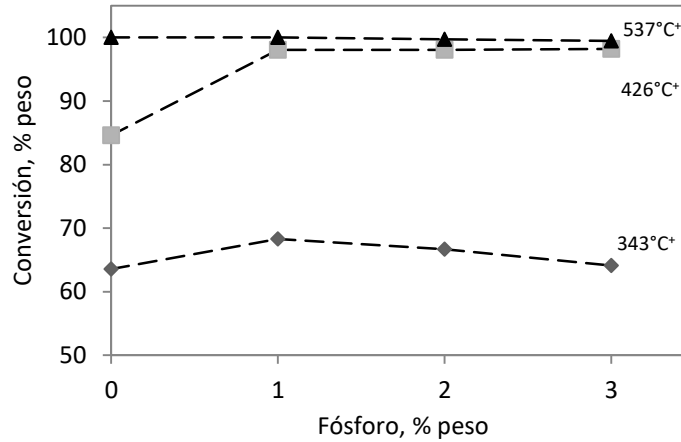
3.4. EVALUACIÓN CATALÍTICA

3.4.1. Estudio de la conversión de la carga VGO/DMO sobre matrices modificadas con P. La evaluación catalítica de las matrices desactivadas modificadas con P se realizó en la unidad de microactividad MAT. En la evaluación se utilizó la carga VGO/DMO.

En las Figura 55 se presentan los resultados de conversión de la carga VGO/DMO en función de la concentración de P de las matrices desactivadas con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 con contenido de fósforo 0, 1, 2 y 3 % peso de P frescas y desactivadas.

En la Figura 55 se observa que a medida que la concentración de P se incrementa en la matriz, el valor de conversión $343\text{ }^\circ\text{C}^+$ aumenta hasta un valor máximo para la matriz con 1% peso de P. Para concentraciones de P superiores, la conversión $343\text{ }^\circ\text{C}^+$ disminuye.

Figura 55. Conversión de las fracciones 343 °C+, 426 °C+ y 537 °C+ de la carga VGO/DMO en función de la concentración de P en la matriz con relación Al₂O₃/ SiO₂ 30/70



Se observa que, al incrementar la concentración de P en la matriz, se incrementa el valor de conversión 426 °C+. Mientras en el sólido sin P la conversión de la fracción 426 °C+ es del 85% en el mismo sólido con 1% peso de P es del 98%. Para concentraciones de P superiores, la conversión permanece constante. En la Figura 55 se destaca que la conversión de la fracción 537 °C+ fue del 100% para todas las matrices independiente del contenido de P adicionado.

3.4.2. Estudio de la selectividad de productos obtenidos a partir de la prueba MAT con carga VGO/DMO. En las Figuras 56-59 se presenta la selectividad a GLP, gasolina, ALC y coque en función de la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO sobre las matrices con diferente concentración de fósforo (símbolo en la gráfica ●). En las cuatro Figuras se incluyen los resultados de la evaluación de las matrices de FCC desactivadas sobre los tres gasóleos: LGO, VGO y VGO/DMO; esto con el objetivo de comparar el efecto de la adición de P en la matriz (Figuras 24 a la 27). Se observa que la selectividad a GLP, gasolina y coque se incrementa en función de la conversión a diferencia de la selectividad a ALC que se mantiene constante al incrementarse la conversión.

A un mismo nivel de conversión la selectividad a GLP, gasolina y ALC es la misma obtenida de la evaluación de las matrices con P (●) y sin P (■) con la carga VGO/DMO. Se destaca en la Figura 59 que la selectividad a coque obtenida de la evaluación de las matrices con P (●) es inferior a la obtenida con las matrices y sin P (■) con la carga VGO/DMO.

Figura 56. Selectividad a GLP en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas y en función de la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo (●)

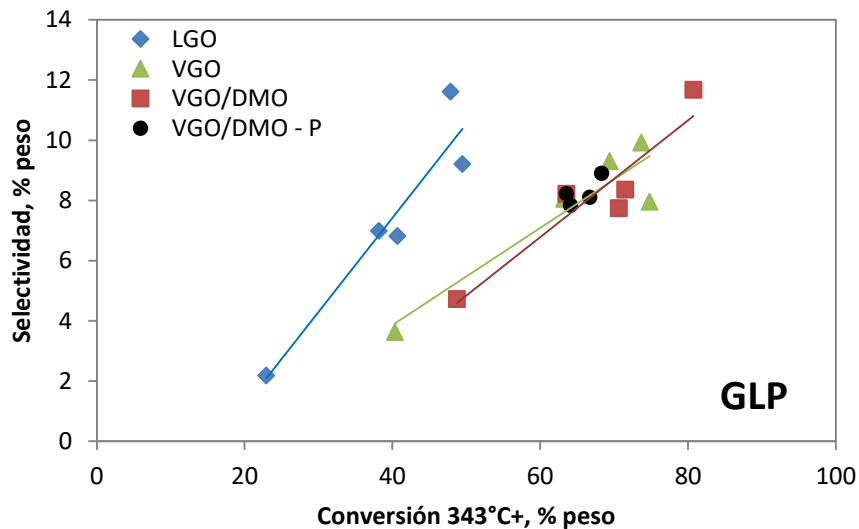


Figura 57. Selectividad a Gasolina en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas y en función de la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo (●)

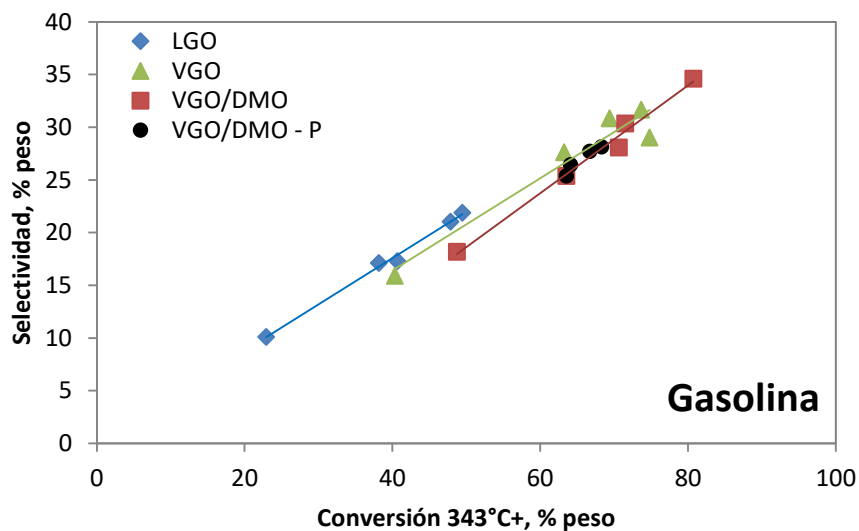


Figura 58. Selectividad a ALC en función de la conversión 343°C⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas y en función de la conversión 343°C⁺ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo (●)

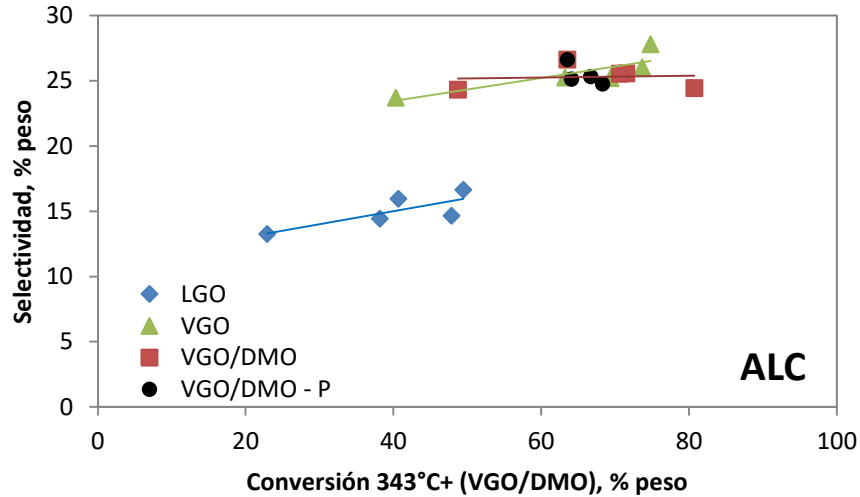
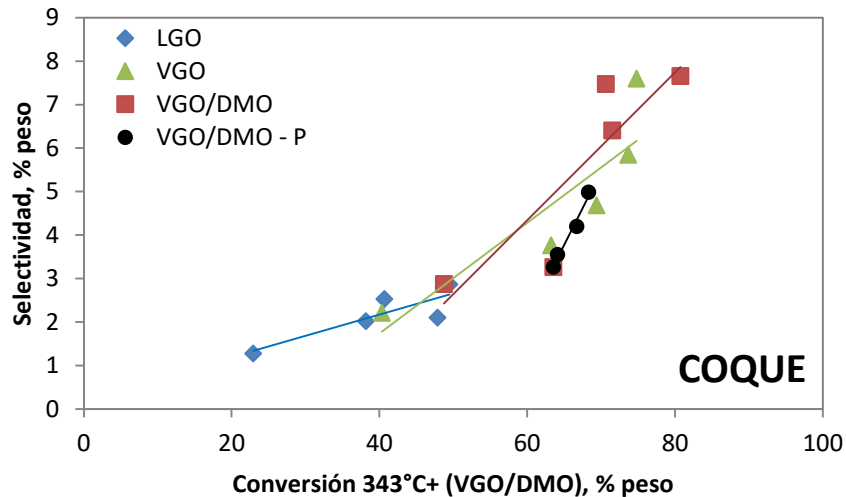


Figura 59. Selectividad a coque en función de la conversión 343°C⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas y en función de la conversión 343°C⁺ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo (●)



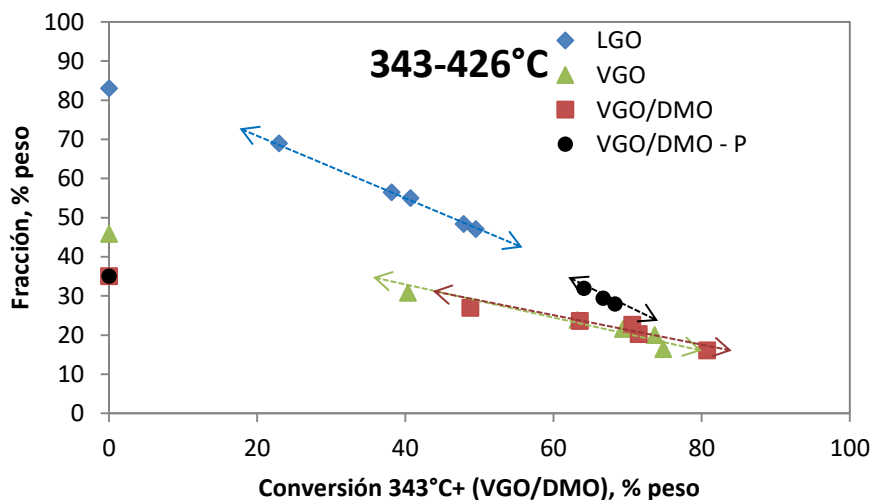
En la Figuras 60 a la 62 se presentan la reactividad de las fracciones 343-426°C, 426-537°C y 537°C⁺ en función de la conversión 343°C⁺ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas y en función de la

conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo.

El punto en conversión 343°C+ igual a cero corresponde al porcentaje de la fracción 343-426°C (Figura 60), de la fracción 426-537°C (Figura 61) y de la fracción 537°C+ (Figura 62) inicial en la carga. Este porcentaje inicial para las tres fracciones, 343-426°C, 426-537°C y 537°C+, es siempre superior al observado después de la reacción de las cargas sobre las matrices desactivadas.

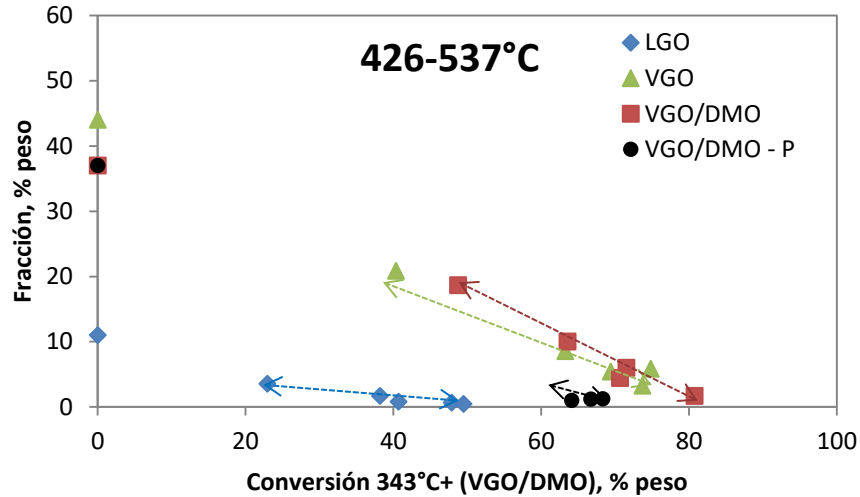
En la Figura 60 y 61 se observa que la reactividad del APC (fracción 343-426°C) y la fracción 426 - 537°C cambian cuando se adiciona fósforo a la matriz. A un mismo nivel de conversión, se observa que la reactividad del APC disminuye en la evaluación de las matrices con P mientras que la reactividad de la fracción 426-537°C aumenta.

Figura 60. Fracción 343 -426°C en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas y en función de la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo (●)



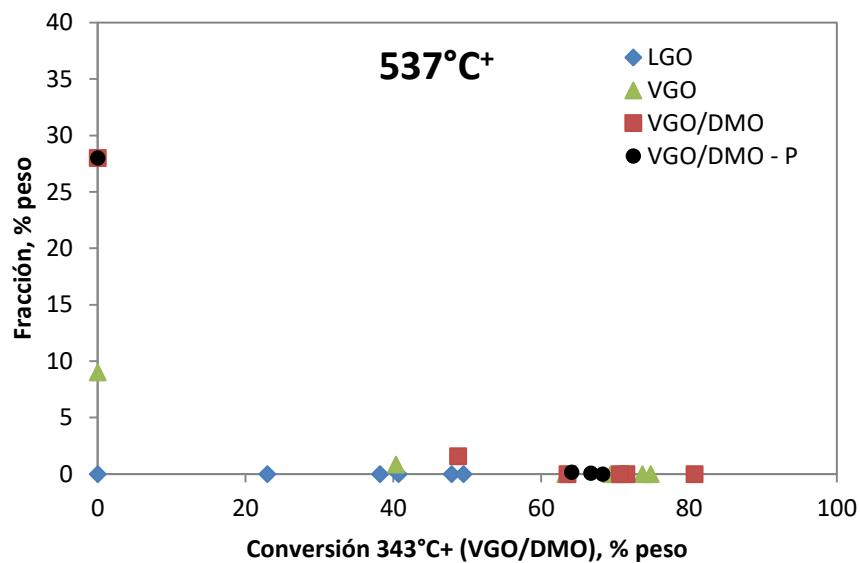
El porcentaje de la fracción 426-537 °C para la matriz sin P es de 10% peso y al adicionar P este valor disminuye al 1% peso. La conversión de casi la totalidad la fracción 426-537°C sugiere que las nuevas especies de P formadas le otorgan a la matriz la distribución de tamaño de poro, concentración y fortaleza y de sitios ácidos que favorecen el pre-craqueo de las moléculas grandes de hidrocarburo.

Figura 61. Fracción 426 - 537°C en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas y en función de la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo (●)



En la Figura 62 se presenta la reactividad de la fracción 537°C+ en la evaluación de las matrices desactivadas y de las matrices con diferente concentración de fósforo

Figura 62. Fracción 537°C+ en función de la conversión 343°C+ de las cargas LGO, VGO y VGO/DMO de la evaluación de las matrices desactivadas y en función de la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo (●)

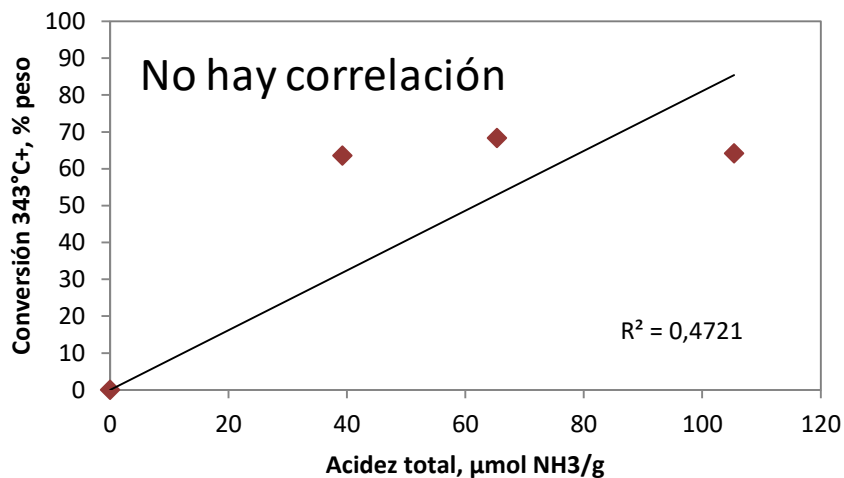


Se observa que solo se presenta un porcentaje de la fracción 537°C+ que corresponde al obtenido con la evaluación de la matriz MAOD con la carga VGO/DMO (■). En la evaluación de las matrices con diferente concentración de fósforo (●) el porcentaje de la fracción 537°C+ disminuyó a cero.

A continuación, se analiza la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO sobre las matrices con diferente concentración de fósforo en función de algunas propiedades texturales y de acidez.

En la Figura 63 se presenta la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO en función de la acidez total de la matriz determinado por TPD-NH₃. Al incrementar la concentración de P en la matriz, el valor de acidez total se incrementa, sin embargo, el valor de la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO permanece casi constante. Con estos resultados no es posible correlacionar de forma lineal la conversión de la carga con el valor de la acidez total de la matriz.

Figura 63. Conversión 343 °C+ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo en función de la acidez total de determinado por TPD-NH₃

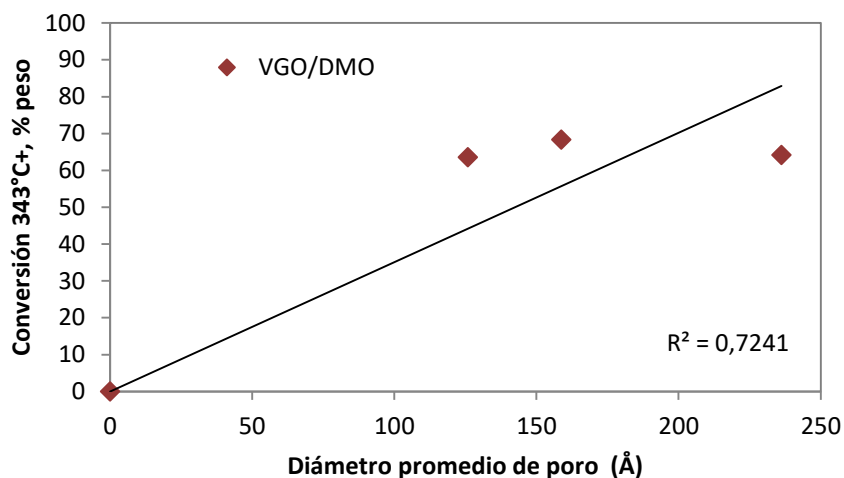


En la Figura 64 se presenta la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo en función del diámetro promedio de poro.

Se observa que igual a lo observado en la Figura 63, no es posible correlacionar de forma lineal la conversión de la carga VGO/DMO con el valor del diámetro promedio de poro de la matriz con diferente concentración de fósforo. Al incrementar la

concentración de P en la matriz, el valor del diámetro promedio de poro se incrementa mientras el valor de la conversión 343°C⁺ de la carga VGO/DMO permanece casi constante.

Figura 64. Conversión 343 °C⁺ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo en función del diámetro promedio de poro

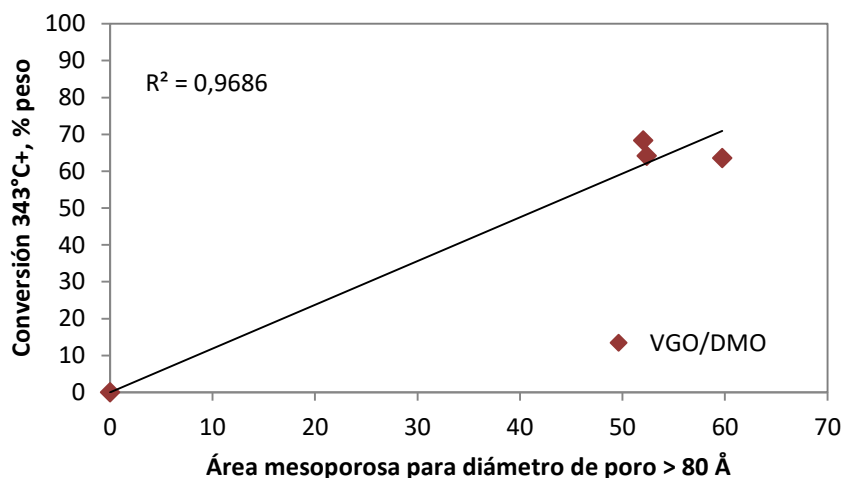


A continuación, se realizó el mismo análisis realizado en el capítulo 2 con las matrices de FCC con diferente contenido de Al. Se analizó la conversión 343°C⁺ de la carga VGO/DMO en función de un área mesoporosa con diferentes rangos de diámetros de poro. Los mejores resultados se obtuvieron para el área mesoporosa con diámetros de poro superiores a 80 Å de las matrices con diferente concentración de fósforo.

En la Figura 65 se presenta la correlación entre la conversión 343°C⁺ de la carga VGO/DMO en función del área mesoporosa con diámetros de poro superiores a 80 Å de las matrices con diferente concentración de fósforo.

En la Figura 65 se observa una correlación lineal entre la conversión 343 °C⁺ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo y el área mesoporosa con diámetros de poro superiores a 80 Å. A partir de este resultado se puede concluir que existe una zona mesoporosa en la que la acidez es accesible a cargas pesadas con diámetros de poro superiores a 80 Å.

Figura 65. Conversión 343 °C+ de la carga VGO/DMO sobre matrices con diferente concentración de fósforo en función del área mesoporosa con diámetros de poro superiores a 80 Å



Al finalizar la sección de evaluación catalítica se concluye que:

- Adicionar P a la matriz incrementa la conversión de las fracciones 343 °C+ y 426 °C+ de gasóleos de vacío. La conversión de la fracción 537 °C+ fue del 100% peso para todas las matrices independientemente del contenido de P.
- Se destaca el incremento en la conversión de la fracción 343 - 426 °C al adicionar P en la matriz. Se sugiere que las nuevas especies de P formadas le otorgan a la matriz las propiedades texturales, estructurales y de acidez, específicamente una zona mesoporosa en la que la acidez es accesible a cargas pesadas con diámetros de poro superiores a 80 Å que favorecen el pre-craqueo de las moléculas grandes de hidrocarburo sin incrementar la formación de coque.

3.4.3. Estudio de la conversión de la carga VGO/DMO sobre catalizadores de FCC con diferente concentración de zeolita. En esta sección se estudia la conversión de la carga VGO/DMO sobre catalizadores de FCC. Los catalizadores están compuestos de zeolita, matriz y material inerte en diferentes concentraciones.

Se sintetizaron catalizadores con:

- 40% peso de matriz.
- 0-30% peso de zeolita.

- 30-60% peso de material inerte.

Se utilizó una zeolita comercial de *Zeolyst* identificada como CBV 740 (Caracterización Anexo 2). La matriz utilizada fue la preparada con relación Al_2O_3/SiO_2 30/70 con 1 y 3% peso de P y el material inerte es caolín. La metodología de síntesis y la nomenclatura se presenta en la sección 1.1.3.

Las propiedades texturales de los catalizadores se calcularon a partir de las isotermas de adsorción – desorción de N_2 a 77 K. En la Tabla 19 se presentan los resultados de la caracterización de matrices y catalizadores de FCC frescos y desactivados.

Tabla 19. Propiedades texturales de catalizadores de FCC frescos y desactivados

Matriz	A_{BET}^a	A_{Micro}^b	A_{Meso}^c	$A_{Meso t}^d$	Ret A_{BET}^e	Ret A_{Micro}^f	Ret A_{Meso}^g
MA30	105	12	92	-	-	-	-
MA30Z10	151	51	101	102	-	-	-
MA30Z10P3	101	36	66	57	-	-	-
MA30Z30	303	138	166	122	-	-	-
MA0Z30P1	202	43	159	100	-	-	-
MA30D	93	21	72	-	89	<100	78
MA30Z10D	123	35	88	-	81	70	87
MA30Z10P3D	77	22	55	-	76	61	84
MA30Z30D	242	111	131	-	80	80	79
MA0Z30P1D	142	30	112	-	70	69	70

^a Área superficial BET en (m^2/g); ^b Área Microporo en (m^2/g); ^c Área Mesoporo en (m^2/g); ^d Área Mesoporo teórica del catalizador preparado a partir del área de zeolita pura en (m^2/g); ^e %Retención de área superficial BET en (%); ^f %Retención de área Microporo en (%); ^g %Retención de área Mesoporo en (%).

Se observa que, al aumentar la concentración de zeolita en la matriz, el área superficial BET, el área de microporo y mesoporo se incrementan. Al adicionar P a los catalizadores con zeolita, el área superficial BET, el área de microporo y mesoporo disminuyen. Este cambio en los valores de área concuerdan con lo reportado en la literatura en donde se describen señalan efectos negativos después de la incorporación del P entre los que se encuentran la pérdida de la microporosidad de la zeolita [26, 28].

La columna de área de mesoporo teórica del catalizador preparado a partir del área de zeolita pura se presenta para analizar la calidad de la preparación. El área de mesoporo teórica se calculó a partir de los datos de área de mesoporo de la zeolita fresca y de la matriz fresca con relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 30/70 sin P y con 1 y 3% peso de P.

Al comparar los resultados de esta columna con los valores reportados para el área de mesoporo se observa que son similares, con una diferencia cercana al 10% para los catalizadores con zeolita del 10% peso y con una diferencia cercana al 30% para los catalizadores con zeolita del 30% peso.

En la parte inferior de la tabla se presenta la caracterización de las matrices desactivadas modificadas con zeolita y P. Se observa la disminución en el área superficial BET, área de microporo y área de mesoporo de todas las matrices después del tratamiento hidrotérmico.

Para analizar la pérdida de área después del proceso hidrotérmico, se calculó el porcentaje de retención de área. El porcentaje de retención se define como la relación entre el área de la matriz desactivada y el área de la matriz fresca.

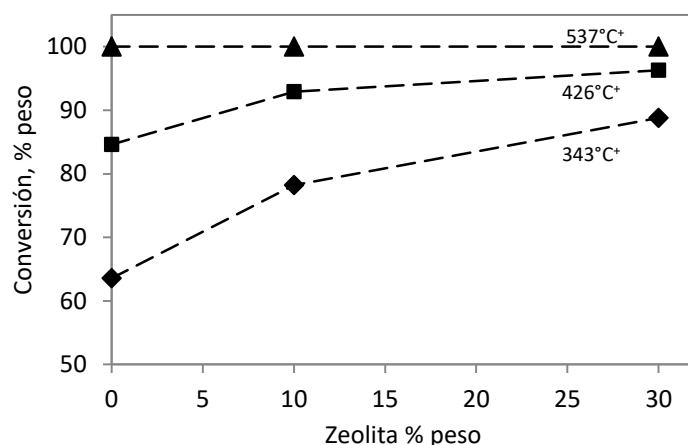
Se observa que ninguna matriz con zeolita modificada con P presenta porcentajes de retención de área superficial BET ni de área mesoporosa superior al porcentaje de retención reportada por la matriz sin modificaciones MA30. De acuerdo trabajos de investigación reportados en la literatura se esperaba que el P pudiera prevenir la pérdida de área del catalizador y de esta forma incrementar la estabilidad [26-28], sin embargo se presentó lo contrario, ninguna matriz con P presentó los mayores porcentajes de retención, los mayores porcentajes de retención se obtienen con la matriz con 10% de zeolita sin P.

La evaluación catalítica de los catalizadores compuestos por zeolita y matrices desactivadas y modificadas con P se realizó en la unidad de microactividad MAT con la carga mezcla VGO/DMO.

En la Figura 66 se presentan los resultados de conversión de las diferentes fracciones que componen la carga VGO/DMO en función de la concentración de zeolita en la matriz MA30D.

Se observa que a medida que se incrementa la concentración de zeolita en la matriz, la conversión de las fracciones 343 °C+ y 426 °C+ se incrementa. Al parecer cerca del 94% de conversión de la fracción 426 °C+ observada sobre el catalizador con 10% de zeolita, un 84% se realiza sobre la matriz. En el caso de la fracción menos reactiva, fracción 343 °C+, el aporte de la zeolita es mucho mayor. La conversión de la fracción más pesada 537 °C+ fue del 100% peso para todas la matrices independiente de la concentración de zeolita.

Figura 66. Conversión de las fracciones 343 °C+, 426 °C+ y 537 °C+ de la carga VGO/DMO en función de la concentración de zeolita en la matriz desactivada con relación Al₂O₃/ SiO₂ 30/70



En la Tabla 20 se presenta la conversión de las fracciones 343 °C+, 426 °C+ y 537 °C+ de la carga VGO/DMO en función del contenido de P.

Tabla 20. Conversión de las fracciones 343 °C+, 426 °C+ y 537 °C+ de la carga VGO/DMO para diferentes contenidos de P en catalizadores de FCC frescos y desactivados

	MA30D	MA30Z10D	MA30Z10P3D	MA30Z30D	MA30Z30P1D
Conv (343°C+) (%)	64	78	78	89	89
Conv (426°C+) (%)	85	93	91	96	96
Conv (537°C+) (%)	100	100	100	100	100

En la Tabla 20 se observa que para el catalizador MA30Z10D, la adición de 3% peso de P disminuye la conversión 426 °C+ de 93 a 91% en peso, mientras que conversión 343 °C+ permanece constante. Se observa que la conversión de la fracción 537 °C+ fue del 100% peso para todas los catalizadores independiente del

contenido de P. Se observa que adicionar 1% peso de P el catalizador MA30Z30D, no modifica la conversión de la carga.

En la Tabla 21 se presentan los rendimientos de los productos de reacción de la carga VGO/DMO en función de la concentración de P en catalizadores de FCC.

Tabla 21. Rendimientos de los productos de reacción de la carga VGO/DMO en función de la concentración de P en catalizadores de FCC desactivados

Catalizador	MA30D	MA30Z10D	MA30Z10P3D	MA30Z30D	MA30Z30P1D
	% peso				
Gas Seco	3.0	2.5	2.3	2.7	3.0
GLP	8.2	3.5	3.7	15.1	15.4
Gasolina	25.4	35.0	36.4	43.3	43.3
ALC	26.6	32.3	32.8	20.6	20.1
APC	23.5	15.4	14.4	7.9	7.9
Slurry 1	10.0	4.6	6.0	2.4	2.6
Slurry 2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Coque	3.3	3.8	3.0	7.9	7.8

Al comparar los rendimientos de los dos catalizadores con contenido de zeolita del 10% peso, se observa que al adicionar 3% peso de P en el catalizador se incrementan los rendimientos de gasolina y ALC en 1.4% y 0.5% respectivamente. Sin embargo, los mayores beneficios se observan en los rendimientos a coque los cuales son inferiores al caso del sólido que no tenía P en 0.8%, casi 0.3% inferior al rendimiento a coque del catalizador sin zeolita. Estos resultados indican que las modificaciones creadas en el catalizador por la presencia del P en cuanto a disminución de sitios ácidos y fortaleza, así como incremento de mesoporosidad y tamaño de diámetro promedio favorecen el craqueo de las moléculas más grandes de la carga, disminuyendo el tránsito de las moléculas, evitando de esta manera la formación de coque.

Al comparar los resultados de los dos catalizadores con contenido de zeolita del 30% peso en la Tabla 21 se destaca que, aunque la presencia de P en el catalizador modifica las propiedades texturales comparado con el catalizador sin P, adicionar 1% peso de P en el catalizador no modifica los rendimientos de los productos de reacción. Este resultado permite concluir que la concentración alta de zeolita de 30% peso en un catalizador modificado con P inhibe el efecto positivo del P sobre la selectividad a productos valiosos.

A partir de los resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores de FCC con la carga VGO/DMO se concluye que:

- Modificar con P un catalizador de FCC que tiene bajo contenido de zeolita (10% peso), modifica tanto las propiedades texturales como la conversión de la carga; la selectividad a productos valiosos se incrementa y se destaca la disminución de la selectividad a coque y la fracción de APC. Si la adición de P se realiza a un catalizador de FCC con alto contenido de zeolita (30% peso), aunque se modifican las propiedades texturales, la conversión de la carga permanece constante, es decir, la alta concentración de zeolita en el catalizador inhibe el efecto positivo del P sobre la selectividad a productos valiosos.

3.5. CONCLUSIONES **CAPÍTULO 3**

A partir de la metodología utilizada en esta investigación fue posible obtener aluminosilicatos amorfos con concentración de fósforo entre el 1 y 3% peso. La adición de fósforo en la matriz incrementa la estabilidad al tratamiento con vapor de agua debido a la presencia de especies de fósforo más condensadas junto al incremento de las especies de aluminio pentaédricas.

Adicionar fósforo al catalizador incrementa la conversión de las fracciones 343 °C⁺ y 426 °C⁺ de gasóleos de vacío en donde se destaca el incremento en la conversión de la fracción 426-537 °C. Las nuevas especies de fósforo formadas pueden favorecer la presencia de una zona mesoporosa en la que la acidez es accesible a cargas pesadas con diámetros de poro superiores a 80 Å, que favorecen el pre-craqueo de las moléculas grandes de hidrocarburo sin incrementar la formación de coque.

Finalmente, al estudiar el efecto de la modificación con fósforo de catalizadores de FCC compuestos de zeolita, matriz y material inerte se concluye que la presencia de fósforo en un catalizador de FCC que tiene bajo contenido de zeolita (10% peso), modifica tanto las propiedades texturales como la conversión de la carga; la selectividad a productos valiosos se incrementa y se destaca la disminución del rendimiento a coque y la fracción de APC. Si la adición de fósforo se realiza a un catalizador de FCC con alto contenido de zeolita (30% peso), aunque se modifican las propiedades texturales, la conversión de la carga permanece constante, es decir, la alta concentración de zeolita en el catalizador inhibe el efecto positivo del P sobre la selectividad a productos valiosos.

4. CONCLUSIONES

Se estudió el efecto de la modificación del contenido de aluminio y la adición de fósforo como dopante en aluminosilicatos amorfos para su uso como matrices activas en catalizadores de FCC.

Con la preparación utilizada en esta investigación se obtuvieron aluminosilicatos amorfos mesoporosos con redes de poros accesibles de diferente forma y tamaño. La caracterización de los aluminosilicatos confirma la presencia de sitios ácidos tipo Lewis de fortaleza intermedia. Estas propiedades promueven el pre - craqueo de grandes moléculas de hidrocarburos.

Tanto el incremento en el contenido de aluminio en la matriz como el tratamiento hidrotérmico favorecen la presencia de especies de aluminio de coordinación octaédrica. Estas especies de aluminio están presentes en la superficie del aluminosilicato y podrían actuar como cationes de compensación la carga y como óxido de aluminio amorfo que se pudo formar durante la preparación.

La conversión y selectividad obtenidas en la evaluación de los aluminosilicatos sintetizados con los gasóleos no son sólo función del tipo y fortaleza de los sitios ácidos, sino que está también directamente relacionada con la zona mesoporosa. Existe una zona mesoporosa en la que la acidez es accesible a cargas pesadas y para las matrices desactivadas analizadas se encuentra ubicada en el área de mesoporo con diámetros de poro superiores a 60 Å. A medida que esta zona mesoporosa se incrementa, la conversión 343°C+ de la carga VGO/DMO se incrementa.

A partir de los resultados de la evaluación con tres gasóleos de diferente origen se concluye, que las matrices sintetizadas en esta investigación favorecen el craqueo de grandes moléculas de hidrocarburo con la conversión total de la fracción 537°C+ y a su vez la fracción 343 °C+ es la menos reactiva. Se destacan grandes diferencias en la selectividad del APC y ALC en función del origen de la carga. El APC proveniente del VGO y VGO/DMO es más reactivo y selectivo hacia el ALC que el proveniente del ALC.

A partir de la metodología utilizada en esta investigación fue posible obtener aluminosilicatos amorfos con concentración de fósforo entre el 1 y 3% peso. La adición de fósforo en la matriz incrementa la estabilidad al tratamiento con vapor de

agua debido a la presencia de especies de fósforo más condensadas junto al incremento de las especies de aluminio pentaédricas.

Adicionar fósforo a la matriz incrementa la conversión de las fracciones 343 °C⁺ y 426 °C⁺ de gasóleos de vacío en donde se destaca el incremento en la conversión de la fracción 426-537 °C. Las nuevas especies de fósforo formadas pueden favorecer la presencia de una zona mesoporosa en la que la acidez es accesible a cargas pesadas con diámetros de poro superiores a 80 Å, que favorecen el pre-craqueo de las moléculas grandes de hidrocarburo sin incrementar la formación de coque.

Finalmente, al estudiar el efecto de la modificación con fósforo de catalizadores de FCC compuestos de zeolita, matriz y material inerte se concluye que la presencia de fósforo en un catalizador de FCC que tiene bajo contenido de zeolita (10% peso), modifica tanto las propiedades texturales como la conversión de la carga; el rendimiento a productos valiosos se incrementa y se destaca la disminución del rendimiento a coque y la fracción de APC. Si la adición de fósforo se realiza a un catalizador de FCC con alto contenido de zeolita (30% peso), aunque se modifican las propiedades texturales, la conversión de la carga permanece constante, es decir, la alta concentración de zeolita en el catalizador inhibe el efecto positivo del fósforo sobre el rendimiento de productos valiosos.

REFERENCIAS

1. SPEIGHT, J.G. The Refinery of the Future. Elsevier Science, 2010.
2. CERQUEIRA, H.S., et al. Deactivation of FCC catalysts. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008. No. 292(1–2), p. 1-13.
3. VOGT, E.T.C. y WECKHUYSEN, B.M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. En: Chemical Society Reviews, 2015. No. 44(20), p. 7342-7370.
4. SCHERZER, J. Designing FCC catalysts with high-silica Y zeolites. En: Applied Catalysis, 1991. No. 75(1), p. 1-32.
5. Xu, S., et al. A high-surface-area silicoaluminophosphate material rich in Brønsted acid sites as a matrix in catalytic cracking. En: Journal of Natural Gas Chemistry, 2012. No. 21(6), p. 685-693.
6. PEREGO, C. AND R. MILLINI. Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials. En: Chemical Society Reviews, 2013. No. 42(9), p. 3956-3976.
7. W.R. GRACE & COMPANY.-CONN. Guide to Fluid Catalytic Cracking. Vol. 1. 1993.
8. HOLLAND, B.T., SUBRAMANI, V y GANGWAL, S.K. Utilizing Colloidal Silica and Aluminum-Doped Colloidal Silica as a Binder in FCC Catalysts: Effects on Porosity, Acidity, and Microactivity. En: Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. No. 46(13), p. 4486-4496.
9. WRIGHT, P.A. Acid Catalysts. En: Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2001. p. 1-6.
10. WORMSBECHER, R. y HUNT L. FCC Cracking and Catalyst Fundamentals. En Ecopetrol –Barrancabermeja & ICP Seminars. Piedecuesta 2009.
11. AL-KHATTAF, S., Diffusion and reaction of hydrocarbons in FCC catalysts. Ontario, Canadá. Faculty of graduate studies, The University of Western. 2001. p. 391.
12. MAGLIO, A., et al., Advanced FCC catalyst matrix technology for reduced coke and slurry yields. Refiningonline [Online], 1994.

13. SADEGHBEIGI, R. Chemistry of FCC Reactions. En: Fluid Catalytic Cracking Handbook. 2 ed. Houston: Gulf Professional Publishing: 2000. p. 125-138.
14. SILVERMAN, L.D., et al. Matrix effects in catalytic cracking. Refining [Online], 1986. Citado 2 noviembre de 2011.
15. HAYWARD, C.-M.T. y WINKLER, FCC: matrix/zeolite interactions. Journal Name: Hydrocarbon Processing; (USA); Journal Volume: 69:2, 1990: p. Medium: X; Size: Pages: 55-58.
16. CHEN, W., et al. Studies on the preliminary cracking of heavy oils: Contributions of various factors. En: Fuel, 2013. No. 106(0), p. 498-504.
17. OTTERSTEDT, J.E., ZHU, Y.M y STERTE, J. Effects of matrix alumina-silica ratio on the performance of heavy oil cracking catalysts containing zeolite Y in matrices of amorphous silica-alumina. En: Applied Catalysis, 1991. No. 70(1), p. 43-52.
18. VAN DE GENDER, P., et al., FCC Bottoms cracking with minimum coke make. En: American Institute of Chemical Engineers. 1992. vol. 88.
19. CORMA, A. y MOCHOLÍ, F.A. New silica-alumina-magnesia FCC active matrix and its possibilities as a basic nitrogen passivating compound. En: Applied Catalysis A: General, 1992. No. 84(1), p. 31-46.
20. YANG, S.-J., CHEN, Y.-W. y LI, C. Metal-resistant FCC catalysts: effect of matrix. En: Applied Catalysis A: General, 1994. No. 115(1), p. 59-68.
21. CRISTIANO-TORRES, D.V., et al., The action of vanadium over Y zeolite in oxidant and dry atmosphere. En: Applied Catalysis A: General, 2008. No. 346(1-2), p. 104-111.
22. JEON, H.J., PARK, S.K. y WOO, S.I. Evaluation of vanadium traps occluded in resid fluidized catalytic cracking (RFCC) catalyst for high gasoline yield. En: Applied Catalysis A: General, 2006. No. 306, p. 1-7.
23. CORMA, A., MARTÍNEZ, C. y SAUVANAUD, L. New materials as FCC active matrix components for maximizing diesel (light cycle oil, LCO) and minimizing its aromatic content. En: Catalysis Today, 2007. No. 127(1-4), p. 3-16.
24. GÓMEZ, L. y Duarte, D. Preparación de catalizadores de FCC a nivel de laboratorio y comparación con catalizadores FCC comerciales. Trabajo de grado Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander. Escuela de Ingeniería Química, 2007.

25. CHANAGÁ, T., Efecto de las propiedades del catalizador de FCC y la carga sobre el rendimiento y la calidad del aceite liviano de ciclo (ALC). Tesis de Maestría Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander. Escuela de Ingeniería Química, 2008.
26. BLASCO, T., CORMA, A y MARTÍNEZ-TRIGUERO, J. Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition. En: Journal of Catalysis, 2006. No. 237(2), p. 267-277.
27. CABRAL DE MENEZES, S.M., et al., Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. 1. Identification of aluminum species by ^{27}Al solid-state NMR and characterization of their catalytic properties. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2006. No. 95(1-3), p. 286-295.
28. CAEIRO, G., et al. Stabilization effect of phosphorus on steamed H-MFI zeolites. En: Applied Catalysis A: General, 2006. No. 314(2), p. 160-171.
29. CORMA, A., et al., Orthophosphoric Acid Interactions with Ultrastable Zeolite-Y: Infrared and NMR Studies. En: Journal of Catalysis, 1994. No. 145(1), p. 27-36.
30. DAMODARAN, K., et al. Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. 2. Interaction between phosphorus and aluminum studied by solid-state NMR spectroscopy. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2006. No. 95(1-3), p. 296-305.
31. GAO, X., et al. Modification of ZSM-5 zeolite for maximizing propylene in fluid catalytic cracking reaction. En: Catalysis Communications, 2009. No. 10(14), p. 1787-1790.
32. LIU, C., et al. Interactions between heavy metals and clay matrix in fluid catalytic cracking catalysts. En: Applied Catalysis A: General, 2004. No. 257(2), p. 145-150.
33. RAHIMI, N. y KARIMZADEH, R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. En: Applied Catalysis A: General, 2011. No. 398(1-2), p. 1-17.
34. XU, X., LI, C. y SHAN, H. Effect of phosphorus on novel bifunctional additives for enhancing the production of propylene and removal of SO_2 in FCC process. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011. No. 340(1-2), p. 99-107.
35. ECOPETROL S.A. Hoja de Vida de Equipos de Laboratorio - Unidad Desactivación Hidrotérmica, 2012.

36. ROUQUEROL, J., et al., Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. En: Analyses de surface et de matériaux. Paris: Techniques de l'ingénieur, 2003.
37. ECOPETROL S.A. Hoja de Vida de Equipos de Laboratorio - ASAP 2020 - Micromeritics, 2012.
38. GREGG, S.J. y SING, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. 2 ed. Londres: Academic Press Inc., 1982.
39. CONDON, J.B., Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory. USA: Elsevier, 2006.
40. BERTEAU, P. y DELMON, B. Modified Aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD. En: Catalysis Today, 1989. No. 5(2), p. 121-137.
41. CHESTER, A.W. y DEROUANE, E.G. Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial. Springer, 2009.
42. ECOPETROL S.A. Hoja de Vida de Equipos de Laboratorio - TPD/TPR 2900, 2012.
43. WOJDYR, M., Fityk — curve fitting and peak fitting software. En: J. Appl. Cryst., 2010. No. 43, p. 1126.
44. LERCHER, J.A., GRÜNDLING, C. y EDER-MIRTH, G. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. En: Catalysis Today, 1996. No. 27(3–4), p. 353-376.
45. SELLI, E. y FORNI, L. Comparison between the surface acidity of solid catalysts determined by TPD and FTIR analysis of pre-adsorbed pyridine. En: Microporous and Mesoporous Materials, 1999. No. 31(1–2), p. 129-140.
46. EMEIS, C.A., Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. En: Journal of Catalysis, 1993. No. 141(2), p. 347-354.
47. YASUDA, H., SATO, T. y YOSHIMURA, Y. Influence of the acidity of USY zeolite on the sulfur tolerance of Pd–Pt catalysts for aromatic hydrogenation. En: Catalysis Today, 1999. No. 50(1), p. 63-71.
48. NESTERENKO, N.S., et al., Accessibility of the acid sites in dealuminated small-pore mordenites studied by FTIR of co-adsorbed alkylpyridines and CO. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2004. No. 71(1–3), p. 157-166.

49. LEYDIER, F., et al., Brønsted acidity of amorphous silica–alumina: The molecular rules of proton transfer. En: *Journal of Catalysis*, 2011. 284(2), p. 215-229.
50. TAMURA, M., SHIMIZU, K.-I. y SATSUMA, A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. En: *Applied Catalysis A: General*, 2012. No. 433–434(0), p. 135-145.
51. XU, B., et al., Strong Brønsted Acidity in Amorphous Silica–Aluminas. En: *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. No. 111(32), p. 12075-12079.
52. TONETTO, G., ATIAS, J. y DE LASA, H. FCC catalysts with different zeolite crystallite sizes: acidity, structural properties and reactivity. En: *Applied Catalysis A: General*, 2004. No. 270(1–2), p. 9-25.
53. NYLÉN, U., et al., Catalytic ring opening of naphthenic structures: Part II. In-depth characterization of catalysts aimed at upgrading LCO into a high-quality diesel-blending component. No. *Applied Catalysis A: General*, 2006. No. 299(0), p. 14-29.
54. LA PAROLA, V., et al., Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol–gel prepared aluminosilicates. En: *Journal of Solid State Chemistry*, 2003. No. 174(2), p. 482-488.
55. HENSEN, E.J.M., et al., Acidity Characterization of Amorphous Silica–Alumina. En: *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. No. 116(40), p. 21416-21429.
56. HENSEN, E.J.M., et al., Formation of acid sites in amorphous silica-alumina. En: *Journal of Catalysis*, 2010. No. 269(1), p. 201-218.
57. CORMA, A., et al., Synthesis and characterization of silica-alumina prepared from tetraalkylammonium hydroxides. En: *Applied Catalysis*, 1990. No. 63(1), p. 145-164.
58. REYES, C.A.R., WILLIAMS, C y ALARCÓN, O.M.C. Nucleation and growth process of sodalite and cancrinite from kaolinite-rich clay under low-temperature hydrothermal conditions. En: *Materials Research*, 2013. No. 16, p. 424-438.
59. SIMANJUNTAK, W., et al., Characteristics of aluminosilicates prepared from rice husk silica and aluminum metal. En: *Ceramics International*, 2013. No. 39(8), p. 9369-9375.

60. ROZITA, Y., BRYDSON, R. y SCOTT, .J. An investigation of commercial gamma-Al₂O₃ nanoparticles. En: Journal of Physics: Conference Series, 2010. No. 241(1) 012096, p. 1-5.
61. PODUVAL, D.G., On the Role of Acidity in Amorphous Silica-Alumina Based Catalysts. Tesis de Doctorado. Eindhoven: The Schuit Institute of Catalysis, Laboratory of Inorganic Materials Chemistry, Eindhoven University of Technology, 2011. 176 p.
62. CRÉPEAU, G., et al., Nature, Structure and Strength of the Acidic Sites of Amorphous Silica Alumina: An IR and NMR Study. En: The Journal of Physical Chemistry B, 2006. No. 110(31), p. 15172-15185.
63. ZHUANG, J., et al., Solid-state MAS NMR studies on the hydrothermal stability of the zeolite catalysts for residual oil selective catalytic cracking. En: Journal of Catalysis, 2004. No. 228(1): p. 234-242.
64. RUBINSON, K.A., RUBINSON, J.F. y ROS, L.L. Análisis instrumental. Pearson Educación, 2001.
65. RAJBHANDARI, P., Advanced NMR characterization of the effect of Al₂O₃, B₂O₃ and SiO₂ doping on low-T_g phosphate based glass. Tesis de Doctorado. Lille: Université de Lille 1 Sciences et Technologies, 2013.
66. W.R. GRACE & COMPANY.-CONN. LUDOX Colloidal Silica. 2012.
67. DATKA, J., et al., Homogeneous OH groups in dealuminated HY zeolite studied by IR spectroscopy. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2001. No. 47(1), p. 61-66.

BIBLIOGRAFIA

AL-KHATTAF, S., Diffusion and reaction of hydrocarbons in FCC catalysts. Ontario, Canadá. Faculty of graduate studies, The University of Western. 2001. p. 391.

BERTEAU, P. y DELMON, B. Modified Aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD. En: Catalysis Today, 1989. No. 5(2), p. 121-137.

BLASCO, T., CORMA, A y MARTÍNEZ-TRIGUERO, J. Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition. En: Journal of Catalysis, 2006. No. 237(2), p. 267-277.

CABRAL DE MENEZES, S.M., et al., Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. 1. Identification of aluminum species by ²⁷Al solid-state NMR and characterization of their catalytic properties. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2006. No. 95(1-3), p. 286-295.

CAEIRO, G., et al. Stabilization effect of phosphorus on steamed H-MFI zeolites. En: Applied Catalysis A: General, 2006. No. 314(2), p. 160-171.

CERQUEIRA, H.S., et al. Deactivation of FCC catalysts. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008. No. 292(1-2), p. 1-13.

CHANAGÁ, T., Efecto de las propiedades del catalizador de FCC y la carga sobre el rendimiento y la calidad del aceite liviano de ciclo (ALC). Tesis de Maestría Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander. Escuela de Ingeniería Química, 2008.

CHEN, W., et al. Studies on the preliminary cracking of heavy oils: Contributions of various factors. En: Fuel, 2013. No. 106(0), p. 498-504.

CHESTER, A.W. y DEROUANE, E.G. Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial. Springer, 2009.

CONDON, J.B., Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory. USA: Elsevier, 2006.

CORMA, A. y MOCHOLÍ, F.A. New silica-alumina-magnesia FCC active matrix and its possibilities as a basic nitrogen passivating compound. En: Applied Catalysis A: General, 1992. No. 84(1), p. 31-46.

CORMA, A., et al., Orthophosphoric Acid Interactions with Ultrastable Zeolite-Y: Infrared and NMR Studies. En: Journal of Catalysis, 1994. No. 145(1), p. 27-36.

CORMA, A., et al., Synthesis and characterization of silica-alumina prepared from tetraalkylammonium hydroxides. En: Applied Catalysis, 1990. No. 63(1), p. 145-164.

CORMA, A., MARTÍNEZ, C. y SAUVANAUD, L. New materials as FCC active matrix components for maximizing diesel (light cycle oil, LCO) and minimizing its aromatic content. En: Catalysis Today, 2007. No. 127(1-4), p. 3-16.

CRÉPEAU, G., et al., Nature, Structure and Strength of the Acidic Sites of Amorphous Silica Alumina: An IR and NMR Study. En: The Journal of Physical Chemistry B, 2006. No. 110(31), p. 15172-15185.

CRISTIANO-TORRES, D.V., et al., The action of vanadium over Y zeolite in oxidant and dry atmosphere. En: Applied Catalysis A: General, 2008. No. 346(1-2), p. 104-111.

DAMODARAN, K., et al. Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. 2. Interaction between phosphorus and aluminum studied by solid-state NMR spectroscopy. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2006. No. 95(1-3), p. 296-305.

DATKA, J., et al., Homogeneous OH groups in dealuminated HY zeolite studied by IR spectroscopy. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2001. No. 47(1), p. 61-66.

ECOPETROL S.A. Hoja de Vida de Equipos de Laboratorio - ASAP 2020 - Micromeritics, 2012.

ECOPETROL S.A. Hoja de Vida de Equipos de Laboratorio - TPD/TPR 2900, 2012.

ECOPETROL S.A. Hoja de Vida de Equipos de Laboratorio - Unidad Desactivación Hidrotérmica, 2012.

EMEIS, C.A., Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. En: Journal of Catalysis, 1993. No. 141(2), p. 347-354.

GAO, X., et al. Modification of ZSM-5 zeolite for maximizing propylene in fluid catalytic cracking reaction. En: Catalysis Communications, 2009. No. 10(14), p. 1787-1790.

GÓMEZ, L. y Duarte, D. Preparación de catalizadores de FCC a nivel de laboratorio y comparación con catalizadores FCC comerciales. Trabajo de grado Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander. Escuela de Ingeniería Química, 2007.

GREGG, S.J. y SING, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. 2 ed. Londres: Academic Press Inc., 1982.

HAYWARD, C.-M.T. y WINKLER, FCC: matrix/zeolite interactions. Journal Name: Hydrocarbon Processing; (USA); Journal Volume: 69:2, 1990: p. Medium: X; Size: Pages: 55-58.

HENSEN, E.J.M., et al., Acidity Characterization of Amorphous Silica–Alumina. En: The Journal of Physical Chemistry C, 2012. No. 116(40), p. 21416-21429.

HENSEN, E.J.M., et al., Formation of acid sites in amorphous silica-alumina. En: Journal of Catalysis, 2010. No. 269(1), p. 201-218.

HOLLAND, B.T., SUBRAMANI, V y GANGWAL, S.K. Utilizing Colloidal Silica and Aluminum-Doped Colloidal Silica as a Binder in FCC Catalysts: Effects on Porosity, Acidity, and Microactivity. En: Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. No. 46(13), p. 4486-4496.

JEON, H.J., PARK, S.K. y WOO, S.I. Evaluation of vanadium traps occluded in resid fluidized catalytic cracking (RFCC) catalyst for high gasoline yield. En: Applied Catalysis A: General, 2006. No. 306, p. 1-7.

LA PAROLA, V., et al., Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol–gel prepared aluminosilicates. En: Journal of Solid State Chemistry, 2003. No. 174(2), p. 482-488.

LERCHER, J.A., GRÜNDLING, C. y EDER-MIRTH, G. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. En: Catalysis Today, 1996. No. 27(3–4), p. 353-376.

LEYDIER, F., et al., Brønsted acidity of amorphous silica–alumina: The molecular rules of proton transfer. En: Journal of Catalysis, 2011. 284(2), p. 215-229.

LIU, C., et al. Interactions between heavy metals and clay matrix in fluid catalytic cracking catalysts. En: Applied Catalysis A: General, 2004. No. 257(2), p. 145-150.

MAGLIO, A., et al., Advanced FCC catalyst matrix technology for reduced coke and slurry yields. Refiningonline [Online], 1994.

NESTERENKO, N.S., et al., Accessibility of the acid sites in dealuminated small-pore mordenites studied by FTIR of co-adsorbed alkylpyridines and CO. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2004. No. 71(1–3), p. 157-166.

NYLÉN, U., et al., Catalytic ring opening of naphthenic structures: Part II. In-depth characterization of catalysts aimed at upgrading LCO into a high-quality diesel-blending component. No. Applied Catalysis A: General, 2006. No. 299(0), p. 14-29.

OTTERSTEDT, J.E., ZHU, Y.M y STERTE, J. Effects of matrix alumina-silica ratio on the performance of heavy oil cracking catalysts containing zeolite Y in matrices of amorphous silica-alumina. En: Applied Catalysis, 1991. No. 70(1), p. 43-52.

PEREGO, C. AND R. MILLINI. Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials. En: Chemical Society Reviews, 2013. No. 42(9), p. 3956-3976.

PODUVAL, D.G., On the Role of Acidity in Amorphous Silica-Alumina Based Catalysts. Tesis de Doctorado. Eindhoven: The Schuit Institute of Catalysis, Laboratory of Inorganic Materials Chemistry, Eindhoven University of Technology, 2011. 176 p.

RAHIMI, N. y KARIMZADEH, R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. En: Applied Catalysis A: General, 2011. No. 398(1-2), p. 1-17.

RAJBHANDARI, P., Advanced NMR characterization of the effect of Al₂O₃, B₂O₃ and SiO₂ doping on low-T_g phosphate based glass. Tesis de Doctorado. Lille: Université de Lille 1 Sciences et Technologies, 2013.

REYES, C.A.R., WILLIAMS, C y ALARCÓN, O.M.C. Nucleation and growth process of sodalite and cancrinite from kaolinite-rich clay under low-temperature hydrothermal conditions. En: Materials Research, 2013. No. 16, p. 424-438.

ROUQUEROL, J., et al., Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. En: Analyses de surface et de matériaux. Paris: Techniques de l'ingénieur, 2003.

ROZITA, Y., BRYDSON, R. y SCOTT, .J. An investigation of commercial gamma-Al₂O₃ nanoparticles. En: Journal of Physics: Conference Series, 2010. No. 241(1) 012096, p. 1-5.

RUBINSON, K.A., RUBINSON, J.F. y ROS, L.L. Análisis instrumental. Pearson Educación, 2001.

SADEGHBEIGI, R. Chemistry of FCC Reactions. En: Fluid Catalytic Cracking Handbook. 2 ed. Houston: Gulf Professional Publishing: 2000. p. 125-138.

SCHERZER, J. Designing FCC catalysts with high-silica Y zeolites. En: Applied Catalysis, 1991. No. 75(1), p. 1-32.

SELLI, E. y FORNI, L. Comparison between the surface acidity of solid catalysts determined by TPD and FTIR analysis of pre-adsorbed pyridine. En: Microporous and Mesoporous Materials, 1999. No. 31(1–2), p. 129-140.

SILVERMAN, L.D., et al. Matrix effects in catalytic cracking. Refining [Online], 1986. Citado 2 noviembre de 2011.

SIMANJUNTAK, W., et al., Characteristics of aluminosilicates prepared from rice husk silica and aluminum metal. En: Ceramics International, 2013. No. 39(8), p. 9369-9375.

SPEIGHT, J.G. The Refinery of the Future. Elsevier Science, 2010.

TAMURA, M., SHIMIZU, K.-I. y SATSUMA, A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. En: Applied Catalysis A: General, 2012. No. 433–434(0), p. 135-145.

TONETTO, G., ATIAS, J. y DE LASA, H. FCC catalysts with different zeolite crystallite sizes: acidity, structural properties and reactivity. En: Applied Catalysis A: General, 2004. No. 270(1–2), p. 9-25.

VAN DE GENDER, P., et al., FCC Bottoms cracking with minimum coke make. En: American Institute of Chemical Engineers. 1992. vol. 88.

VOGT, E.T.C. y WECKHUYSEN, B.M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. En: Chemical Society Reviews, 2015. No. 44(20), p. 7342-7370.

W.R. GRACE & COMPANY.-CONN. Guide to Fluid Catalytic Cracking. Vol. 1. 1993.

W.R. GRACE & COMPANY.-CONN. LUDOX Colloidal Silica. 2012.

WOJDYR, M., Fityk — curve fitting and peak fitting software. En: J. Appl. Cryst., 2010. No. 43, p. 1126.

WORMSBECHER, R. y HUNT L. FCC Cracking and Catalyst Fundamentals. En: Ecopetrol –Barrancabermeja & ICP Seminars. Piedecuesta 2009.

WRIGHT, P.A. Acid Catalysts. En: Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2001. p. 1-6.

XU, B., et al., Strong Brønsted Acidity in Amorphous Silica–Aluminas. En: The Journal of Physical Chemistry C, 2007. No. 111(32), p. 12075-12079.

Xu, S., et al. A high-surface-area silicoaluminophosphate material rich in Brønsted acid sites as a matrix in catalytic cracking. En: Journal of Natural Gas Chemistry, 2012. No. 21(6), p. 685-693.

XU, X., LI, C. y SHAN, H. Effect of phosphorus on novel bifunctional additives for enhancing the production of propylene and removal of SO₂ in FCC process. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011. No. 340(1–2), p. 99-107.

YANG, S.-J., CHEN, Y.-W. y LI, C. Metal-resistant FCC catalysts: effect of matrix. En: Applied Catalysis A: General, 1994. No. 115(1), p. 59-68.

YASUDA, H., SATO, T. y YOSHIMURA, Y. Influence of the acidity of USY zeolite on the sulfur tolerance of Pd–Pt catalysts for aromatic hydrogenation. En: Catalysis Today, 1999. No. 50(1), p. 63-71.

ZHUANG, J., et al., Solid-state MAS NMR studies on the hydrothermal stability of the zeolite catalysts for residual oil selective catalytic cracking. En: Journal of Catalysis, 2004. No. 228(1): p. 234-242.

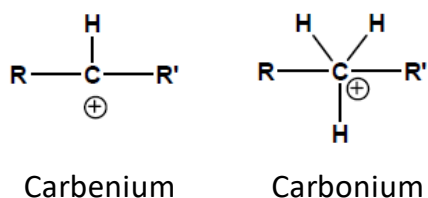
ANEXOS

ANEXO 1.

A.1.1 Reacciones en el proceso de craqueo catalítico fluidizado

El mecanismo de reacciones de craqueo catalítico se puede entender a partir de la formación de carbocationes descrito en el trabajo de Sadeghbeigi *et al* [13]. Se denomina carbocationes a los iones de carbono cargados positivamente, los cuales pueden ser iones carbonium o iones carbenium, como se muestra en la Figura A.1.1.

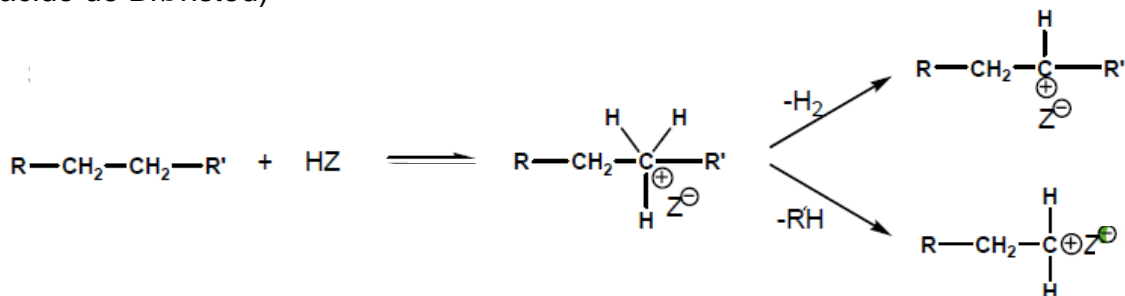
Figura A.1.1. Iones carbenium y carbonium



Fuente: [10]

El ion carbonium CH_5^+ se forma por la adición de un ion de hidrógeno (H^+) a una molécula de parafina; esto se logra por la interacción de la molécula de parafina con un sitio ácido de Brønsted, como se presenta en la Figura A.1.2.

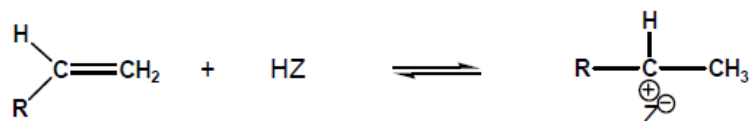
Figura A.1.2. Protonación de una parafina (HZ corresponde a un protón en un sitio ácido de Brønsted)



Fuente: [10]

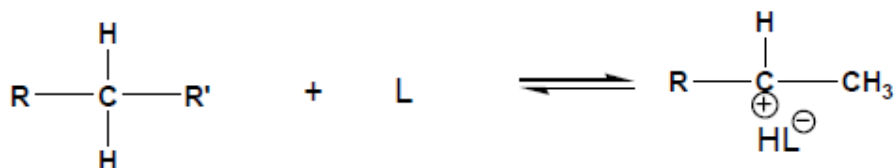
El ion carbenium $R-CH_2^+$ se forma por la adición de una carga positiva a una olefina o al remover un hidrógeno de una parafina como se puede observar en las Figuras A.1.3 y A.1.4.

Figura A.1.3. Protonación de una olefina (HZ corresponde a un protón en un sitio ácido de Brønsted)



Fuente: [10]

Figura A.1.4. Remoción de un hidrógeno de una parafina (L corresponde a un sitio ácido de Lewis)



Fuente: [10]

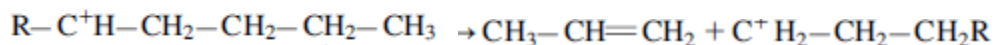
La estabilidad de los carbocationes depende de la naturaleza de los grupos alquilo unidos al carbón de carga positiva, siendo los iones de carbono terciario los más estables y los metil los menos estables, así: Terciario > Secundario > Primario > Etil > Metil. En las reacciones de craqueo catalítico los iones primarios y secundarios tienden a reorganizarse para formar un ion terciario.

Los iones carbenium pueden formar diferentes reacciones que son función de la naturaleza y fortaleza de los sitios ácidos del catalizador. Entre las reacciones principales donde intervienen los iones carbenium se encuentran: craqueo del enlace C-C, isomerización y reacciones de transferencia de hidrógeno.

Las reacciones de craqueo o beta-scission son monomoleculares y en ellas se da la división del enlace C-C del carbono beta, dos carbonos al lado del carbocation. La división del enlace C-C en el carbono alfa, carbono adyacente al carbocation, son menos probables pues requieren más energía para el rompimiento que la que se requiere para el rompimiento en la posición beta.

Para iniciar una reacción de craqueo o beta-scission, se requiere una olefina y un ion carbenium como se observa en la Figura A.1.5. El ion carbenium transfiere la carga positiva a la olefina y de esta manera la olefina se puede craquear.

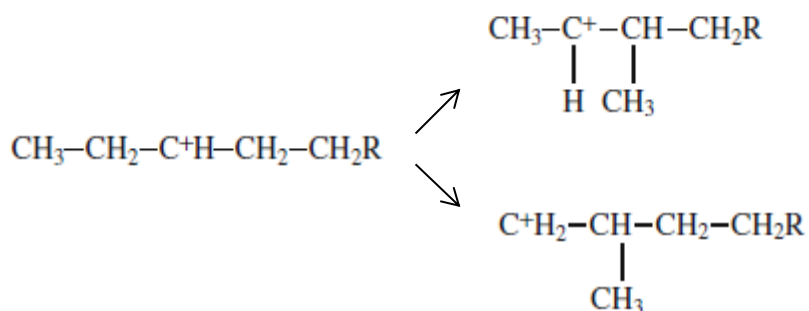
Figura A.1.5. Reacción de craqueo o beta-scission



Fuente: [13]

En las reacciones de isomerización presentes en el craqueo catalítico los carbocationes tienden a reorganizarse para formar iones terciarios. Los iones terciarios son más estables que los iones primarios y secundarios, éstos rotan y se dividen para producir moléculas ramificadas, como se muestra en la Figura A.1.6.

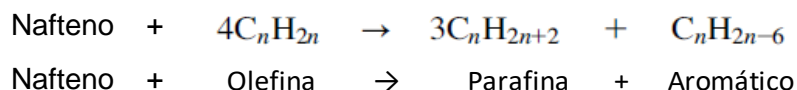
Figura A.1.6. Reacciones de isomerización



Fuente: [13]

Las reacciones de transferencia de hidrógeno son reacciones bimoleculares en las que uno de los reactivos es una olefina, como se muestra en la Figura A.1.7.

Figura A.1.7. Reacciones de transferencia de hidrógeno



Fuente: [13]

Por ejemplo, en la reacción de dos olefinas ambas son absorbidas por dos sitios activos cercanos. Una de esas olefinas se convierte en parafina y la otra en ciclo olefina al transferirse el hidrógeno de una molécula a la otra. La Ciclo diolefina se

reorganiza para formar un aromático. La cadena de reacciones termina con la formación de aromáticos que son muy estables.

A.1.2 Isotermas de adsorción – desorción

A una temperatura dada todos los estados de equilibrio correspondientes a las presiones entre cero y la presión de vapor saturado de un gas forman una isoterma de adsorción. La isoterma de adsorción se representa trazando la cantidad adsorbida por gramo de un adsorbente de acuerdo con la relación de la presión equilibrio del gas adsorbido y su presión de vapor de saturación a la temperatura considerada. La relación de estas dos presiones se denomina presión relativa de equilibrio p/p_0 .

Las isotermas de adsorción – desorción permiten conocer información cuantitativa y cualitativa acerca de la textura del adsorbente. A partir de la forma de una isoterma de adsorción y desorción es posible obtener información sobre la estructura porosa del adsorbente. En la literatura se clasifican las formas de las isotermas de adsorción – desorción en seis tipos descritos por la IUPAC [36], como se muestra en la Figura A.1.8..

El tipo I se caracteriza por la existencia de una curva horizontal que se interpreta como la saturación del adsorbente a pesar del aumento de la presión. Este comportamiento se presenta en los adsorbentes que sólo tienen microporos.

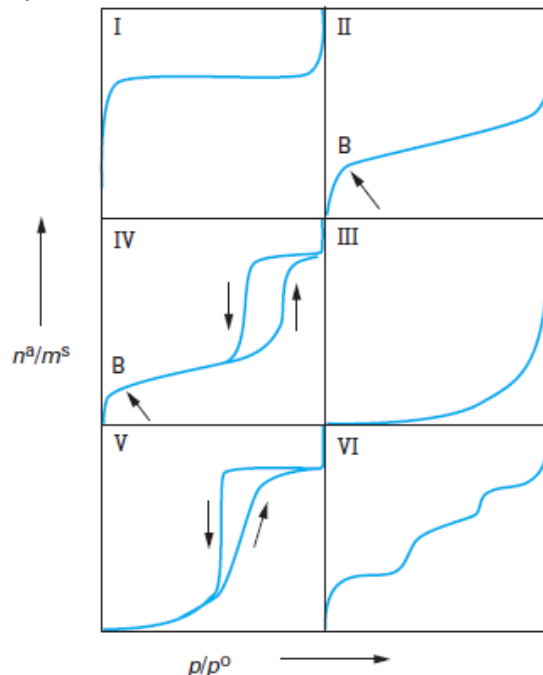
El tipo II se caracteriza por el aumento gradual en la cantidad adsorbida en función de la presión relativa de equilibrio. Este comportamiento se presenta en adsorbentes no porosos o macroporosos.

El tipo IV tiene la misma forma que el tipo II a las presiones relativas más bajas (menos de 0.42 en el caso de la adsorción de nitrógeno a 77 K); a presiones relativas más altas la curva presenta una zona horizontal que representa la saturación del adsorbente cuya longitud es muy variable. Este comportamiento se presenta en adsorbentes mesoporosos en que se produce la condensación capilar. La desorción del nitrógeno condensado por capilaridad en los mesoporos no es reversible por lo que se presenta un ciclo histéresis de desorción con respecto a la curva de adsorción.

Las isotermas de adsorción de Tipo III y V son difíciles de encontrar. Se presentan en sistemas donde las interacciones de adsorbente / adsorbato son bajas. Este comportamiento se presenta por ejemplo en la adsorción de vapor de agua por una

superficie hidrófoba. El tipo VI se observó en la adsorción sobre superficies energéticamente homogéneas sobre las cuales las capas adsorbidas se forman una tras otra.

Figura A.1.867. Clasificación de las isothermas de adsorción – desorción descritos por IUPAC (n^a/m^s : cantidad de adsorbato por masa de adsorbente, p/p^0 : presión relativa de equilibrio)

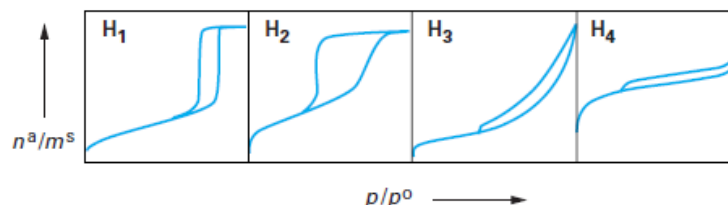


Fuente: [36]

La IUPAC clasificó también el ciclo de histéresis, como se observa en la Figura A.1.9. Los tipos H1 y H2 se caracterizan por una zona de la curva horizontal que representa la saturación del adsorbato. En el tipo H1, el ciclo de histéresis presenta curvas de adsorción y desorción paralelas y casi verticales; este tipo se observa en adsorbentes que tienen una distribución de mesoporos muy estrecha. El tipo H2 se observa en el caso de adsorbentes con mesoporos intercomunicados.

A diferencia de los tipos H1 y H2, los tipos H3 y H4 no presentan en las curvas la zona de saturación. El tipo H3, se observa principalmente en agregados de partículas en forma de placas paralelas. El tipo H4 se observa a menudo con adsorbentes microporosos.

Figura A.1.968. Clasificación de los diferentes ciclos de histéresis descritos por la IUPAC (n^a/m^s : cantidad de adsorbato por masa de adsorbente, p/p_0 : presión relativa de equilibrio)



Fuente: [36]

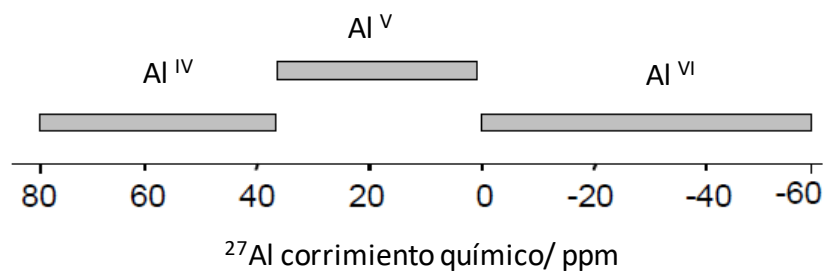
Las isothermas de adsorción – desorción de N_2 se utilizaron para caracterizar la textura de los catalizadores preparados: área superficial (BET), área de mesoporo, área de microporo, volumen de microporo, volumen total de poro, diámetro promedio de poro y distribución de tamaño de poro.

A.1.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear mide la absorción de radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias entre 100 MHz y 1 GHz cuando un analito se expone a campos magnéticos intensos del orden de 1-21 T. Los núcleos activos en RMN son aquellos con momento magnético diferente de cero como por ejemplo 1H , ^{13}C , ^{27}Al y ^{31}P . Esto significa que al interactuar con una radiación electromagnética de frecuencia igual a su frecuencia de resonancia ν , los núcleos absorben energía y así pasan del estado fundamental al estado excitado [64] (para un campo de 2.35 T los valores aproximados de ν son 1H : 100, ^{13}C : 25, ^{31}P : 40).

La señal medida por el equipo es proporcional al número de núcleos activos, es decir, el área bajo la curva de cada pico es proporcional a la concentración de las especies detectadas [65]. Una ventaja de esta técnica es que dependiendo del entorno químico local, los iones de una molécula resuenan a frecuencias diferentes, lo cual implica que las frecuencias de los iones pueden sufrir pequeños desplazamientos en el espectro (corrimiento químico δ) y que pueden asociarse al tipo de coordinación del átomo. La Figura A.1.10 presenta el corrimiento químico para diferentes estados de coordinación, específicamente para el ^{27}Al .

Figura A.1.1069. ^{27}Al corrimiento químico para diferentes estados de coordinación



Fuente: [65]

ANEXO 2. REACTIVOS

En la Tabla A.2.1 se presenta la pureza y origen de cada reactivo utilizado para la preparación de catalizadores

Tabla A.2.1. Pureza y origen de los reactivos utilizados para la preparación de matrices y catalizadores de FCC

Reactivo	Fórmula	Marca - Origen	Pureza	Observaciones
Nitrato de aluminio nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	JT Baker	99.30%	-
Silica coloidal comercial – Ludox® AS-30	SiO_2	Sigma-Aldrich	30%	Suspensión en agua
Hidróxido de amonio	NH_4OH	JT Baker	28%	-
Ácido fosfórico	H_3PO_4	JT-Baker	85%	-
Caolín coloidal <i>powder</i> BP 80	-	-	-	Donado por el laboratorio de catálisis - ICP - ECP S.A.
Zeolita, CBV 740	-	Zeolyst	-	-

- Silica coloidal comercial –Ludox AS-30 [66]

La Silica coloidal comercial –Ludox AS-30 contiene partículas esféricas de sílice amorfa en un tamaño de partícula nanométrica. La distribución de tamaño de partícula es monodispersa con área superficial específica de 198 – 258 m²/g de SiO₂.

- Caolín coloidal *powder* BP 80

El Caolín coloidal *powder* BP 80 fue donado por el laboratorio de catálisis - ICP - ECP S.A. En la Tabla A.2.2. a continuación se presenta su caracterización.

Tabla A.2.2. Caracterización Caolín coloidal *powder* BP 80

	Caolín
Área Específica (m ² /g)	19.88
Área Microporosa (m ² /g)	2.82
Área Mesoporosa (m ² /g)	17.06
Metales (ppm)	
Titanio	3604.89
Magnesio	998.07
Hierro	7947.56
Fósforo	15.21
Cobre	4.27
Ce+Re+La+Pr+Nd+Sm	61.16

- Zeolita CBV 740 de Zeolyst

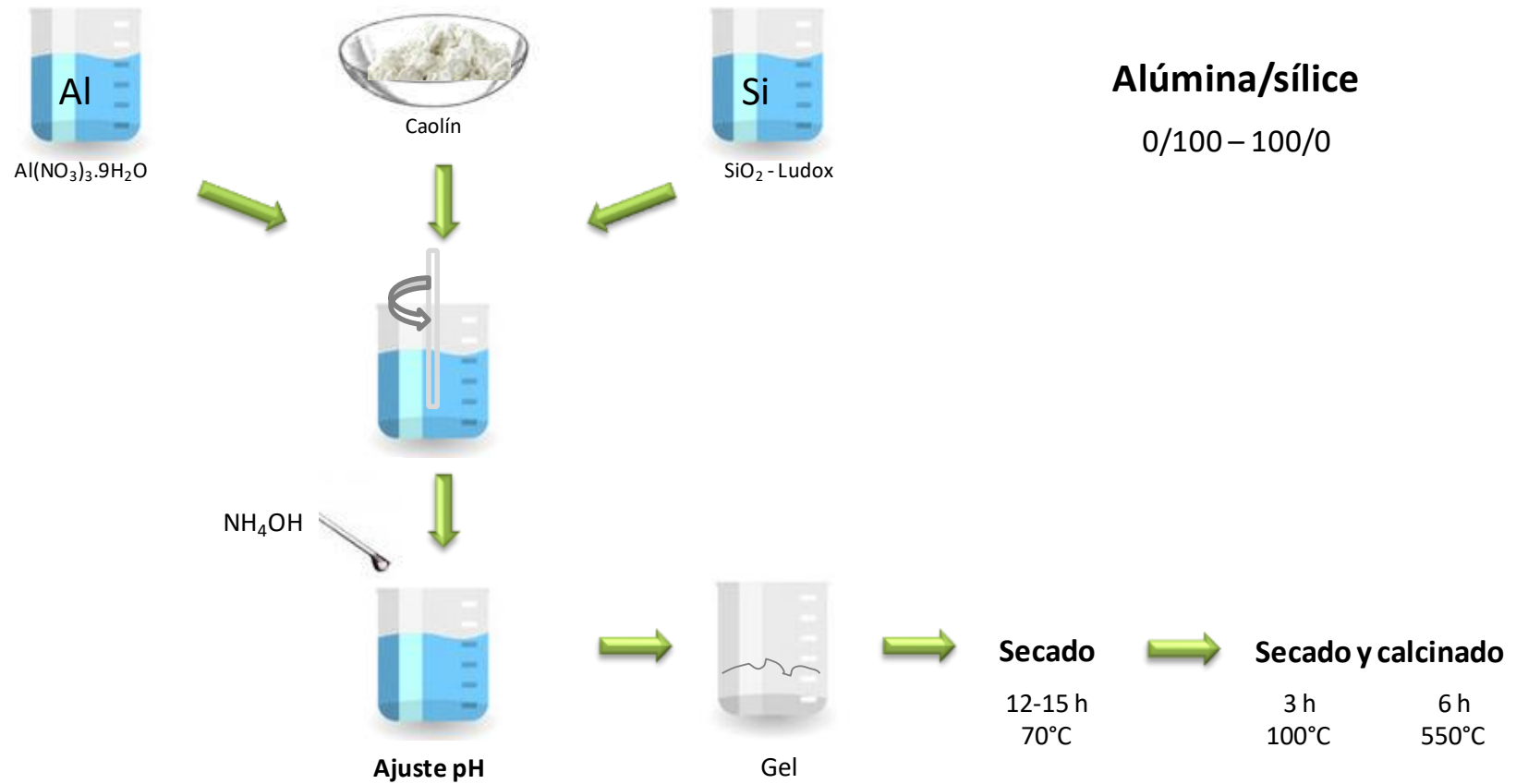
En la Tabla A.2.3. a continuación se presenta la caracterización de la Zeolita CBV 740 de Zeolyst.

Tabla A.2.3. Caracterización Zeolita CBV 740 de Zeolyst

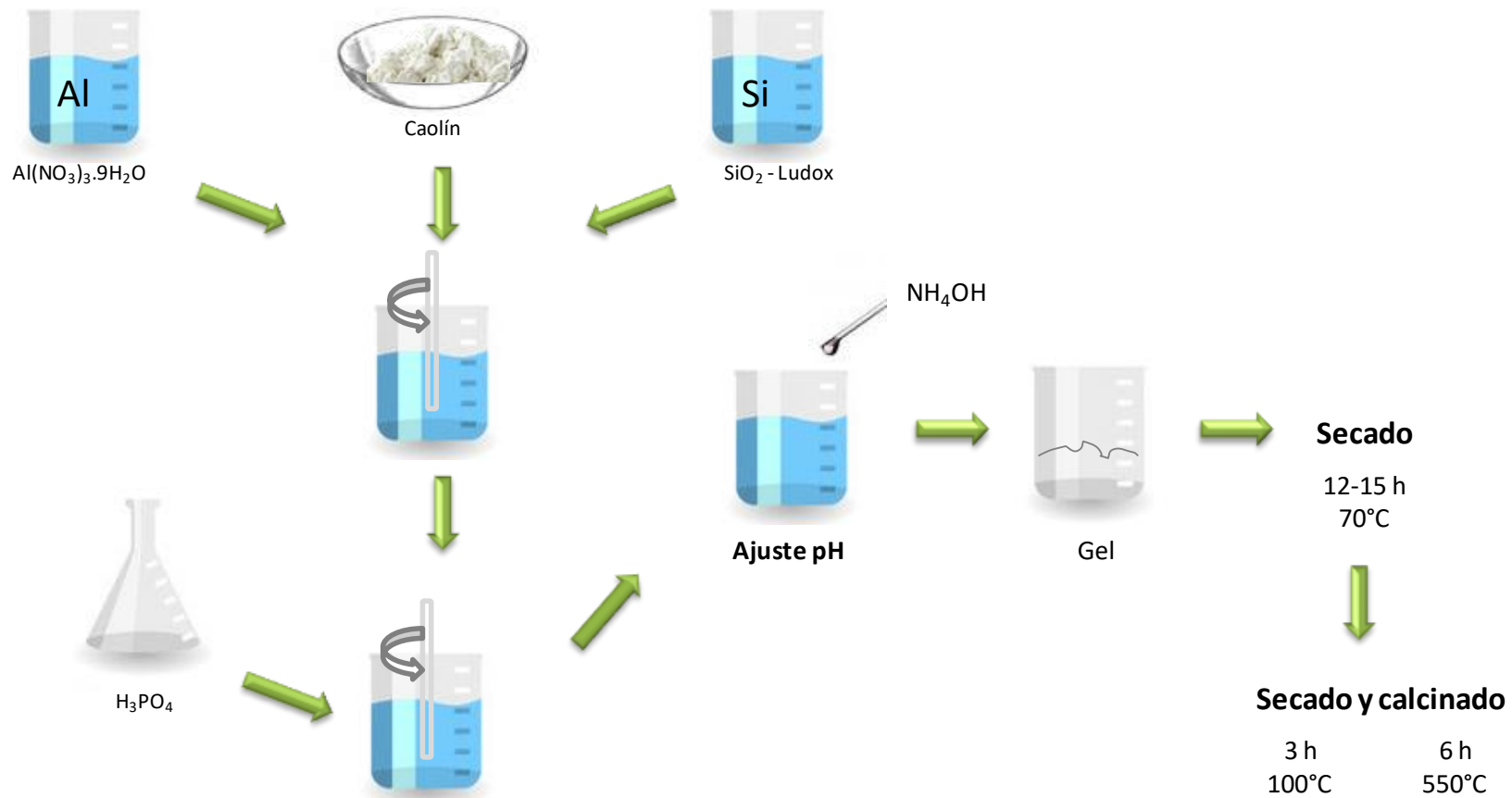
	Zeolita CBV 740
Área Específica (m ² /g)	729
Área Microporosa (m ² /g)	538
Área Mesoporosa (m ² /g)	191
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	20 [67]
TUC (Å)	24.304

ANEXO 3. PREPARACIÓN

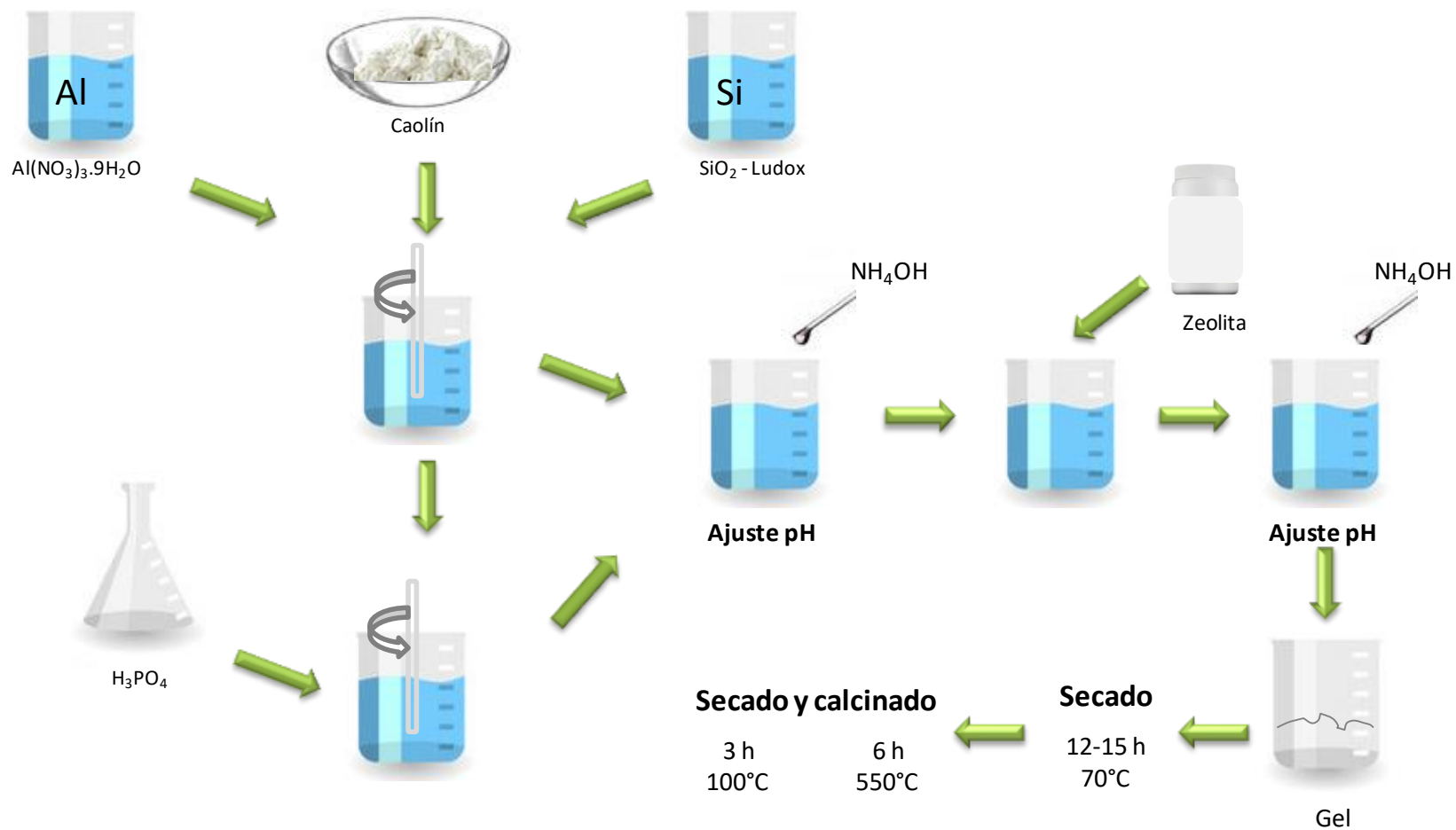
A.3.1. Procedimiento experimental - Matrices con diferente relación alúmina/sílice



A.3.2. Procedimiento experimental - Matrices con diferente contenido de fósforo



A.3.3. Procedimiento experimental - Catalizadores con diferente contenido de zeolita



ANEXO 4. PROPIEDADES TEXTURALES

A.4.1. Parámetro C, ecuación BET

Un aspecto muy interesante a considerar respecto a la teoría BET es el papel jugado por el parámetro C, que viene dado por la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller[36].

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \left(\frac{cx}{1-x} \right) \left(\frac{1 - (N+1)x^N + Nx^{N+1}}{1 + (C+1)x - Cx^{N+1}} \right)$$

Con:

- n_m^a : Es el número de moles de gas adsorbido en 1 gramo de adsorbente (mol/g)
- n_m : Es la capacidad específica de monocapa de adsorbato: cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas (mol/g)
- N: Número de capas
- X: P/P_0 la presión relativa de equilibrio
- C: Constante asociada a la energía de adsorción de la primera capa E_1 , a la energía de licuefacción del adsorbato E_L , a la temperatura de adsorción T y a la constante molar de gases R según la relación:

$$C = \exp \left[\frac{E_1 - E_L}{RT} \right]$$

Para N que tiende a infinito la expresión de C es:

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \left(\frac{cx}{(1-x)(1-x-Cx)} \right)$$

La ecuación BET permite la representación $P/V_a \cdot (P_0 - P)$ en función de P/P_0 , siendo V_a el volumen de gas adsorbido y V_m la capacidad de monocapa expresada en términos de volumen, que debería asemejarse a una recta $y = a + bx$ dentro del rango de presión relativa comprendido entre $P/P_0 = 0.05 - 0.3$.

La pendiente se describe como:

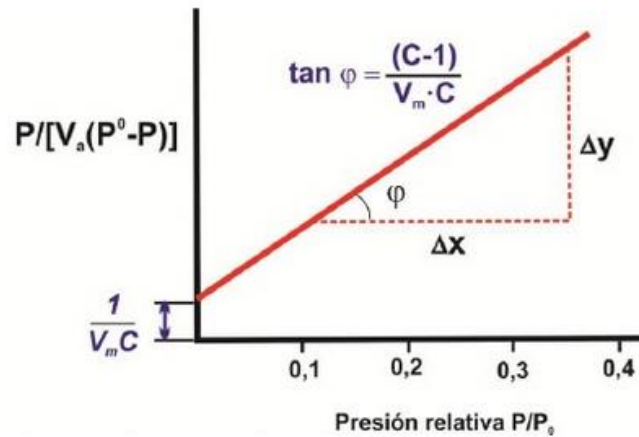
$$b = \tan \varphi = \frac{C - 1}{V_m \cdot C}$$

El valor de intersección en el eje de ordenadas “a” debe ser positivo y tendría un valor:

$$a = \frac{1}{V_m \cdot C}$$

El punto de intersección y la pendiente se calculan a partir de la gráfica o de una regresión lineal.

Figura A.4.1. Representación gráfica de la ecuación BET en su forma lineal



Donde:

La capacidad de la monocapa V_m :

$$V_m = \frac{1}{a + b}$$

El parámetro C

$$C = \frac{b}{a} + 1$$

El método BET no es válido si no se obtiene una recta o si hay una intersección negativa.

El parámetro C proporciona una indicación de la fuerza de la interacción adsorbente-adsorbato pero no se puede utilizar para calcular cuantitativamente la entalpía de adsorción. Su valor se encuentra en la mayoría de los casos entre 50 y 300, cuando se utiliza nitrógeno a 77 K.

- Valores superiores a 100 indican una atracción muy fuerte entre las moléculas de gas y la superficie sólida.
- En el rango $100 < C < 200$, la formación completa de la monocapa está claramente evidenciada por la aparición de una curva en torno a $P/P_0 \cong 0.1$, y el método BET es adecuado.
- Los valores de C por encima de 200 pueden ser indicativos de la presencia de microporos.
- Si la superficie específica BET es superior a 500 m²/g y, particularmente si el valor de C es > 300 , los resultados deberían ser cuestionados. Un valor superior de C o incluso un valor negativo puede ser indicativo de microporos y no puede ser resuelto por el método BET sin modificaciones.
- Un valor inferior a 5 implica que la afinidad entre moléculas de gas es tan fuerte que compite con la afinidad de las moléculas de gas por las de la partícula sólida. Esta situación entra en conflicto con las premisas asumidas en la teoría de BET

Los valores obtenidos de las isothermas de adsorción – desorción de N₂ para las matrices analizadas en el capítulo 2 y 3 se presentan a continuación.

Matriz	Área superficial, BET m ² /g:	Pendiente, g/mmol:	Y-Intercepto, g/mmol:	C:	Correlación
MA0	91.5417 ± 0.5336	1.058893 ± 0.006194	0.006994 ± 0.000482	152.408242	0.9999145
MA30	104.7886 ± 0.6664	0.925155 ± 0.005904	0.005986 ± 0.000459	155.543755	0.9998982
MA50	125.3520 ± 0.8027	0.773571 ± 0.004970	0.004822 ± 0.000386	161.438943	0.9998968
MA80	145.4181 ± 0.9945	0.666961 ± 0.004575	0.004022 ± 0.000355	166.847156	0.9998824
MA100	160.0522 ± 0.9382	0.606294 ± 0.003563	0.003339 ± 0.000275	182.573220	0.9999137
MA0D	69.3647 ± 0.3281	1.396796 ± 0.006634	0.009871 ± 0.000518	142.509572	0.9999436
MA30D	92.9323 ± 0.2664	1.043838 ± 0.003000	0.006098 ± 0.000234	172.169017	0.9999793
MA50D	79.2566 ± 0.3220	1.223391 ± 0.004987	0.007713 ± 0.000388	159.620877	0.9999585
MA80D	100.4274 ± 0.2670	0.965962 ± 0.002575	0.005616 ± 0.000201	173.014247	0.9999822
MA100D	91.6048 ± 0.4518	1.058876 ± 0.005238	0.006277 ± 0.000407	169.702092	0.9999388

Matriz	Área superficial, BET m ² /g:	Pendiente, g/mmol:	Y-Intercepto, g/mmol:	C:	Correlación
MA30	104.7886 ± 0.6664	0.925155 ± 0.005904	0.005986 ± 0.000459	155.543755	0.9998982
MA30P1	85.4086 ± 0.1401	1.137492 ± 0.001869	0.004934 ± 0.000145	231.523140	0.9999933
MA30P2	69.1621 ± 0.1844	1.406207 ± 0.003749	0.004580 ± 0.000292	308.037535	0.9999822
MA30P3	61.4862 ± 0.0715	1.580033 ± 0.001840	0.006876 ± 0.000144	230.792689	0.9999966
MA30D	92.9323 ± 0.2664	1.043838 ± 0.003000	0.006098 ± 0.000234	172.169017	0.9999793
MA30P1D	66.4104 ± 0.2418	1.460848 ± 0.005334	0.008395 ± 0.000415	175.008959	0.9999667
MA30P2D	56.5510 ± 0.1001	1.718303 ± 0.003045	0.007097 ± 0.000238	243.116274	0.9999921
MA30P3D	59.3398 ± 0.2318	1.656126 ± 0.006494	0.009856 ± 0.0049961	169.005161	0.9999616

ANEXO 5. BALANCES MAT

A.5.1. Matrices con diferente relación alúmina/sílice

A.5.1.1. Matrices frescas – Carga gasóleo liviano

Carga	LGO			
	MA30	MA50	MA80	MA100
Rendimiento, % peso				
H2	0.22	0.26	0.38	0.42
C1	0.49	0.50	0.62	0.63
C2	0.30	0.29	0.38	0.32
C2=	0.39	0.37	0.41	0.45
C3	0.26	0.24	0.30	0.31
C3=	2.42	2.02	1.62	1.54
iC4	0.42	0.31	0.16	0.13
nC4	0.12	0.10	0.13	0.12
T Buteno	0.76	0.65	0.53	0.49
1 Buteno	0.64	0.55	0.44	0.41
I Buteno	1.45	1.25	1.02	0.94
C2 Buteno	1.34	1.15	1.00	0.95
Butadieno	0.01	0.01	0.02	0.01
Propileno/propano	9.37	8.50	5.43	5.00
Buteno/butano	23.69	22.68	14.72	15.46
Isobuteno/isobutano	3.47	4.09	6.55	7.15
Gas Seco	1.40	1.45	1.82	1.82
GLP	7.42	6.28	5.21	4.90
Gasolina	19.16	20.75	18.97	17.26
ALC	15.81	16.22	17.14	16.75
APC	49.51	48.63	49.96	51.11
Fracción 343°C-PFE	53.50	52.09	53.27	54.99
Coque	2.71	3.22	3.59	4.28
Cetano [ASTM D-4737]	22.08	21.66	21.67	21.76

A.5.1.2. Matrices frescas – Carga gasóleo de vacío

Carga	VGO			
	MA30	MA50	MA80	MA100
Rendimiento, % peso				
H2	0.35	0.48	0.43	0.30
C1	0.84	0.97	0.95	0.68
C2	0.60	0.68	0.63	0.40
C2=	0.53	0.58	0.47	0.40
C3	0.43	0.50	0.49	0.29
C3=	2.46	2.42	1.44	1.01
iC4	0.37	0.36	0.14	0.09
nC4	0.17	0.20	0.21	0.12
T Buteno	0.67	0.69	0.37	0.26
1 Buteno	0.57	0.59	0.33	0.22
I Buteno	1.42	1.45	0.84	0.53
C2 Buteno	1.11	1.22	0.68	0.47
Butadieno	0.02	0.02	0.02	0.01
Propileno/propano	5.69	4.86	2.96	3.50
Buteno/butano	14.18	12.46	6.38	7.72
Isobuteno/isobutano	3.89	3.97	6.00	6.07
Gas Seco	2.58	3.04	2.71	1.85
GLP	7.21	7.45	4.51	3.00
Gasolina	32.50	32.33	26.09	26.54
ALC	25.91	26.43	28.10	28.66
APC	19.61	18.40	23.36	22.30
Fracción 343°C-PFE	26.67	24.96	31.84	30.27
Coque	5.13	5.79	6.75	9.68
Cetano [ASTM D-4737]	19.62	19.4	19.67	19.48

A.5.1.3. Matrices frescas – Carga gasóleo de vacío / fondo desasfaltado

Carga	VGO/DMO			
	MA30	MA50	MA80	MA100
Rendimiento, % peso				
H2	0.35	0.48	0.43	0.30
C1	0.84	0.97	0.95	0.68
C2	0.60	0.68	0.63	0.40
C2=	0.53	0.58	0.47	0.40
C3	0.43	0.50	0.49	0.29
C3=	2.46	2.42	1.44	1.01
iC4	0.37	0.36	0.14	0.09
nC4	0.17	0.20	0.21	0.12
T Buteno	0.67	0.69	0.37	0.26
1 Buteno	0.57	0.59	0.33	0.22
I Buteno	1.42	1.45	0.84	0.53
C2 Buteno	1.11	1.22	0.68	0.47
Butadieno	0.02	0.02	0.02	0.01
Propileno/propano	5.69	4.86	2.96	3.50
Buteno/butano	14.18	12.46	6.38	7.72
Isobuteno/isobutano	3.89	3.97	6.00	6.07
Gas Seco	2.58	3.04	2.71	1.85
GLP	7.21	7.45	4.51	3.00
Gasolina	32.50	32.33	26.09	26.54
ALC	25.91	26.43	28.10	28.66
APC	19.61	18.40	23.36	22.30
Fracción 343°C-PFE	26.67	24.96	31.84	30.27
Coque	5.13	5.79	6.75	9.68
Cetano [ASTM D-4737]	19.62	19.4	19.67	19.48

A.5.1.4. Matrices Desactivadas – Carga gasóleo liviano

Carga	LGO				
	MA0D	MA30D	MA50D	MA80D	MA100D
Rendimiento, % peso					
H2	0.02	0.09	0.13	0.30	0.19
C1	0.21	0.49	0.60	0.71	0.67
C2	0.18	0.28	0.33	0.35	0.33
C2=	0.30	0.42	0.49	0.53	0.43
C3	0.09	0.17	0.27	0.23	0.21
C3=	0.70	2.10	3.46	2.56	1.85
iC4	0.05	0.28	0.67	0.42	0.21
nC4	0.04	0.10	0.19	0.16	0.14
T Buteno	0.27	0.94	1.58	1.29	0.96
1 Buteno	0.26	0.84	1.37	1.13	0.83
I Buteno	0.55	1.85	2.89	2.42	1.88
C2 Buteno	0.21	0.70	1.17	0.96	0.72
Butadieno	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
Propileno/propano	7.78	12.35	12.81	11.13	8.81
Buteno/butano	20.03	25.08	21.48	21.51	18.03
Isobuteno/isobutano	10.70	6.60	4.33	5.80	9.05
Gas Seco	0.73	1.31	1.59	1.93	1.68
GLP	2.18	6.99	11.61	9.20	6.82
Gasolina	10.12	17.12	21.03	21.88	17.29
ALC	13.24	14.42	14.65	16.64	15.94
APC	68.90	56.43	48.37	47.02	54.95
Fracción 343°C-PFE	72.45	58.13	49.02	47.48	55.74
Coque	1.28	2.02	2.10	2.87	2.53
Cetano [ASTM D-4737]	18.78	19.01	19.21	19.59	19.23

A.5.1.5. Matrices Desactivadas – Carga gasóleo de vacío

Carga	VGO				
	MA0D	MA30D	MA50D	MA80D	MA100D
Rendimiento, % peso					
H2	0.06	0.16	0.27	0.32	-
C1	0.67	1.08	1.09	1.27	-
C2	0.55	0.72	0.68	0.74	-
C2=	0.52	0.65	0.62	0.64	-
C3	0.35	0.43	0.42	0.47	-
C3=	1.16	2.48	2.84	2.95	-
iC4	0.07	0.26	0.39	0.45	-
nC4	0.15	0.20	0.22	0.26	-
T Buteno	0.36	0.96	1.14	1.22	-
1 Buteno	0.36	0.87	1.01	1.07	-
I Buteno	0.85	2.10	2.41	2.57	-
C2 Buteno	0.27	0.71	0.84	0.90	-
Butadieno	0.05	0.04	0.03	0.03	-
Propileno/propano	3.31	5.77	6.76	6.28	-
Buteno/butano	6.69	12.86	13.71	12.41	-
Isobuteno/isobutano	11.43	7.96	6.12	5.68	-
Gas Seco	2.04	2.95	3.02	3.35	5.45
GLP	3.63	8.05	9.31	9.92	7.96
Gasolina	15.90	27.64	30.85	31.69	29.04
ALC	23.71	25.25	25.19	26.03	27.79
APC	30.78	23.79	21.53	19.93	16.33
Fracción 343°C-PFE	52.50	32.34	26.94	23.17	22.16
Coque	2.22	3.77	4.69	5.85	7.60
Cetano [ASTM D-4737]	19.62	19.01	19.21	20.09	

A.5.1.6. Matrices Desactivadas – Carga gasóleo de vacío / fondo desasfaltado

Carga	VGO/DMO				
	MA0D	MA30D	MA50D	MA80D	MA100D
Rendimiento, % peso					
H2	0.09	0.14	0.22	0.31	0.28
C1	0.97	1.10	1.20	1.52	1.64
C2	0.75	0.77	0.72	0.91	1.03
C2=	0.65	0.56	0.58	0.72	0.72
C3	0.51	0.52	0.47	0.59	0.69
C3=	1.43	2.41	2.53	3.42	2.24
iC4	0.10	0.33	0.37	0.57	0.23
nC4	0.27	0.30	0.27	0.37	0.41
T Buteno	0.49	0.98	1.00	1.46	0.86
1 Buteno	0.46	0.86	0.88	1.26	0.77
I Buteno	1.03	2.07	2.06	2.89	1.84
C2 Buteno	0.37	0.72	0.73	1.08	0.64
Butadieno	0.06	0.03	0.03	0.37	0.05
Propileno/propano	2.80	4.63	5.38	5.80	3.25
Buteno/butano	4.97	8.56	9.68	10.40	5.51
Isobuteno/isobutano	9.88	6.23	5.54	5.12	7.88
Gas Seco	2.76	2.98	3.08	3.88	4.14
GLP	4.73	8.22	8.35	11.67	7.74
Gasolina	18.18	25.38	30.38	34.62	28.08
ALC	24.31	26.61	25.57	24.44	25.55
APC	26.89	23.53	20.23	16.03	22.60
Fracción 343°C-PFE	47.14	33.53	26.21	17.73	27.02
Coque	2.88	3.26	6.41	7.66	7.48
Cetano [ASTM D-4737]	19.86	19.94	20.11	20.32	20.02

A.5.2. Matrices modificadas con fósforo

Carga	VGO/DMO		
	MA30P1D	MA30P2D	MA30P3D
Rendimiento, % peso			
H2	0.28	0.28	0.26
C1	1.45	1.40	1.38
C2	1.05	1.05	1.07
C2=	0.86	0.89	0.89
C3	0.64	0.64	0.67
C3=	2.63	2.40	2.30
iC4	0.25	0.21	0.20
nC4	0.32	0.31	0.32
T Buteno	1.05	0.94	0.88
1 Buteno	0.94	0.83	0.80
I Buteno	2.24	2.02	1.94
C2 Buteno	0.78	0.70	0.66
Butadieno	0.05	0.05	0.07
Propileno/propano	4.11	3.75	3.43
Buteno/butano	8.68	7.99	7.32
Isobuteno/isobutano	8.93	9.61	9.81
Gas Seco	4.05	4.01	4.01
GLP	8.90	8.11	7.84
Gasolina	28.14	27.73	26.46
ALC	24.77	25.32	25.13
APC	27.89	29.36	31.86
Fracción 343°C-PFE	29.16	30.63	33.01
Coque	4.99	4.20	3.56
Cetano [ASTM D-4737]	20.06	20.04	20.01

A.5.3. Catalizadores de FCC modificados con fósforo

A.5.3.1. Catalizadores de FCC modificados con fósforo, zeolita 30% peso

Carga	VGO/DMO					
	MA30Z30D			MA30Z30P1D		
Rendimiento, % peso						
C/O	5.00	3.99	3.08	4.99	4.10	3.19
H2	0.10	0.11	0.12	0.15	0.15	0.11
C1	0.97	0.85	0.78	1.04	0.89	0.72
C2	0.66	0.61	0.56	0.69	0.62	0.51
C2=	0.85	0.66	0.56	0.82	0.65	0.51
C3	1.28	0.92	0.76	1.15	0.86	0.70
C3=	4.46	4.22	3.78	4.76	4.34	3.46
iC4	4.46	3.33	2.70	4.15	3.20	2.51
nC4	0.87	0.58	0.47	0.76	0.54	0.46
1 Buteno	4.07	4.26	4.34	4.61	4.44	4.14
Butadieno	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Propileno/propano	3.50	4.57	4.97	4.16	5.02	4.97
Buteno/butano	4.68	7.34	9.20	6.09	8.16	8.99
Gas Seco	2.75	2.49	2.31	3.01	2.66	2.16
GLP	15.15	13.31	12.06	15.43	13.39	11.27
Gasolina	43.27	47.80	47.53	43.30	48.24	47.51
ALC	20.59	19.50	20.38	20.07	18.97	20.07
APC	7.91	7.98	9.70	7.87	7.16	9.84
Fracción 343°C-PFE	10.33	10.37	12.69	10.44	9.52	13.10
Coque	7.92	6.53	5.03	7.75	7.21	5.90

A.5.3.2. Catalizadores de FCC modificados con fósforo, zeolita 10% peso

Carga	VGO/DMO	
	MA30Z10D	MA30Z10P3D
Rendimiento, % peso		
C/O	4.94	4.86
H2	0.20	0.19
C1	0.94	0.79
C2	0.68	0.60
C2=	0.54	0.50
C3	0.65	0.57
C3=	0.00	0.50
iC4	0.37	0.33
nC4	0.00	0.00
1 Buteno	2.34	2.19
Butadieno	0.10	0.10
Propileno/propano	0.00	0.87
Buteno/butano	-	-
Gas Seco	2.51	2.25
GLP	3.46	3.69
Gasolina	34.98	36.40
ALC	32.28	32.76
APC	15.43	14.36
Fracción 343°C-PFE	20.05	20.35
Coque	3.75	2.99