

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

Caracterización de la acidez en sólidos ácidos usando Resonancia Magnética

Nuclear de estado sólido

Jhoan Sebastian Ortega Rodríguez

Trabajo de Grado para Optar el Título de Químico

Director

Juan Carlos Poveda Jaramillo

Químico, Ph.D.

Codirectora

Jessyka Maria Padilla Reyes

Química, Doctora en química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2022

Dedico esta primer meta cumplida a mi familia, especialmente a mi padre, mi madre y mi abuela que estuvieron conmigo durante todo este largo recorrido.

Agradecimientos

Primero agradecer al investigador UIS, el profe. Juan Carlos Poveda por brindarme la oportunidad de trabajar en el laboratorio, por su apoyo y comprensión. Sus consejos, conocimiento compartido y amistad, fueron de gran valor durante el desarrollo de este trabajo.

Para mi codirectora, Jessyka, no hay palabras para describir todo lo que debo agradecerle por ayudarme y escucharme en todo momento, sin ella este trabajo hubiese sido imposible, el tiempo dedicado y su ayuda no solo en la parte técnica sino también en mi crecimiento como persona, los jalones de orejas de vez en cuando. Para ella muchas, muchísimas gracias.

Al laboratorio de resonancia magnética nuclear por la infraestructura proporcionada para la ejecución de mi proyecto y a Mary que me ayudó incontables veces en la elaboración de mi forma de trabajo.

A todas aquellas personas que me acompañaron durante mi proceso de formación y fueron parte de mi vida: Coco, porque sin ella y aquellas palabras no estaría aquí en este momento; Estefani, quien fue mi confidente, pañuelo de lágrimas, de todo un poco y a mis compitas Pablo, Gusseppe y Danilo con quienes compartí momentos inolvidables, gracias totales.

Agradezco profundamente a Pau, ya que ella fue mi apoyo incondicional durante la elaboración del plan y libro, mi batuta en los momentos en los que necesitaba una opinión o motivación, mi luz al final del túnel y mi gran amiga hasta el último momento.

Y, por último, pero no menos importante a mis padres que sin importar cada derrota estuvieron siempre para mí para ayudarme a salir adelante.

Tabla de Contenido

	Pág.
INTRODUCCIÓN	11
1. OBJETIVOS	14
1.1 Objetivo General	14
1.2 Objetivos Específicos	14
2. MARCO TEÓRICO	14
2.1 Zeolitas	14
2.1.1 Generalidades	14
2.1.2 Naturaleza de los Sitios Ácidos	19
2.1.2.1 Sitio ácido de Brönsted (BAS).	19
2.1.2.2 Sitio ácido de Lewis (LAS).	20
2.1.3 Accesibilidad	21
2.2 Catalizador de Craqueo Catalítico Fluidizado	21
2.3 Técnicas de Caracterización de Acidez en Sólidos Ácidos	24
2.3.1 Desorción a Temperatura Programada (TPD)	25
2.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	25
2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido	27
2.3.3.1 Giro de Ángulo Mágico (MAS).	29
2.3.3.2 RMN MAS Usando Moléculas Sonda.	30
3. METODOLOGÍA	37
3.1 Síntesis de Catalizadores de FCC	37
3.2 Análisis Elemental Mediante ICP-OES	39
	4

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

3.3 Caracterización de Acidez Mediante TPD	40
3.4 Caracterización de Acidez Mediante FTIR	41
3.5 Caracterización de Acidez Mediante RMN de Estado Sólido	41
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
4.1 Desorción a Temperatura Programada de Amoniacó (NH_3 -TPD)	45
4.2 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier de Piridina (FTIR-Py)	48
4.3 Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido de Fósforo-31 (RMN- ^{31}P)	54
4.4 Comparación de los Métodos empleados para el estudio de Acidez	63
5. CONCLUSIONES	67
RECOMENDACIONES	70
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
ANEXOS	85

Lista de Tablas

Tabla 1. Asignación de vibraciones en el I.R. de piridina adsorbida en sólidos ácidos	26
Tabla 2. Corrimiento químico de RMN- ³¹ P de TMP y TMPO en sólidos ácidos	34
Tabla 3. Listado y tratamiento de cada una de las muestras analizadas	38
Tabla 4. Resultado de análisis elemental de los catalizadores medidos mediante ICP-OES	44
Tabla 5. Área superficial BET y microporosa de los catalizadores y matrices	45
Tabla 6. Cuantificación de la acidez total de los catalizadores mediante NH ₃ -TPD	47
Tabla 7. Cuantificación de acidez mediante FTIR-Py a diferentes temperaturas	54
Tabla 8. Cuantificación de acidez de los catalizadores mediante RMN- ³¹ P	55
Tabla 9. Cuantificación de fuerza ácida en catalizadores mediante RMN- ³¹ P	61
Tabla 10. Cuantificación de la distribución de acidez en catalizadores mediante RMN- ³¹ P	63
Tabla 11. Propiedades fisicoquímicas de moléculas sonda utilizadas en el trabajo de investigación	63

Lista de Figuras

Figura 1. Estructura tipo Faujasita (FAU)	19
Figura 2. Estructura de un BAS	20
Figura 3. Formación de un LAS	21
Figura 4. Composición y estructura común de un catalizador de FCC.	23
Figura 5. Esquema de la técnica MAS	29
Figura 6. Interacciones entre la TMP y sitios ácidos presentes en sólidos ácidos	32
Figura 7. Metodología utilizada en la medición de RMN- ³¹ P	43
Figura 8. Diagrama de la secuencia de pulso “one-pulse”	43
Figura 9. Perfiles de desorción de amoníaco de catalizadores a temperatura programada de 150 °C a 600 °C.	46
Figura 10. Espectro FTIR-Py de H-CAT-1D (M1) en la región de 1400 cm ⁻¹ a 1700 cm ⁻¹	49
Figura 11. Espectros FTIR-Py de los catalizadores	51
Figura 12. Deconvolución de la señal cuantificable de LAS	52
Figura 13. Espectros de RMN- ³¹ P de las muestras analizadas	58

Glosario

BAS Sitio ácido de Brönsted

EFAI Especies de aluminio extrared

FCC Craqueo catalítico fluidizado

FTIR Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

LAS Sitio ácido de Lewis

MAS Magic angle spinning

NH₃-TPD Desorción a temperatura programada de amoniaco

Py Piridina

RMN Resonancia Magnética Nuclear

TMP Trimetilfosfina

TMPO Óxido de trimetilfosfina

Resumen

Título: Caracterización de la acidez en sólidos ácidos usando Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido

Autor: Jhoan Sebastian Ortega Rodriguez

Palabras Clave: Acidez, Catalizador FCC, RMN de estado sólido , TPD, FTIR, Óxido de trimetilfosfina, Trimetilfosfina, Zeolita Y

Descripción: La caracterización de las propiedades de acidez en sólidos ácidos es de importancia fundamental en catálisis heterogénea y la industria de refinación de crudos. Es importante conocer el tipo de acidez (Brönsted y Lewis), la accesibilidad, la distribución (externa e interna), y la fuerza y concentración de sitios ácidos, eso es de importancia porque determina propiedades como la reactividad y selectividad hacia productos específicos en reacciones de craqueo e hidrogenación en las unidades de FCC. Este trabajo de investigación tuvo como objetivo la adsorción de moléculas sonda de carácter básico para la caracterización y cuantificación de la acidez mediante metodologías clásicas como TPD y FT-IR, y RMN de estado sólido. El TPD de amoníaco permitió cuantificar la acidez total de los catalizadores, mientras que la FTIR de piridina proporcionó la cantidad de sitios ácidos y la naturaleza en cada uno de ellos. En RMN la correlación entre el corrimiento químico de ^{31}P de moléculas como TMP y TMPO y el tipo de acidez, demostró ser una metodología fiable para el estudio de las propiedades ácidas en estos catalizadores de FCC, superando la mayoría de las técnicas convencionales como titulaciones de Hammett, medición de pH y otras técnicas fisicoquímicas como calorimetría, TPD, FTIR de moléculas sonda. La utilización de la RMN-moléculas sonda, permite cuantificar el contenido de sitios ácidos por unidad másica, la naturaleza, la accesibilidad y la fuerza de los sitios ácidos presentes en cada catalizador. La combinación de las tres técnicas permite un análisis más detallado para la caracterización y cuantificación de propiedades acídicas en sólidos.

Abstract

Title: Characterization of acidity in solids acids by solid-state Nuclear Magnetic Resonance

Author: Jhoan Sebastian Ortega Rodríguez

Key Words: Acidity, FCC Catalyst, solid-state NMR, TPD, FTIR, Trimethylphosphine Oxide, Trimethylphosphine, Y Zeolite.

Description: The characterization of acid properties in solid acids is of fundamental importance in heterogeneous catalysis and the crude oil refining industry. It's important to understand the type of acidity (Brönsted and Lewis), accessibility, distribution (external and internal), strength, and concentration of acid sites, that's of importance because it determines properties like the reactivity and selectivity to the specific products of the cracking and hydrogenation reactions in the FCC units. The objective of this research was to adsorb basic probe molecules for the characterization and quantification of acidity using classic methodologies like TPD and FTIR and solid-state NMR. The ammonia TPD allowed quantifying the total acidity of the catalysts, while pyridine FT-IR provided the number of acid sites and the nature of each one. In NMR the correlation between the ^{31}P chemical shift of molecules like TMP and TMPO, and the type of acidity, showed to be a reliable methodology for the study of acidic properties in that FCC catalysts, surpassing the most conventional techniques such as Hammett titrations, pH measurements and other techniques like calorimetry, TPD, FTIR of probe molecules. The use of probe molecule-NMR allows quantifying the content of acid sites per mass unit, nature, accessibility, and strength of acid sites present on the catalysts. The combination of these three techniques allows detailed analysis of the characterization and quantification of acidic properties of solids.

Introducción

Los requerimientos energéticos mundiales durante las últimas décadas han hecho del petróleo el recurso natural de mayor importancia geopolítica. Actualmente, la producción de crudos pesados ocupa un alto porcentaje de la producción total de crudo disponible, progresivamente las reservas de crudos livianos disminuyen de forma acelerada. La transformación del petróleo en productos refinados de alto valor agregado requiere de procesos complejos y costosos que se deben someter constantemente a diseño, control y optimización (Alvarado et al., 2015; Sandoval Díaz et al., 2015). El craqueo catalítico fluidizado (FCC) es uno de los procesos más importantes y mayormente utilizado para la conversión de cortes pesados de crudo en naftas o gases (C3, C4, C5). A diferencia del craqueo térmico, el craqueo catalítico utiliza un catalizador compuesto principalmente por una matriz mesoporosa de sílice, alúmina o sílice-alúmina y una fase activa microporosa, generalmente una zeolita Y, lo que favorece una reducción en la temperatura de reacción de la unidad de craqueo y el aumento de la selectividad hacia productos específicos, por ejemplo la mejora en la calidad de la nafta (Alvarado et al., 2015; Bello Jurado, 2018; Emam et al., 2008).

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos ácidos que proporcionan gran parte de la actividad al catalizador de craqueo catalítico (FCC). Las características de los sitios ácidos en la zeolita definen el desempeño del catalizador en la actividad catalítica; mientras que la estructura se relaciona con la selectividad de productos y accesibilidad de la carga a los sitios activos (Xin Du et al., 2018; Park y Chung, 2018). Específicamente, la zeolita tipo faujasita Y, es la zeolita más utilizada en el craqueo catalítico de hidrocarburos, se caracteriza por cristalizar en un sistema cúbico Fd-3m con una apertura de poro $\sim 7.4 \text{ \AA}$ y

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 3 - 6. La acidez en las zeolitas está relacionada con la sustitución de aluminio en las posiciones T de la estructura silícea, produciendo una carga superficial negativa que al ser neutralizada con protones genera sitios ácidos de Brönsted. Por el contrario, la acidez de Lewis en zeolitas aparece como producto de la desaluminación de la estructura. Así, considerando el rol de las propiedades ácidas de la zeolita en el catalizador de FCC, resulta muy importante la caracterización de la acidez en las zeolitas antes de su aplicación a nivel industrial (Shevtsova de Vargas, 1991; Silva et al., 2004).

Las características ácidas de las zeolitas en estos procesos de craqueo catalítico se pueden estudiar según el número, fuerza, distribución y tipo de los sitios ácidos (Brönsted y Lewis). La resonancia magnética nuclear de estado sólido (RMN) es una técnica espectroscópica poderosa para la caracterización de este tipo de sólidos ácidos y su uso ha aumentado con los avances en la tecnología para generar altos campos magnéticos, la electrónica requerida, sondas que permiten rotar las muestras a altas velocidades, y el desarrollo de secuencias de pulsos especializadas que permiten la observación de un amplio grupo de núcleos sensibles a la técnica, incluidos aquellos que forman parte de la estructura de las zeolitas y los iones que pueden ser incorporados vía intercambio iónico (Zheng et al., 2017).

Este trabajo de investigación tuvo como finalidad estudiar y cuantificar la acidez en catalizadores de FCC diseñados a partir de la síntesis *in-situ* de zeolitas tipo faujasita sobre una matriz mesoporosa compuesta por sílica-alúmina y alúmina. Adicionalmente, la fase zeolita se sintetizó con y sin reactivos de boro para llevar a cabo la sustitución isomórfica de aluminio, posteriormente, las propiedades ácidas se modificaron mediante intercambio

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

iónico con lantano. La evaluación de la acidez por RMN se realizó usando la adsorción de trimetilfosfina como molécula sonda sobre las muestras previamente desgasificadas, los espectros de RMN-³¹P se adquirieron en condiciones cuantitativas para determinar la cantidad y tipo de sitios ácidos presentes en la estructura del material. Los resultados obtenidos se compararon con mediciones de acidez mediante otras técnicas clásicas para estudios de acidez como FTIR y TPD de piridina y amoníaco como moléculas sonda, respectivamente.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Analizar la adsorción de moléculas sonda básicas sobre sólidos ácidos para la implementación de metodologías de caracterización y cuantificación de la acidez, Lewis (LAS) y Brönsted (BAS), mediante diferentes técnicas analíticas.

1.2 Objetivos Específicos

Estudiar la naturaleza de los sitios ácidos (tipo, distribución y concentración) en catalizadores a base de zeolitas.

Correlacionar la información obtenida mediante RMN y otras técnicas analíticas como FTIR y TPD.

2. Marco Teórico

2.1 Zeolitas

2.1.1 Generalidades

El craqueo catalítico se hizo importante a partir de la década de 1990 con la implementación de aluminosilicatos con estructura amorfa y el uso de la zeolita REY. Los requerimientos industriales conllevan al uso de diferentes tipos de zeolitas según su funcionalidad, e incluso la catálisis multizeolítica que proporciona mejoras específicas en los productos de reacción (Avelino Corma y Martínez-Triguero, 1997). Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos formados por una estructura aniónica rígida, y poseen, cavidades y poros de escala molecular (5-12 Å) (Chester y Derouane, 2010; Deka, 1998; Freitas et al., 2018; Mafra et al., 2012). La estructura tridimensional de las zeolitas está formada por tetraedros (TO_4 , donde T es el átomo central) de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$,

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

donde el ángulo de los átomos enlazados a T en las unidades de TO_4 es cercana a la de una hibridación tetraédrica ($\sim 109^\circ$), mientras que los ángulos de enlace T-O-T que conectan los tetraedros pueden variar en un amplio rango de 125° a 180° (Maesen, 2007; Padilla Reyes, 2014; Sandoval Díaz et al., 2015). La única diferencia entre los átomos centrales de silicio y aluminio en los tetraedros es su valencia, donde el aluminio crea una carga negativa en la red que tiene que ser balanceada por cationes orgánicos o inorgánicos (normalmente metales alcalinos o alcalinotérreos), los cuales están ubicados dentro de la estructura porosa de la zeolita asegurando la neutralidad de carga del sólido. La naturaleza iónica del enlace entre estos contraiones y la red de la zeolita permite el intercambio de estos mismos por otros cationes, sin alterar la estructura cristalina de la zeolita (Deka, 1998; Mafra et al., 2012). Sin embargo, en este tipo de estructuras también residen moléculas neutras como el agua cuando están en condiciones ambiente.

La fórmula simplificada de la composición de una zeolita es descrita cómo:



donde $0 \leq x \leq 0.5$, M^{n+} representa el contraión y X corresponde a moléculas neutras, las cuales pueden también estar adsorbidas dentro del poro (Mafra et al., 2012). La cantidad de aluminio presente en una zeolita se expresa mediante la relación Si/Al; la regla de Lowenstein, conocida como regla de evitación de aluminio, restringe esta relación al valor límite inferior equivalente a la unidad ($\text{Si/Al} = 1$) para cualquier zeolita, lo que prohíbe la formación de enlaces Al-O-Al (tetraedros homólogos de aluminio unidos) (Fletcher et al., 2017). Dependiendo de la proporción de los tetraedros de silicio y aluminio que componen la zeolita (relación Si/Al) el tamaño y accesibilidad del poro varía de una zeolita a otra. Los

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

bloques de construcción comunes en la zeolita consisten en anillos de n-miembros (n-MR) que forman la abertura o ventana de poro. Cada n-MR consiste en n-tetraedros de Si o Al (cumpliendo la regla de Lowenstein) formando dichos anillos que dictaminan el acceso de moléculas a los poros de la zeolita (Mafra et al., 2012). La formación de 8-, 10- y 12-MR son comúnmente llamados poros pequeños, medianos y largos, respectivamente; sin embargo, también se conocen estructuras con 18- y hasta 20-MR (Bello Jurado, 2018; Chester y Derouane, 2010). Una de las estructuras más representativas de la zeolita es la caja de sodalita o estructura β , que consiste en 24 tetraedros conectados entre sí. La unión de cajas de sodalita mediante puentes de oxígeno forman prismas hexagonales, donde la unión de cuatro de estos prismas forma un poliedro que encierra una cavidad llamada estructura α o gran cavidad (Li et al., 2007). En el caso de la estructura Faujasita (FAU), esta se construye por cajas de sodalita conectadas a través de anillos 6-MR, dispuestas tetraédricamente y resultan en la formación de tres poros largos ortogonales entre sí, de ~ 7.4 Å (Figura 1) (Chester y Derouane, 2010; Fyfe et al., 1983; Miessner et al., 1993).

En la búsqueda de una mejora en el comportamiento catalítico, las zeolitas se intercambian con diferentes tipos de cationes, como calcio y lantano (e.g. CaY y LaY respectivamente) para ser utilizadas en los procesos de refinación del petróleo (Noda et al., 2008). Los pioneros en el uso de zeolitas intercambiadas con cationes denominados “tierras raras” en procesos de catálisis fueron Plank y Rosinski, encontrando que la zeolita intercambiada con metales de tierras raras era 100 veces más activa que los primeros catalizadores amorfos de sílica-alúmina utilizados en procesos de refinación (Avelino Corma y Martínez-Triguero, 1997; Patak y Rosinski, 1964; Shu et al., 2015). Se ha reportado que la adición de metales de tierras raras mejoran la estabilidad de las zeolitas

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

debido a la formación de hidróxidos de estos metales en los canales de la zeolita, principalmente los elementos de tierras raras del grupo ligero o grupo insoluble de cerio (La, Ce, Nd, Sm y Pr), llamados así en base a la solubilidad en agua de compuestos salinos de estos metales (Sui et al., 2013; Yu et al., 2020; Yu y Tian, 2014). Shanquin Yu y colaboradores, demostraron mediante cálculos DFT que la interacción de lantano y la red de la zeolita Y, se da entre los cationes La^{3+} y moléculas agua fisisorbida dentro de la estructura porosa, resultando en la formación de hidróxidos de lantano de fórmula $[\text{La}(\text{OH})\cdot(\text{n}-1)\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ con diámetros de ~ 0.79 nm, los cuales no puede ingresar en las cajas de sodalita, pero sí ubicarse en la supercaja de la zeolita Y. Si estas zeolitas intercambiadas se someten a diferentes tratamientos térmicos (calcinación), el hidróxido formado $[\text{La}(\text{OH})]^{2+}$ con un diámetro molecular de 0.23 nm migra de la supercaja a la caja de sodalita (Yu et al., 2020). Esta formación de hidróxidos tiene un efecto notable en la acidez de Brönsted en sólidos ácidos ya que disminuye la concentración de los BAS en estos materiales.

La concentración de BAS en zeolitas se atribuye al contenido de aluminio tetraédrico en la red cristalina del sólido, donde el número de protones ácidos (BAS) será equivalente a los átomos de aluminio tetraédrico que forman la red cristalina de la zeolita. El efecto de la disminución en la cantidad de BAS se debe a que un ion de La^{3+} balancea el equivalente a 3H^+ y se genera un H^+ debido a la polarización del agua, debido a esto, la aproximación de que por cada átomo de aluminio en la red hay un BAS no se cumple, por lo que la concentración de sitios ácidos de naturaleza BAS en zeolitas intercambiadas con metales de tierras raras disminuye, pero la fuerza de los nuevos sitios ácidos de Brönsted generados se ve incrementada. El aumento de la fuerza de BAS se debe a que los

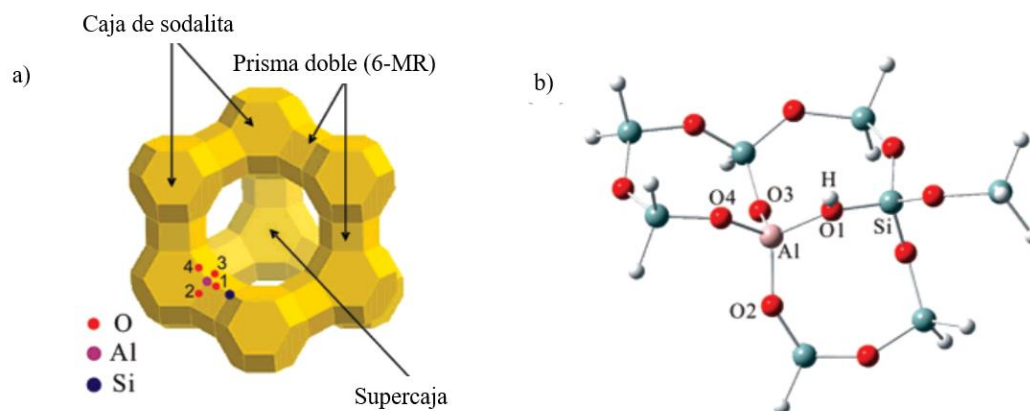
CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

hidróxidos de lantano ubicados en la caja de sodalita se enlazan fuertemente a los oxígenos que coordinan al átomo de aluminio involucrado en el puente hidroxilo mejorando la estabilidad de la red de la zeolita, resultando en un incremento de la fuerza ácida del sitio ácido de Brönsted (Xiaohui Du et al., 2013; Yu y Tian, 2014; Yurtaeva et al., 2021).

Otra forma práctica de modificar las propiedades ácidas de las zeolitas es incorporando átomos diferentes a silicio y aluminio dentro de la red (sustitución isomórfica). La incorporación de heteroátomos, como el boro (B) en las posiciones T de las zeolitas se lleva a cabo mediante tratamientos post-síntesis, *in-situ* o tratamiento hidrotérmico (Zheng et al., 2017). Las zeolitas sustituidas con boro o algunas zeolitas borosilicatadas (e.g. H-[B]-ZSM-5) se caracterizan por tener sitios ácidos de Brönsted más débiles que cualquier otra zeolita compuesta únicamente por silicio y aluminio. Esta disminución en la fuerza ácida de estas zeolitas modificadas se debe a que la longitud de enlace entre el átomo de boro y oxígeno (del puente hidroxilo) es mucho más larga que en zeolitas convencionales. El enlace formado entre el boro en la red y los átomos de oxígeno formado mediante la sustitución isomórfica de estas zeolitas puede romperse fácilmente mediante procesos de hidratación/deshidratación, siendo zeolitas con poca estabilidad hidrotérmica (Bordiga et al., 2015; Reddy Marthala et al., 2007).

Figura 1.

Estructura tipo Faujasita (FAU)



Nota. a) Estructura de una zeolita HY; b) Modelo de cluster de 9T (adaptado de (Li et al., 2007)).

2.1.2 Naturaleza de los Sitios Ácidos

Las sustancias que pueden donar protones (H^+) son llamadas ácidos de Brönsted y aquellas que tienen la capacidad de aceptar pares de electrones son llamados ácidos de Lewis. Estas dos clases de sitios ácidos se observan simultáneamente en las zeolitas a altas temperaturas (Deka, 1998).

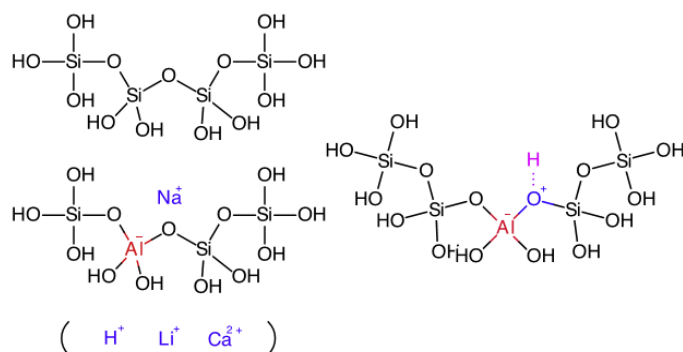
2.1.2.1 Sitio ácido de Brönsted (BAS).

Este tipo de sitio ácido consiste en un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo de oxígeno que está coordinando a los cationes T, formando la red de la zeolita. Estos protones pueden ser incorporados a las zeolitas mediante intercambio iónico en medio ácido (si la zeolita es estable en disolución ácida, alto contenido de silicio), deshidratación de zeolitas intercambiadas con cationes multivalentes, incluida la hidrólisis de los cationes o mediante un proceso de desamonización. El protón que queda unido al átomo de oxígeno que conecta a un átomo de silicio y uno de aluminio, se conoce como el “puente hidroxilo” (Figura 2) y está sujeto a la regla de Lowenstein (Deka, 1998; Mafra et al., 2012). Además es posible

obtener otros BAS de fuerza ácida débil durante los procesos de desaluminización de la zeolita que conlleva a la formación de defectos en la red obteniendo grupos silanol o hidroxilos terminales (SiOH) en la superficie del sólido (Jiang et al., 2011).

Figura 2.

Estructura de un BAS



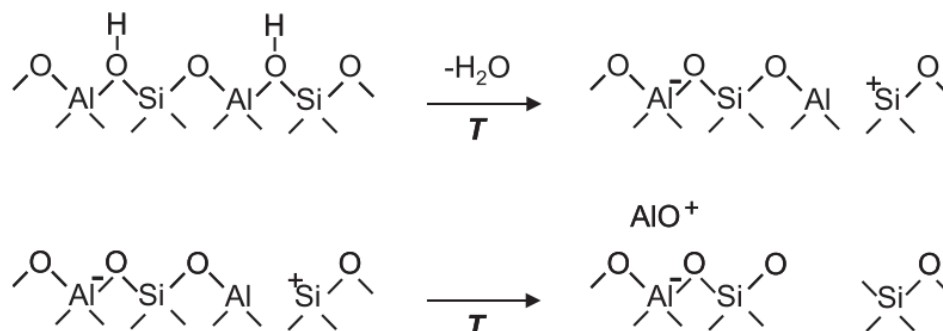
Nota. Tomado de (Sandoval Díaz et al., 2015).

2.1.2.2 Sitio ácido de Lewis (LAS).

Este sitio ácido se caracteriza por tener deficiencia electrónica (contiene un orbital vacío) razón por la que puede aceptar un par electrónico durante la interacción con moléculas (Figura 3) (Deka, 1998). Los centros ácidos de Lewis pueden ser creados por cargas locales no balanceadas originadas por defectos en la estructura, deshidroxilación térmica o colapso de la red cristalina, defectos superficiales y presencia de metales activos (e.g. Sn, Ga o Ti) añadidos como especies extrared o mediante sustitución isomórfica para formar sitios ácidos de Lewis, ya que estas especies contribuyen a un mejoramiento en la estabilidad hidrotérmica y actividad catalítica en varias reacciones, un ejemplo de esto es la síntesis de la zeolita Sn-beta ($\text{Sn-}\beta$) utilizada en la mejora de transformación de biomasa en productos de mayor valor agregado (Sandoval Díaz et al., 2015; X. Zhao et al., 2020).

Figura 3.

Formación de un LAS



Nota. Mecanismo de deshidroxilación y desaluminación para la formación de sitios ácidos de Lewis (Tomado de: (Jiang et al., 2011)).

2.1.3 Accesibilidad

La accesibilidad y localización de los sitios ácidos juegan un papel importante en la actividad catalítica de la zeolita. Los sitios ácidos que se sitúan en la superficie de la zeolita son usualmente accesibles; sin embargo, la accesibilidad al interior de los microporos o mesoporos de los catalizadores depende en gran medida de las dimensiones de la abertura del poro y del tamaño de la molécula reactante que va a difundir dentro de este. Además del tamaño del poro, la accesibilidad también está ligada a la geometría que rodea los sitios ácidos catalíticamente activos, posición de los átomos de aluminio en la red y el ambiente químico (Busca, 2017; Freitas et al., 2018).

2.2 Catalizador de Craqueo Catalítico Fluidizado

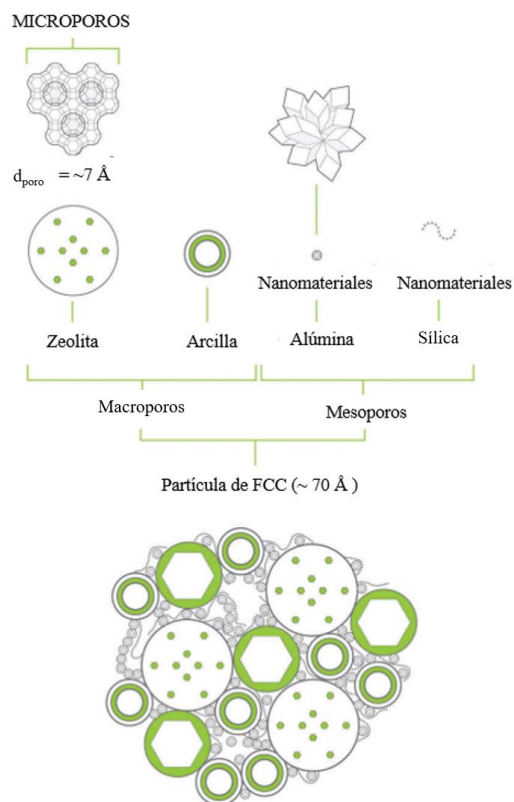
El craqueo catalítico fluidizado (FCC) es uno de los procesos industriales más utilizados en la refinación de crudos. Este proceso es el responsable de la conversión de corrientes pesadas (gasóleos de las torres de destilación de vacío y atmosférica) en productos más ligeros y valiosos como los gases licuados en petróleo (LPG) y nafta

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

craqueada (Cerqueira et al., 2008). Las reacciones de craqueo están catalizadas por materiales con propiedades específicas; donde la zeolita es la fase activa responsable de acelerar estas reacciones debido a su estructura cristalina regular y sus propiedades ácidas (Behera et al., 2007; Tonetto et al., 2004). Para optimizar la funcionalidad de un catalizador típico de FCC, se crea una mezcla de una matriz inerte (caolín), una matriz activa (alúmina), un aglutinante (sílica o sílica-alúmina) y zeolita Y (Figura 4) (Cerqueira et al., 2008; Pan et al., 2015). La matriz provee una mayor resistencia térmica, menor desgaste (aumento de la vida útil del catalizador), mejor accesibilidad a los sitios ácidos activos (macro y mesoporos) y dilución de zeolita en el catalizador (Hargreaves y Munnoch, 2013; Velthoen et al., 2020).

Figura 4.

Composición y estructura común de un catalizador de FCC



Nota. Adaptado de (Vogt y Weckhuysen, 2015).

La síntesis de los catalizadores de FCC se lleva a cabo mediante dos metodologías conocidas como: ruta de incorporación e *in situ*. En la ruta de incorporación, tanto la zeolita como la matriz son sintetizadas por separado, posteriormente los dos componentes se secan junto con “fillers” inertes y un aglutinante para darle forma al catalizador. Esta metodología requiere una cierta cantidad de aglutinante crítica para mantener la integridad física del catalizador (Clough et al., 2017). Por otro lado, Engelhard Corp. (ahora adquirida por BASF) desarrolló un método de crecimiento de zeolita NaY sobre microesferas de caolín para lograr una mejor dispersión de la zeolita en la superficie de la matriz e incrementar su estabilidad térmica e hidrotérmica, conocido como la metodología de

síntesis *in-situ* (H. Liu et al., 2007). Esta metodología ofrece grandes beneficios debido a que evita el uso de un aglutinante durante la síntesis del catalizador y favorece una mayor dispersión de la zeolita en la partícula de catalizador mejorando el proceso de difusión de los reactantes y productos durante la reacción catalítica (Padilla et al., 2020).

2.3 Técnicas de Caracterización de Acidez en Sólidos Ácidos

Existe una gran variedad de técnicas de caracterización de acidez en sólidos ácidos; el desarrollo de dichas técnicas se ha enfocado principalmente en cuantificar la acidez total, naturaleza, distribución y fuerza, incluso llegando a estudiar la optimización de la cantidad y fuerza de los sitios ácidos presentes para activación de las cargas en reacciones de craqueo (Deka, 1998). En los primeros estudios de acidez se utilizó la titulación ácido-base en medio acuoso como herramienta para describir la fuerza de los sitios ácidos mediante la función de acidez de Hammett (W. Chen et al., 2019). Posteriormente, con la implementación de metodologías que utilizan moléculas sonda desarrollaron otras técnicas como microcalorimetría; por medio de esta técnica se puede conocer la entalpía de interacciones ácido-base entre una molécula sonda y el sitio ácido en estos sólidos (Occelli et al., 2000). Uno de los objetivos de investigación en el área de la catálisis ácida es encontrar, desarrollar e implementar métodos con los cuales se puedan comprender las propiedades acídicas de estos sólidos, observar la variación cuando su estructura sufre modificaciones y ayudar en la predicción del rendimiento relativo del catalizador en condiciones de reacción reales (Sandoval Díaz et al., 2015; Yi et al., 2020; Zheng et al., 2013).

2.3.1 Desorción a Temperatura Programada (TPD)

La desorción a temperatura programada es una técnica convencional y ampliamente utilizada para el estudio de acidez en zeolitas y materiales relacionados debido a su bajo costo y fácil utilización. Este método permite estudiar la interacción de diferentes gases, específicamente moléculas básicas (e.g. amoníaco, monóxido de carbono) para cuantificar la concentración (número de sitios ácidos por unidad másica de catalizador) y realizar un análisis de la fuerza de los sitios ácidos presentes en la superficie de los catalizadores; esta técnica ha sido reconocida como un método confiable para obtener información detallada de carácter cualitativo y/o cuantitativo de los sitios ácidos en esta clase de sólidos (Noda et al., 2008; Tonetto et al., 2004; Zheng et al., 2017). La cantidad de sitios ácidos presentes en un catalizador se correlaciona con la cantidad desorbida de moléculas adsorbidas en los sitios ácidos del material (Niwa et al., 2005). Por otro lado, la gran limitación de esta técnica es que no permite distinguir entre los dos tipos de sitios ácidos (BAS y LAS) (Chester y Derouane, 2010; Lónyi y Valyon, 2001; Zheng et al., 2013).

2.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los estudios de acidez por espectroscopia IR con transformada de Fourier utilizando diferentes moléculas sonda (e.g. piridina, piridinas sustituidas, monóxido de carbono, alquilaminas, etc.) es una de las herramientas más utilizadas para la caracterización de naturaleza, fuerza y accesibilidad de sitios ácidos en zeolitas y sólidos ácidos (Freitas et al., 2018; Hughes y White, 1967). La posibilidad de determinar la naturaleza de los sitios ácidos mediante espectroscopia FTIR usando moléculas sonda se debe a que permite la distinción entre BAS y LAS con señales características debido a la vibración asociada a dicha interacción entre la molécula sonda y tipo de sitio ácido

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

(Lefrancois y Malbois, 1971). La adsorción de piridina es una de las metodologías clásicas de estudio de acidez en sólidos ácidos ya que permite cuantificar la acidez total (Lakiss et al., 2020). Las vibraciones de piridina relacionadas a las diferentes interacciones con los sitios ácidos presentes en los componentes del catalizador se encuentran resumidas en la tabla 1.

Tabla 1.

Asignación de vibraciones en el I.R. de piridina adsorbida en sólidos ácidos

ν [cm^{-1}]	Especie asociada	Material	Referencias
1630	PyH ⁺	HY (Si/Al=5) USY (Si/Al=30)	(Busca, 2017)
1618 a 1624	Py-LAS	HY (Si/Al=5) USY (Si/Al=30) HMOR (deshidratada 120 °C, 16 h) BEA (Si:Al = 12.5) ZSM-5 (Si:Al = 40)	(Busca, 2017; Freitas et al., 2018; Lefrancois y Malbois, 1971)
1600 a 1595	Py-H	HY (Si/Al=5) USY (Si/Al=30)	(Busca, 2017)
1545	PyH ⁺	HY (Si/Al=5) USY (Si/Al=30) Sílica-alúmina (Si:Al = 10:0 ^a ; 9:1; 7:3; 5:5; 3:7; 1:9; 0:10 ^b ; 5:5 ^c) HY (Si/Al = 2.8) CuX (deshidratada 120 °C, ~12 h) HY (Si/Al=5) USY (Si/Al=30)	(Benaliouche et al., 2008; Busca, 2017; Kondo et al., 2010; Matsunaga et al., 2013)
1490	Py-[LAS+BAS]	NH ₄ Y (calc. 300 °C, 1h) Alúmina aerogel (desgac. 600 °C, 2 h) HMOR (deshidratada 120 °C, 16 h) Sílica-alúmina (calc.	(Basila et al., 1964; Hughes y White, 1967; Lefrancois y Malbois, 1971)

1450 a 1455	Py-LAS	500 °C)	
		Sílica-alúmina (Si:Al = 10:0 ^a ; 9:1; 7:3; 5:5; 3:7; 1:9; 0:10 ^b ; 5:5 ^c) HY (Si/Al = 2.8) γ -Alúmina (473 K) HMOR (deshidratada 120 °C, 16 h)	(Kondo et al., 2010; Lefrancois y Malbois, 1971; Matsunaga et al., 2013)
1445 a 1440	Py-H	HY (Si/Al=5) USY (Si/Al=30)	(Busca, 2017)

Nota: ^aSílica; ^b γ -Alúmina; ^cMezclado físicamente.

2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de estado sólido en sus primeros años fue una herramienta útil para medir los momentos magnéticos, hasta el descubrimiento de los desplazamientos químicos en los años cincuenta, cuando se convirtió en una valiosa técnica para el estudio de estructuras moleculares. A diferencia de la RMN de estado líquido, donde se obtienen señales muy bien resueltas y estrechas; en fase sólida, como cristales, polvos cristalinos, geles, polímeros, etc., las señales son mucho más anchas debido a diversas interacciones nucleares que no son promediadas durante la adquisición de la FID, lo que hace mucho más difícil el análisis e interpretación de los espectros resultantes. Las interacciones del núcleo en un sólido se puede expresar de forma resumida mediante el Hamiltoniano total (H), que es la suma de todos los efectos que pueden afectar el núcleo durante un experimento de RMN, y se expresa de la forma:

$$H = H_{\text{int}} + H_{\text{ext}} \quad (2)$$

Donde, H_{ext} corresponde a las interacciones externas y H_{int} a las interacciones internas. Las interacciones externas se resumen en la expresión (3):

$$H_{\text{ext}} = H_Z + H_{\text{RF}} \quad (3)$$

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

Hz corresponde al efecto del campo magnético y el desdoblamiento Zeeman de los niveles de energía del núcleo y H_{RF} al efecto de los campos de radiofrecuencia sobre los núcleos, causado por los pulsos durante el periodo de excitación. Por otro lado, la información a escala atómica sobre el ambiente circundante al núcleo está contenida dentro del Hamiltoniano interno, corresponde a la suma de las interacciones del núcleo, resumido en la siguiente expresión:

$$H_{int} = H_J + H_D + H_{CSA} + H_Q + H_P \quad (4)$$

Donde, la interacción escalar H_J , representa cómo un espín afecta a otro a través de enlaces químicos (rango de Hz) o acoplamiento escalar, la interacciones dipolares (H_D) se debe a los campos eléctricos oscilantes en los alrededores del núcleo, el apantallamiento químico anisotrópico (H_{CSA}) debido a la distribución orientacional de los tensores magnéticos, produciendo un ensanchamiento de la señal que se puede eliminar mediante la rotación al ángulo mágico (MAS). La interacción cuadrupolar (H_Q), se presenta en núcleos atómicos con $I > 1/2$, estos núcleos se caracterizan por no poseer una simetría esférica que genera una distribución asimétrica de la carga nuclear. Por último, la interacción paramagnética (H_P) se presenta en materiales debido a la presencia de electrones desapareados o una separación electrónica de los electrones de valencia debido a una pequeña diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO, produciendo largos corrimientos y un gran ensanchamiento en las señales de RMN (Chester y Derouane, 2010; Mackenze y Smith, 2002; Mafra et al., 2012).

En la RMN de muestras líquidas las interacciones dipolares y la anisotropía de corrimiento químico están promediadas por efecto de la rápida rotación molecular, mientras que en sólidos estos efectos son observables, ocasionando un ensanchamiento de las señales

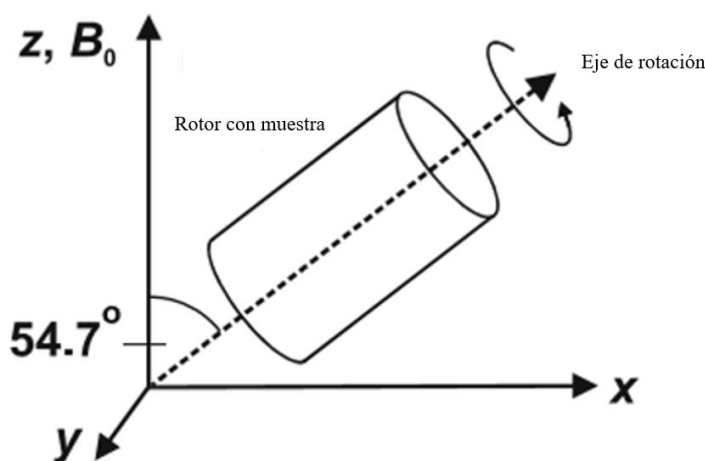
de resonancia. Este efecto resultante puede ser eliminado rotando las muestras a velocidades del orden de los kHz, en condiciones del giro al ángulo mágico. (Chester y Derouane, 2010; Mackenze y Smith, 2002).

2.3.3.1 Giro de Ángulo Mágico (MAS).

El giro de ángulo mágico (Magic Angle Spinning), MAS por sus siglas en inglés, es una técnica de RMN que fue introducida en 1958 por Andrew y colaboradores (Figura 5) (Andrew et al., 1958) para promediar las interacciones nucleares en sólidos y, obtener señales más estrechas.

Figura 5.

Esquema de la técnica MAS



Nota. Adaptado de (Chester y Derouane, 2010)

El MAS es el experimento más importante de RMN para el estudio estructural de zeolitas y analizar sus propiedades. La técnica consiste en una rotación rápida de la muestra alrededor del eje longitudinal del rotor con un ángulo $\Theta = 54.74^\circ$ orientado respecto al campo magnético externo (B_0). El giro de la muestra bajo este ángulo permite que las interacciones dipolares y el corrimiento químico anisotrópico, que poseen un término

geométrico ($[3\cos^2\Theta - 1] \rightarrow 0$), se igualen a cero. Además, aquellas interacciones cuadrupolares donde hay transiciones satélites, también se promedian a cero ($H \rightarrow 0$) y las transiciones centrales serán las únicas que repercutirán en el ensanchamiento de la señal. El MAS depende en gran medida de la movilidad térmica de la especie (τ_c), de este modo el estrechamiento de las señales es efectivo si la movilidad térmica es mayor que el periodo de rotación microscópica ($\tau_c > \tau_{rot}$) (Andrew y Jasinski, 1971). Los experimentos de RMN-MAS convencionales se llevan a cabo con una rotación de la muestra entre 5 kHz - 40 kHz y utilizando rotores con un diámetro de 2.0 mm - 4.0 mm.

2.3.3.2 RMN MAS Usando Moléculas Sonda.

La resonancia magnética nuclear de estado sólido, se ha establecido como una de las herramientas más útiles para la caracterización de sitios ácidos, determinación estructural y estudio de las interacciones entre moléculas sonda y los sitios catalíticamente activos en las zeolitas (Gay, 2007; Li et al., 2015). Los primeros estudios de especies adsorbida en sólidos porosos se realizaron mediante RMN- ^1H de estado sólido (Fuschillo y Aston, 1956; Shaw y Elskén, 1953); no obstante, se requieren procesos de deshidratación exhaustivos de la muestra para evitar ensanchamiento de la señal por presencia de moléculas de agua.

Con el desarrollo de equipos de RMN más potentes y nueva electrónica para la implementación de la transformada de Fourier y el desarrollo de secuencias de pulsos en los años 70s, se abrieron las posibilidades de estudio a otros núcleos diferentes al hidrógeno y con ellos la posibilidad de estudiar nuevos materiales. En 1980, se obtuvieron los espectros de RMN- ^{15}N de varias moléculas sonda adsorbidas en zeolitas y materiales como SiO_2 . (Bernstein et al., 1982), lo que significó un gran avance en el estudio de la interacción entre adsorbato y adsorbente, en el estudio de zeolitas. A su vez, la implementación de técnicas

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

de RMN de alta resolución abrió nuevas oportunidades de estudio de sistemas de adsorción, mediante experimentos de polarización cruzada (CP), de la fisisorción de benceno y tolueno a baja temperatura ya que provee información sobre las interacciones entre estas moléculas y el material, orientación de las moléculas en el espacio y su movilidad. (Kaplan et al., 1973).

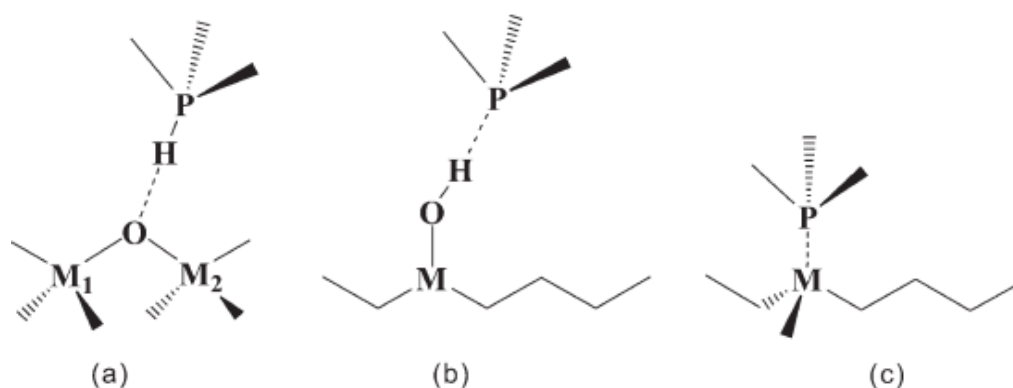
Por su parte, la RMN en condiciones de giro de ángulo mágico se ha aplicado a la evaluación de problemas en la superficie; en sus inicios usando el CO₂ capturado en zeolitas por medio de la resonancia de carbono-13 (Stejskal et al., 1974). Una gran cantidad de estudios sobre las propiedades ácidas y mecanismos de reacción se han realizado durante las últimas décadas para varios sólidos ácidos utilizados en FCC (Clough et al., 2017; A. Corma, 1995; Emam et al., 2008; Verkleij et al., 2019). El enfoque principal de estos estudios de caracterización están relacionados con la determinación de los tipos de sitios ácidos (Brönsted y Lewis), su fuerza, concentración y localización de estos en la superficie de este tipo de materiales ácidos. Por esta razón, una gran variedad de experimentos de RMN de estado sólido se han desarrollado para la investigación de la acidez de estos materiales, utilizando moléculas sonda enriquecidas con núcleos sensibles a la técnica como ¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁵N, etc. (Chu et al., 2011). El uso de moléculas sonda se ha convertido en la metodología más utilizada debido a que el corrimiento químico se puede relacionar con la fuerza, tipo y localización de los sitios ácidos dentro de estos materiales porosos (Zheng et al., 2013).

El fósforo-31, es un núcleo con una abundancia natural de 100%, tiene un espín I=1/2 y una alta frecuencia de resonancia lo que lo hace muy sensible a la RMN (Mackenze y Smith, 2002). La adsorción de moléculas sonda que contengan ³¹P como trimetilfosfina

(TMP) y óxido de trimetilfosfina (TMPO) ha demostrado ser una metodología capaz de proporcionar información cualitativa como el tipo y fuerza de los sitios ácidos en varios sólidos ácidos. Además, el uso de la RMN-³¹P provee información como la distribución y concentración de los sitios ácidos, obteniendo resultados cuantitativos por medio de esta técnica. (Zheng et al., 2011). En la figura 6 se muestran las interacciones entre la molécula de TMP adsorbida en los diferentes sitios ácidos en materiales.

Figura 6.

Interacciones entre la TMP y sitios ácidos presentes en sólidos ácidos



Nota. Tomado de (Chu et al., 2011); (a) Quimisorción entre TMP y BAS (Formación de TMPH⁺), (b) Fisisorción en grupos hidroxilo (Formación de puente de hidrógeno), y (c) Quimisorción entre TMP y LAS.

Lunsford y colaboradores, fueron los pioneros en el uso de moléculas sonda como la TMP para caracterizar la acidez de una zeolita tipo faujasita (HY). Debido a que el núcleo de fósforo-31 posee una buena sensibilidad y una abundancia isotópica de 100 %, es mucho más fácil de detectar comparativamente con respecto a otros núcleos utilizados anteriormente (e.g. ¹³C y ¹⁵N), su trabajo fue un punto de partida para el desarrollo de metodologías para la comprensión de los factores que influyen en el corrimiento químico

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

de TMP adsorbida en catalizadores ácidos (Lunsford et al., 1984). Estudios posteriores a este, han utilizado la RMN- ^{31}P de moléculas de la TMP o tipo fosfina y sus óxidos (R_3P o R_3PO) adsorbidas en diversos catalizadores ácidos, como zeolitas, sílicas, aluminosilicatos, óxidos metálicos mixtos, entre otros sólidos relacionados ya que se adjudica como una metodología confiable de caracterización de la acidez, superando a la mayoría de los métodos convencionales como FTIR, TPD, microcalorimetría, titulaciones, entre otros, debido a la información estructural, fortaleza y distribución de los sitios ácidos que puede ser obtenida (Zheng et al., 2011, 2017). A su vez la implementación de secuencias de pulsos especializadas para el estudio de fosfinas adsorbidas en la red o formando complejos dentro de zeolitas ha permitido elucidar diversas interacciones con los sitios ácidos del material. Kao y Grey, usaron la transferencia de población de doble resonancia (TRAPDOR) de $^{31}\text{P}/^{27}\text{Al}$ para estudiar la unión entre la TMP en una zeolita HY deshidroxilada, demostrando que el uso de estos experimentos bidimensionales de RMN de estado sólido muestran la unión entre las moléculas sonda en la superficie de estos materiales mesoporosos (H. Kao y Grey, 1996). Kao y colaboradores utilizaron el experimento de doble resonancia de eco rotacional (REDOR) para medir la distancia entre el átomo de fósforo de la TMP y el aluminio de red, y la distancia entre el átomo de aluminio y el protón ácido en los complejos TMPH^+ (H. M. Kao et al., 2000). Li y Deng, concluyeron que métodos de adquisición rápidos en experimentos multidimensionales tipo HETCOR, que involucran núcleos cuadrupolares pueden ser aplicados para ganar resolución y sensibilidad en las mediciones, con el propósito de obtener información más profunda de la relación entre la estructura y propiedades observadas en estos catalizadores ácidos (Li y Deng, 2013). En otras palabras, los sitios ácidos BAS y LAS presentes en la

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

superficie de un sólido ácido pueden ser distinguidos fácilmente utilizando la adsorción de TMP y su análisis mediante RMN-³¹P.

Estudios de acidez en diferentes materiales ácidos se han llevado a cabo mediante RMN-³¹P de estado sólido usando diferentes tipos de moléculas basadas en fosfinas y sus óxidos (e.g. TMP, trifenilfosfina (TPP), TMPO, óxido de tributilfosfina (TBPO), óxido de trietilfosfina (TEPO)) (Rieg et al., 2021; Yu et al., 2020; Zheng et al., 2017). Debido a que los catalizadores de FCC no están compuestos únicamente por una zeolita Y, sino que están soportadas en una matriz amorfa compuesta por sílica-alúmina y alúmina, se realizó una búsqueda extensiva del corrimiento químico de TMP y TMPO adsorbidos en estos materiales, reportados en la tabla 2. Estos datos permitieron el análisis y cuantificación de la acidez en muestras de catalizadores sintetizados en diferentes condiciones de reacción.

Tabla 2.

Corrimiento químico de RMN-³¹P de TMP y TMPO en sólidos ácidos

Corrimiento químico (ppm)	Especie asociada	Material	Referencias
-67	TMP (fisisorbida)	HY y HUSY (desaluminizada 450 °C)	(Yi et al., 2018, 2020)
-62	TMP (pura)	NH ₄ Y (calc. 400 °C)	(Lunsford et al., 1984)
-60 a -20	TMP-LAS	HY (calc. 700 °C)	(H. Kao y Grey, 1996; Lunsford et al., 1985)
-57	TMP-SiOH	HY y HUSY (desaluminizada 450 °C)	(Yi et al., 2018)
-51	TMP-LAS	BF ₃ /γ-Al ₂ O ₃	(Yang et al.,

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

			2005)
-49	TMP-LAS	γ -Al ₂ O ₃ (binder)	(W. H. Chen et al., 2003; Osegovic y Drago, 2000)
-4.0	TMP-BAS	BF ₃ /γ-Al ₂ O ₃	(Yang et al., 2005)
-5 a -2	TMP-BAS	Varios Catalizadores (H-ZSM-5; H-MCM-22; H-MOR; H-USY; H-B; H-MCM-41; ZrO ₂) HY (calc. 700 °C) HY y HUSY (desaluminizada 450 °C) HY (Si:Al=2.5; 400 °C) HY (desaluminizada, Si:Al=3.4, 400 °C) NH ₄ Y (calc. 2 pasos; Si:Al=2.6, deshidratada 110 °C)	(H. Kao y Grey, 1996; H. M. Kao et al., 2000; Lunsford et al., 1984, 1985; Osegovic y Drago, 2000; Yi et al., 2018, 2020; B. Zhao et al., 1999; Q. Zhao et al., 2003)
28	⁺ P(CH ₃) ₄	HY y HUSY (desaluminizada 450 °C)	(Haw et al., 2000; Yi et al., 2018, 2020)
31 a 34	TMPO (móvil)	ZrO ₂ (deshidratado)	(Zheng et al., 2011, 2017)
37	TMPO-LAS	γ-Al ₂ O ₃ (deshidroxilada)	(Sutovich et al., 1999)
39 a 43	TMPO (cristalina)	NaNH ₄ -Y (desaluminizada 700 °C) γ-Al ₂ O ₃ (deshidroxilada) 0.1H,Na-Y	(Rakiewicz et al., 1998; Sutovich et al., 1999; Yi et al., 2020; Zheng et al., 2011, 2017)
41	TMPO-SiOH (fisisorbido)	HY (Si/Al=2.6; calc. 540 °C; deshidratada 400 °C/4h)	(Huang et al., 2006)
45	TMPO-BAS (débil)	HY (Si/Al=2.6; calc. 540 °C; deshidratada 400 °C/4h)	(Huang et al., 2006)
48	TMPO (fisisorbida)	0.1H,Na-Y	(Zheng et al., 2017)

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

53	TMPO-LAS TMPO-BAS (interno, débil)	Sílica-Alúmina amorfa (75:25 %w) HY (Si/Al = 2.8; calc. 650 °C) REHY (RE: Ce, La; Si:Al=3.8)	(Baltusis et al., 1986; Rakiewicz et al., 1998; Yu y Tian, 2014)
55	TMPO-LAS (interno, débil)	REHY (RE: Ce, La; Si:Al=3.8) La-HY (Si:Al=3.8; calc. 500 °C) HY (Si/Al=2.6; calc. 540 °C; deshidratada 400 °C/4h)	(Huang et al., 2006; Yu et al., 2020; Yu y Tian, 2014)
58	TMPO-BAS (fuerza media, interno)	REHY (RE: Ce, La; Si:Al=3.8) La-HY (Si:Al=3.8; calc. 500 °C)	(Yu et al., 2020; Yu y Tian, 2014)
62	TMPO-BAS (fuerza media, interno)	REHY (RE: Ce, La; Si:Al=3.8) La-HY (Si:Al=3.8; calc. 500 °C)	(Yu et al., 2020; Yu y Tian, 2014)
65	TMPO-BAS (interno, fuerza alta) TMPO-BAS (supercaja)	REHY (RE: Ce, La; Si:Al=3.8) La-HY (Si:Al=3.8; calc. 500 °C) HY (Si/Al=2.6; calc. 540 °C; deshidratada 400 °C/4h) Sílica-Alúmina amorfa (75:25 %w)	(Baltusis et al., 1986; Huang et al., 2006; Lakiss et al., 2020; Rakiewicz et al., 1998; Yu et al., 2020; Yu y Tian, 2014)
70	TMPO-BAS (interno, fuerza alta)	REHY (RE: Ce, La; Si:Al=3.8) La-HY (Si:Al=3.8; calc. 500 °C)	(Yu et al., 2020; Yu y Tian, 2014)
78	TMPO-LAS (externo, fuerte) TMPO-BAS (Supercaja)	REHY (RE: Ce, La; Si:Al=3.8) HY(Si/Al = 2.3), USY (Si/Al = 28)	(Lakiss et al., 2020; Yu y Tian, 2014)
86	TMPOH+ (super ácido)	Varios catalizadores sólidos ácidos (zeolitas y óxidos metálicos)	(Zheng et al., 2008)

La mayoría de la literatura científica relacionada con el estudio de acidez en catalizadores de FCC se centra en el estudio del componente activo (zeolita). Sin embargo,

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

el catalizador de FCC también está conformado por una matriz amorfa macro y mesoporosa que desempeña un rol crucial durante la reacción catalítica, ya que puede tener sitios activos superficiales que pre-craquean las moléculas voluminosas y así, los nuevos fragmentos reactantes puedan alcanzar los sitios ácidos ubicados al interior de los microporos de la zeolita, mejorando la conversión de la carga en productos de interés. Si bien, el estudio de la zeolita como componente fundamental del catalizador es importante, lograr estudiar la acidez en el catalizador de FCC completo permitiría correlacionar mejor con los resultados de la actividad catalítica.

3. Metodología

3.1 Síntesis de Catalizadores de FCC

Los sólidos ácidos que se estudiaron corresponden a catalizadores de FCC sintetizados por la metodología *in-situ* utilizando una matriz amorfa microesférica con diámetros entre 40 μm - 120 μm sobre la cual se hizo crecer la zeolita Y en su forma sódica (NaY) (Padilla et al., 2020). El gel de reacción fue preparado mezclando silicato de sodio y las microesferas (matriz). La síntesis de la zeolita se logró en medio alcalino bajo condiciones hidrotérmicas usando un reactor de teflón con cubierta de acero inoxidable a 100 °C durante 24 h para su cristalización. Durante la formación del gel de síntesis de algunas muestras, se adicionó una solución de ácido bórico para cristalizar la estructura Na[B]Y, esta sustitución isomórfica con boro se realizó para inducir mesoporosidad en algunos de los catalizadores.

Una vez sintetizadas las muestras en forma sódica, el sólido fue separado por filtración, lavado con agua desionizada y secado a 90 °C durante 12 h. Durante la síntesis se obtienen dos productos sólidos, microesferas y polvo de zeolita, estos fueron separados

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

por tamizaje con mallas entre 50 μm y 120 μm . Para la preparación del catalizador se trabaja con las zeolitas incrustadas en la superficie de las microesferas. La forma ácida de los catalizadores se obtuvo por intercambio iónico con una solución de nitrato de amonio (NH_4NO_3 ; $\leq 100\%$, Merk) 15 % en masa a 85 °C durante 1 h, manteniendo una agitación de 50 rpm y, a continuación, se sometieron a un proceso de calcinación y desactivación hidrotérmica a 600 °C y un flujo de 100 % vapor de agua para obtener la forma ácida (HY/matriz y H[B]Y/matriz). Finalmente, las muestras ácidas se intercambiaron con una solución acuosa de nitrato de lantano hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 99.9%, Aldrich) seguido de un proceso de calcinación a 600 °C durante 2 h.

En la tabla 3 se resume la referencia, nombre y tratamiento de cada una de las muestras analizadas en este proyecto de investigación (Padilla et al., 2020).

Tabla 3.

Listado y tratamiento de cada una de las muestras analizadas

Ref.	Nombre	Tratamiento llevado a cabo en cada una de las muestras
M1	H-CAT-1D	Catalizador CAT-1 intercambiado con NH_4NO_3 y desactivado hidrotérmicamente a 600 °C/5h, 100 %V
M2	H-CAT-2D	Catalizador CAT-2 intercambiado con NH_4NO_3 y desactivado hidrotérmicamente a 600 °C/5h, 100 %V
M3	La, H-CAT-1Dmeso	Catalizador H-CAT-1Dmeso intercambiado con $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y calcinado a 600 °C/2h
M4	H-CAT-1Dmeso	Catalizador CAT-1Bx intercambiado con NH_4NO_3 y desactivado hidrotérmicamente a 600 °C/5h, 100 %V
M5	La, H-CAT-1D	Catalizador H-CAT-1D intercambiado con $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y calcinado a 600 °C/2h
M6	H-CAT-2Dmeso	Catalizador CAT-2Bx intercambiado con NH_4NO_3 y desactivado hidrotérmicamente a 600 °C/5h, 100 %V

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

M7	La, H-CAT-2D	Catalizador H-CAT-2D intercambiado con $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y calcinado a 600 °C/2h
M8	La, H-CAT-2Dmeso	Catalizador H-CAT-1Dmeso intercambiado con $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y calcinado a 600 °C/2h

Nota: H: forma ácida de catalizador, La: intercambiado con lantano; meso: mesoporosidad inducida mediante sustitución isomórfica con boro; D: desactivado hidrotérmicamente.

Las muestras anteriormente descritas se dividen en dos grupos: donde el primer grupo (familia 1) está compuesto por los catalizadores con nombre CAT-1 y la familia 2 por los catalizadores llamados CAT-2. El crecimiento de zeolita Y en los dos tipos de catalizadores sintetizados se llevó a cabo por la misma metodología *in-situ* descrita anteriormente para ambas familias, con la diferencia que la matriz utilizada en la síntesis fue diferente para los denominados CAT-1 y CAT-2, denominadas M2CD y M3CD respectivamente; la diferencia entre las matrices utilizadas para la síntesis de los catalizadores radica en que el porcentaje de fases cristalinas en cada una de ellas es diferente (Anexo A).

3.2 Análisis Elemental Mediante ICP-OES

Las muestras fueron tratadas vía digestión ácida en sistema cerrado (microondas MARS 6, marca CEM) para el análisis de aluminio y silicio, y en sistema abierto (plancha de calentamiento) para el análisis de boro.

Para la digestión en sistema cerrado se utilizó aproximadamente 0.01 g de catalizador y se adicionaron 6 mL de ácido nítrico (HNO_3), 4 mL ácido clorhídrico (HCl) y 2 mL de ácido fluorhídrico (HF) supra puros, posteriormente se realizó la corrida por microondas y se adicionó 10 mL de ácido bórico (H_3BO_3) a 4 % y se aforó a un volumen de 50 mL con agua tipo I.

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

La digestión en el sistema abierto utilizó 0.2 g de catalizador y se adicionó 5 mL de agua tipo I, 5 mL de HNO_3 y 5 mL de HF, la digestión se realizó hasta eliminar los vapores de tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y se observó la formación de sales (precipitado). Luego, a las sales obtenidas se adicionaron 5 mL de agua tipo I, 5 mL de HNO_3 y 5 mL de H_2O_2 al 3 %, y se dejó hasta que se obtuvo una solución transparente y se aforó a un volumen de 50 mL con agua tipo I.

Las soluciones obtenidas finalmente fueron analizadas por medio de espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) en un espectrómetro óptico Optima 8300 y se usó el método de cuantificación de estandarización externa.

3.3 Caracterización de Acidez Mediante TPD

Las pruebas de NH_3 -TPD se llevaron a cabo en un equipo AutoChem II de Micromeritics equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) ubicado en el laboratorio de CATÁLISIS del Centro de Innovación y Tecnología (ICP). Se pesaron aproximadamente 0.5 g de muestra se ubicaron en el tubo portamuestra de cuarzo y se sometieron a un proceso de deshidratación y desgasificación, usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 600 °C, la muestra se mantuvo en estas condiciones por 1 h con flujo de He (50 cm^3/min). A continuación, la temperatura se estabilizó a 150 °C y la saturación se realizó usando un flujo continuo de NH_3 (gas: 10 %m/m NH_3 en He) durante 30 min y, posteriormente, se realizó un proceso de remoción de especies fisisorbidas con una corriente de He por 1 h. El experimento de TPD se adquirió en un rango de temperatura desde 150 °C hasta 600 °C.

3.4 Caracterización de Acidez Mediante FTIR

Adsorción de piridina (Py), medición FTIR-Py.

Las pruebas de adsorción de las muestras con piridina (C_5H_5N , J.T. Baker, >99.9%) se llevaron a cabo mediante análisis en un espectrómetro FTIR Nicolet iS50 (ThermoScientific), localizado en el laboratorio CICAT del Parque Tecnológico de Guatiguará (UIS).

Pretratamiento de la muestra: la muestra fue preparada mediante la formación de una pastilla de aproximadamente 10 mg y 12.70 mm de diámetro, usando una prensa manual y una presión de 2 tonelada métrica (Tm) durante 1 min. Una vez obtenida la pastilla se ubicó en el portamuestra.

Desgasificación: se realizó la activación de cuatro muestras simultáneamente. Primero se realizó la deshidratación de la muestra en el sistema de activación al vacío (Pfeiffer Hicube Eco Turbo, 1×10^{-4} Pa) a 120 °C durante 1 h; posteriormente las muestras se calentaron a 250 °C usando una rampa de calentamiento de 2 °C/min y se mantuvo la isoterma durante 12 h. A continuación, se permite el enfriamiento de la celda y se mide el espectro IR del blanco.

Adsorción-desorción de piridina (Py): la adsorción de piridina se realizó a 150 °C durante 30 min para asegurar la saturación de la muestra, el exceso de piridina se elimina por tratamiento térmico a 150 °C durante 1 h y, a continuación, se adquiere el espectro IR de cada muestra. Este proceso de desorción se repitió para 300 °C y 400 °C.

3.5 Caracterización de Acidez Mediante RMN de Estado Sólido

Los experimentos de caracterización de las muestras se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker Avance III 400 MHz y operando a 9.4 T localizado en el laboratorio

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

de Resonancia Magnética Nuclear de Parque Tecnológico Guatiguará, UIS. Se empleó una sonda de triple resonancia $^1\text{HF}/\text{X}/\text{Y}$ BBO usando rotores de zirconio de 4 mm.

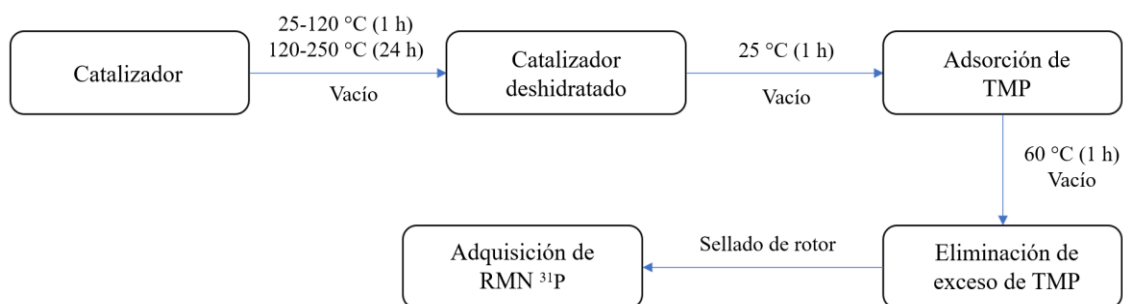
Adsorción de trimetilfosfina (TMP), medición de RMN- ^{31}P .

Deshidratación: las muestras se empacaron en los rotores de circonio sin tapa, se pesaron y se ubicaron en un vial de vidrio que, posteriormente, se conectó al sistema de vacío. La muestra se calentó desde 25 °C a 120 °C usando una rampa de calentamiento a 2 °C/min y se mantuvo en condiciones isotérmicas durante 1 h. A continuación, se incrementó la temperatura hasta 250 °C con una rampa de 2 °C/min y se mantuvo en condiciones isotérmicas durante 24 h. Finalmente, el sistema se enfrió hasta temperatura ambiente.

Adsorción-desorción de trimetilfosfina (TMP): teniendo en cuenta que el sistema se encuentra bajo condiciones de vacío, se conecta el contenedor de trimetilfosfina al sistema y se abre la válvula de entrada de TMP que por diferencia de presión satura la muestra. La saturación con TMP se realizó durante 1 h a temperatura ambiente (25 °C). El exceso de TMP fue removido con vacío y una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta 60 °C manteniendo una isoterma durante 1h. Finalizado el proceso de adsorción de TMP, se retira el rotor del sistema de preparación de muestra e inmediatamente se sella y se pesa.

Figura 7.

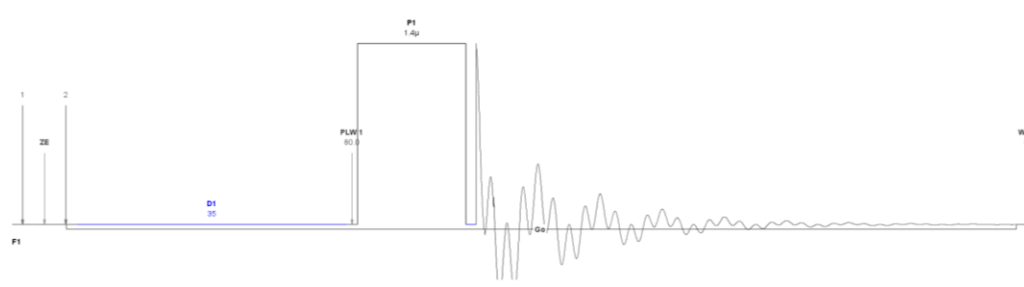
Metodología utilizada en la medición de RMN-³¹P



Adquisición del espectro de RMN-³¹P: se programó la secuencia “one-pulse” en condiciones de MAS y rotación de la muestra a 12 kHz. La secuencia de pulsos se muestra en la figura 8, un pulso (P1) de 90° es empleado para la excitación del núcleo de fósforo-31 ($\nu_0 = 161.94$ MHz) en el canal F1, el tiempo de reciclado (D1) es de 35 s para asegurar ~ 99.3% de recuperación de la magnetización. Durante la adquisición se acumuló un total de 4096 scans (NS) y se usó como material de referencia el dihidrógeno fosfato de amonio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$).

Figura 8.

Diagrama de la secuencia de pulso “one-pulse”



4. Resultados y discusión

Durante el proceso de caracterización de las muestras se tuvieron en cuenta propiedades texturales, contenido de zeolita Y en los catalizadores y los resultados del análisis elemental de las muestras (tabla 4).

Tabla 4.

Resultado de análisis elemental de los catalizadores medidos mediante ICP-OES

Ref.	Muestra Nombre	% peso			
		Aluminio	Silicio	Boro	Lantano
M1	H-CAT-1D	19,9	29,9	-	-
M4	H-CAT-1Dmeso	16,2	19,6	0,010	-
M5	La,H-CAT-1D	16,5	19,3	-	1,7
M3	La,H-CAT-1Dmeso	16,5	19,2	0,011	2
M2	H-CAT-2D	20,1	19,3	-	-
M6	H-CAT-2Dmeso	20,8	20,7	0,017	-
M7	La,H-CAT-2D	20,1	20,0	-	1,5
M8	La,H-CAT-2Dmeso	19,5	19,4	0,017	1

Por medio del análisis cualitativo del patrón de polvo de los catalizadores por DRX se identificaron las diferentes fases presentes en las muestras y con el análisis cuantitativo por el método de Rietveld y se determinó el porcentaje de cada una de las fases cristalinas encontradas en los catalizadores (Rietveld, 2014). Para la familia 1 de catalizadores se obtuvo alrededor de 94% de zeolita, donde la zeolita Y (componente mayoritario y encargado de llevar a cabo las reacciones catalíticas) es de 50 % aproximadamente; Por su parte, mientras que la familia 2 mostró un contenido de aproximadamente 87 % de zeolita, con 67 % y 69 % de zeolita Y. El porcentaje de zeolita restante se debe a una fase secundaria de zeolita P obtenida durante el crecimiento de la zeolita Y en el catalizador.

La acidez de los catalizadores atribuye únicamente a la zeolita Y, ya que la zeolita P se utiliza principalmente como intercambiador iónico u otras aplicaciones diferentes a

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

reacciones de craqueo o isomerización debido a su pequeñas dimensiones de poro de 0.31 nm x 0.44 nm y 0.26 nm x 0.49 nm a lo largo de las direcciones cristalográficas [100] y [010] respectivamente (Y. Liu et al., 2019; Yin et al., 2007).

Las áreas superficiales BET (S_{BET}) y microporosa (S_{micro}) de los catalizadores se listan en la tabla 5. Se encontró que los intercambios iónicos con lantano se no alteran los áreas de superficie de los catalizadores y el área microporosa se atribuyó a la cantidad zeolita presente en el catalizador.

Tabla 5.

Área superficial BET y microporosa de los catalizadores y matrices

Ref.	Muestra Nombre	Área m ² /g	
		S_{BET}	S_{micro}
M1	H-CAT-1D	235	162
M4	H-CAT-1Dmeso	251	176
M5	La,H-CAT-1D	235	162
M3	La,H-CAT-1Dmeso	251	176
M2	H-CAT-2D	200	151
M6	H-CAT-2Dmeso	125	90
M7	La,H-CAT-2D	200	151
M8	La,H-CAT-2Dmeso	125	90
M2CD	Matriz familia 1	24	-
M3CD	Matriz familia 2	4	7

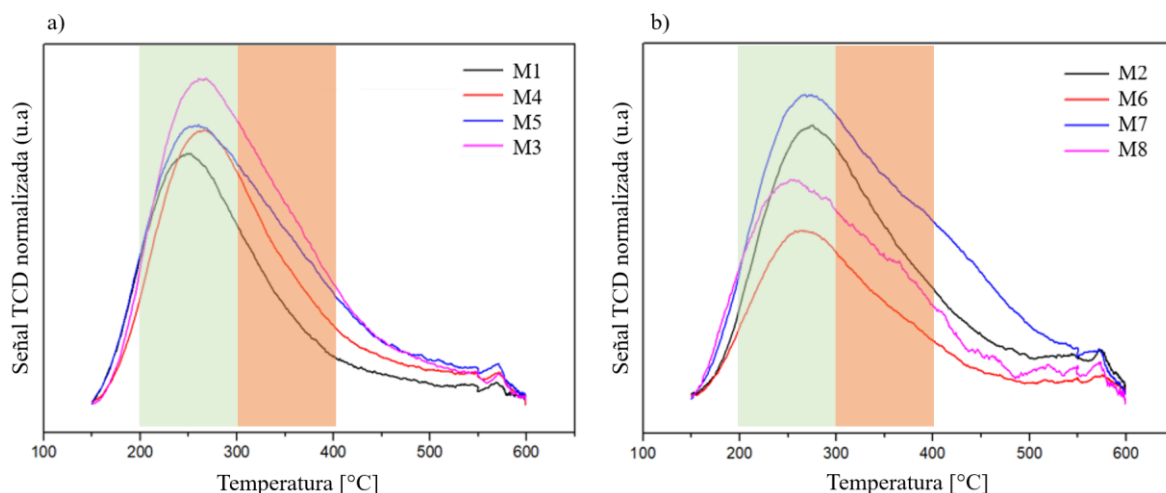
4.1 Desorción a Temperatura Programada de Amoniac (NH₃-TPD)

Los perfiles de desorción de amoniaco presentados en la figura 9, muestran un comportamiento variado relacionado con a las diferencias en la composición del catalizador. La zona a bajas temperaturas del termograma (≤ 300 °C) corresponden a los sitios ácidos débiles y la zona de alta temperatura (> 300 °C) a los sitios ácidos más fuertes. La fuerza ácida está relacionada con la energía de interacción entre las moléculas de amoniaco y los sitios ácidos presentes tanto en la superficie como el interior del sólido. Así,

cuanto mayor sea la energía (temperatura) necesaria para la desorción del NH_3 , más fuerte será el sitio ácido (Xiaohui Du et al., 2013; Miessner et al., 1993).

Figura 9.

Perfiles de desorción de amoníaco de catalizadores a temperatura programada de 150 °C a 600 °C.



Nota: a) y b) termograma de los catalizadores pertenecientes a la familia 1 y 2, respectivamente.

En los perfiles de desorción de la figura 9(a) se observa que los catalizadores intercambiados con lantano muestran una mayor cantidad de sitios ácidos, así como mayor concentración de sitios ácidos fuertes relacionados con la desorción a altas temperaturas, en el rango entre 300 °C a 400 °C (zona naranja) siguiendo esta tendencia hasta los 600 °C a comparación de los catalizadores sin La. Estos catalizadores (familia 1) contienen una matriz mucho más mesoporosa y un área superficial BET más grande que la familia 2 (tabla 5), lo que permite que mayor contenido de zeolita esté expuesto en la superficie externa del catalizador y la mayoría de los sitios ácidos puedan ser titulados. Por otro lado, la figura 9(b) muestra un comportamiento variado, el catalizador con mayor cantidad de sitios ácidos es el catalizador intercambiado con lantano (M7). Por otro lado, se observa también en el

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

perfil TPD que los dos catalizadores que contienen lantano (M7 y M8) tienen un ligero aumento de moléculas de amoníaco desorbidas en la zona de 300 °C a 500 °C comparado con los catalizadores M2 y M6, indicando mayor contenido de los sitios ácidos son de carácter fuerte. En la familia 2, se observa que el catalizador con menor concentración de sitios ácidos es M6. Adicionalmente, tanto en la figura 9(a) y 9(b) se observa que los máximos de todos los perfiles de desorción de los catalizadores están ubicados en la zona entre 200 °C y 300 °C (zona verde), los cuales corresponden a sitios ácidos débiles en la superficie del sólido (Miessner et al., 1993). La cuantificación de acidez total en los catalizadores se muestra en la tabla 6.

Tabla 6.

Cuantificación de la acidez total de los catalizadores mediante NH₃-TPD

Muestra		Cantidad de sitios ácidos
Ref.	Nombre	μmol NH ₃ /g
M1	H-CAT-1D	317
M4	H-CAT-1Dmeso	376
M5	La,H-CAT-1D	441
M3	La,H-CAT-1Dmeso	462
M2	H-CAT-2D	345
M6	H-CAT-2Dmeso	203
M7	La,H-CAT-2D	455
M8	La,H-CAT-2Dmeso	315

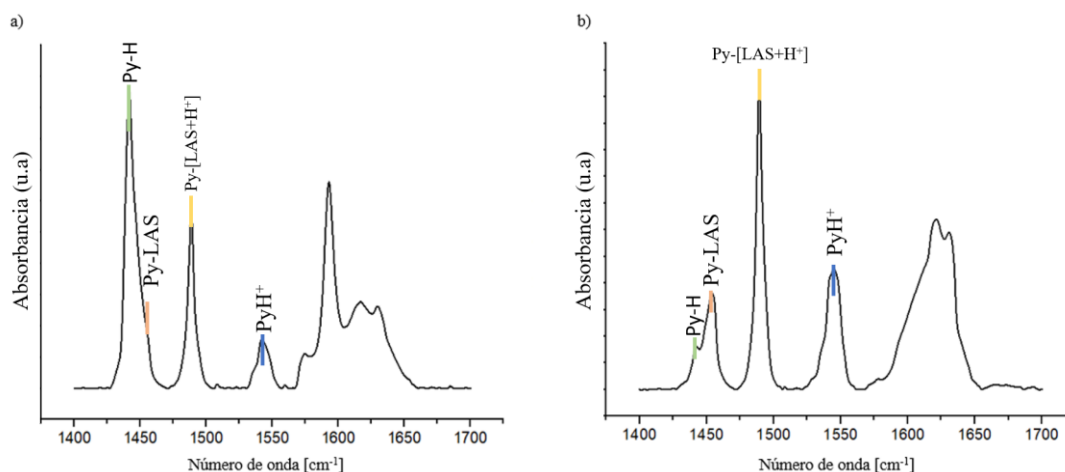
4.2 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier de Piridina (FTIR-Py)

Para la cuantificación de la acidez mediante FTIR-Py se utilizan dos señales específicas y sus respectivos coeficientes de absorción molar (ϵ ; en zeolita Y); la acidez de Brönsted se cuantifica usando la señal a $\sim 1545\text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 1.08\text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$) atribuida a la formación del ión piridinio (PyH^+) debido a la interacción entre la molécula de piridina y un BAS. Por otro lado, la banda utilizada para cuantificar la cantidad de sitios ácidos de Lewis está ubicada entre 1450 cm^{-1} y 1455 cm^{-1} ($\epsilon = 2.22\text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$) y es atribuida a la molécula de piridina coordinando un LAS (Py-LAS). Las señales relacionadas con la piridina adsorbida en BAS y LAS son prácticamente independientes de la naturaleza del sólido ácido ya que aparecen en el mismo rango de número de onda en el espectro IR (Barzetti et al., 1996; Benaliouche et al., 2008; Lakiss et al., 2020).

Los experimentos de cuantificación de sitios ácidos usando piridina como molécula sonda se realizaron para determinar la cantidad de sitios ácidos fuertes y débiles en función de la temperatura de desorción y el tipo de sitio ácido presente en el material (Chester y Derouane, 2010).

Figura 10.

Espectro FTIR-Py de H-CAT-1D (M1) en la región de 1400 cm^{-1} a 1700 cm^{-1}



Nota: Temperatura de desorción de piridina a) 150 °C y b) 300 °C ; La absorbancia está normalizada por los gramos de catalizador usados durante el experimento.

En los resultados para la muestra M1, se encontró que la concentración de BAS aumenta $53.09\text{ }\mu\text{mol/g}$ cuando la temperatura de desorción de la piridina se incrementa de 150 °C a 300 °C (Figura 10). La difusión de piridina no se lleva a cabo a temperatura ambiente o a bajas temperaturas ($> 150\text{ °C}$) en cavidades pequeñas debido a su tamaño molecular (diámetro cinético = 5.7 Å) que no permite la difusión dentro de los poros más pequeños de la zeolita, como lo son las unidades de sodalita, así la interacción de la sonda será únicamente con los sitios ácidos más expuestos. Se ha reportado que al incrementar la temperatura del sistema es posible mejorar la difusión de la sonda dentro de pequeñas cavidades; limitado por el diámetro cinético de la molécula, siempre que este sea de alrededor de 20% más grande que el diámetro del poro podrá difundirse en este tipo de cavidades. De acuerdo con esto, en el caso del catalizador M1, al incrementar la temperatura la piridina fisisorbida en la superficie del catalizador (formando puentes de

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

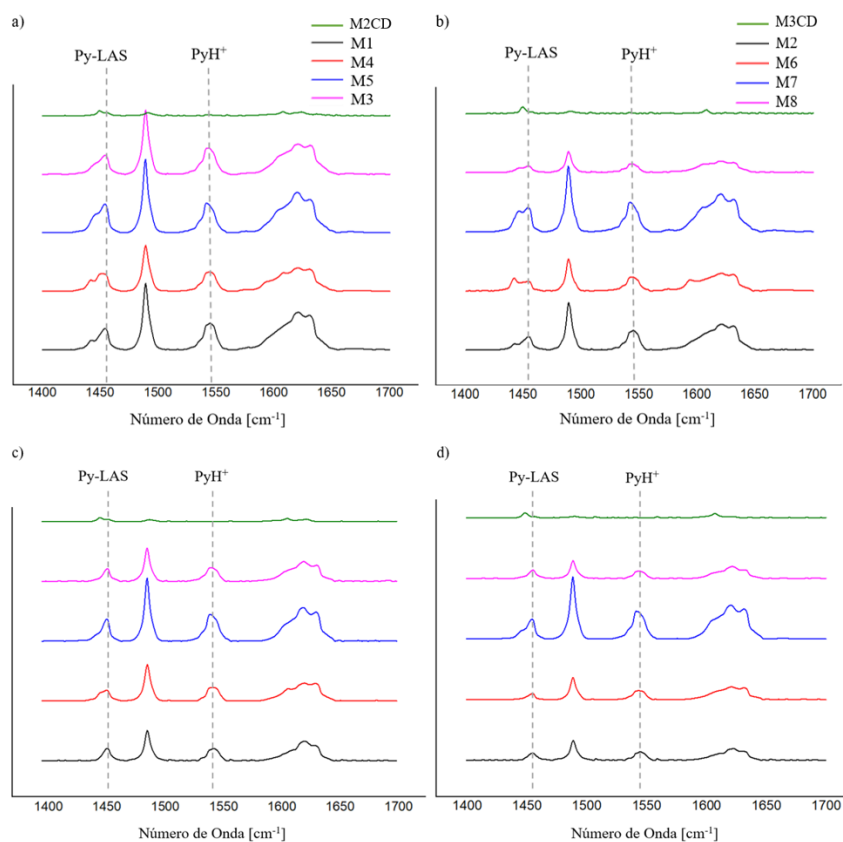
hidrógeno: Py-H) puede acceder a cavidades pequeñas y entrar en contacto con sitios ácidos de Brönsted disponibles como sitios de adsorción (Busca, 2017; Lakiss et al., 2020).

Los espectros FTIR-Py de los catalizadores adquiridos a la temperatura de desorción de 150 °C exhibieron señales que indican la presencia de piridina molecular entre 1440 cm^{-1} a 1445 cm^{-1} y 1595 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} (Tabla 1), las cuales son de mayor intensidad comparadas con los espectros obtenidos después de calentar a 300 °C y 400 °C (Figura 11).

Debido al argumento anteriormente expuesto, después de 1 h a 150 °C aún hay un exceso de piridina en la celda o fisisorbida en la superficie del sólido dificultando la cuantificación absoluta de los sitios ácidos BAS y LAS por medio de FTIR-Py; por esta razón, la estimación de la acidez usando piridina como molécula sonda se realizó únicamente a 300 °C y 400 °C. En la tabla 7 se listan los resultados obtenidos involucrados en las reacciones de craqueo en las unidades de FCC.

Figura 11.

Espectros FTIR-Py de los catalizadores



Nota: a) y b) corresponde a los espectros de piridina desorbida a 300 °C; c) y d) desorbida a 400 °C

La acidez de las matrices de cada familia de catalizadores también fueron analizadas por esta metodología, y se demostró que la contribución de concentración de BAS de la matrices a nivel comparativo con el catalizador completo no es significativo, especialmente a la temperatura de desorción a 400 °C. Por su parte, los resultados de caracterización de la acidez obtenida a 300 °C para la familia 1 mostraron que los catalizadores intercambiados con lantano obtuvieron la mayor cantidad de BAS, por ejemplo, el catalizador M8 tiene menor concentración de BAS que su catalizador de partida sin intercambio con La (M6). En el caso de la muestra M7 cabe mencionar que obtuvo una concentración de BAS muy

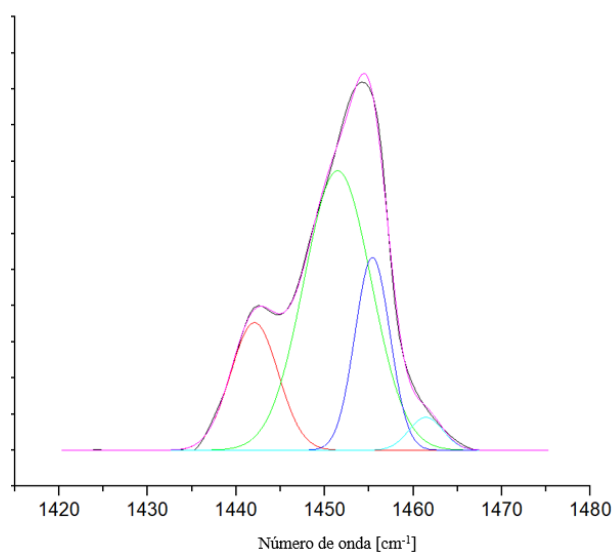
CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

parecida a los catalizadores de la familia 1 (139 $\mu\text{mol/g}$) y mayor a su catalizador sin intercambio de La (M2).

La cuantificación de acidez de Lewis se realizó por medio de deconvolución en el rango entre 1400 cm^{-1} y 1480 cm^{-1} (figura 12) debido a un solapamiento entre las señales de Py-LAS y Py-H asociada a piridina molecular formando puentes de hidrógeno dentro de la estructura del catalizador en alrededor de $\sim 1440 - 1445\text{ cm}^{-1}$ (Busca, 2017). De esta manera es posible identificar el área correspondiente a la señal Py-LAS para la cuantificación.

Figura 12.

Deconvolución de la señal cuantificable de LAS



Nota: se utilizaron curvas de deconvolución de tipo Gaussiana para toda la señal en todas las muestras analizadas

La mayoría de los catalizadores de la familia 1 obtuvieron cantidades similares de LAS ($\sim 46\text{ }\mu\text{mol/g}$), a excepción de M3 que obtuvo una concentración menor ($39\text{ }\mu\text{mol/g}$) menor. En el caso de la familia 2, se obtuvo una menor concentración de acidez de Lewis en comparación con la familia 1. Sin embargo, hubo un aumento en el catalizador

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

intercambiado con lantano (M7) respecto a M2 que es su catalizador sin intercambio. La concentración de LAS en M6 y M8 son iguales, observando así que en términos de concentración el catalizador M7 es muy parecido (en número de sitios ácidos) a los catalizadores de la familia 1.

Los resultados de acidez total muestran que aquellos catalizadores intercambiados con lantano de la familia 1 poseen una mayor cantidad de sitios ácidos accesibles a la piridina, especialmente BAS. Los catalizadores de familia 2 (M6 y M8) contienen un menor número de sitios ácidos, ya que la cantidad de sitios a los que accedió la piridina fue muy pequeña, atribuido a su poca área superficial y microporosa (ver tabla 5).

Como se mencionaba anteriormente la acidez de las matrices no es significativa en términos de concentración de BAS; también se observó que el número de LAS de las matrices previo al crecimiento de la zeolita sobre su superficie en M2CD y M3CD son 14 $\mu\text{mol/g}$ y 2 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente. Con los datos obtenidos después de la desorción de piridina a 400 °C se sondean los sitios ácidos más fuertes de los catalizadores. Durante el aumento de la temperatura de desorción desde 300 °C a 400 °C no se observó readsorción de piridina. La cantidad de sitios ácidos medidos después de calentar la muestra a 400 °C por 1 h se reduce entre 35 % a 63 % en catalizadores sin intercambio de lantano, y un 15 % para aquellos intercambiados con el metal, exceptuando al catalizador M3 en el que se observó una reducción en la acidez total de 51 %. Adicionalmente, se encontró que catalizadores como M5 y M7 conservan un alto porcentaje de sitios ácidos en su superficie a la temperatura de desorción de 400 °C con 84 % y 85 % respectivamente. Por otro lado, los catalizadores sintetizados con boro de la familia 2 (M6 y M8) el porcentaje de disminución en la concentración ácida del 35 % y 14 % respectivamente, se atribuye a el

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

mayor contenido de sitios ácidos fuertes; en estos dos catalizadores también se puede observar que la concentración de LAS permanece prácticamente igual al catalizador M6 y con un ligero aumento (6 $\mu\text{mol/g}$) en el catalizador M8.

Tabla 7.

Cuantificación de acidez mediante FTIR-Py a diferentes temperaturas

Ref.	Muestra Nombre	FTIR-Py (300 °C)			FTIR-Py (400 °C)		
		$\mu\text{mol Py/g}$			$\mu\text{mol Py/g}$		
		BAS	LAS	BAS+LAS	BAS	LAS	BAS+LAS
M1	H-CAT-1D	123	50	173	48	20	68
M4	H-CAT-1Dmeso	96	46	142	56	14	70
M5	La,H-CAT-1D	138	48	186	116	39	156
M3	La,H-CAT-1Dmeso	128	39	167	59	23	82
M2	H-CAT-2D	87	30	117	31	12	43
M6	H-CAT-2Dmeso	65	11	77	39	11	50
M7	La,H-CAT-2D	139	37	176	120	30	150
M8	La,H-CAT-2Dmeso	40	11	51	27	17	44
	M2CD ^a	9	14	23	0,2	15	15
	M3CD ^b	1	2	4	0,1	2	2

Nota: ^amatriz de la familia 1; ^bmatriz de la familia 2

4.3 Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido de Fósforo-31 (RMN-³¹P)

En todos los espectros de RMN-³¹P obtenidos durante el estudio de acidez en los catalizadores estudiados se observó la presencia de TMPO, esto se debe a que la TMP es una molécula inestable a condiciones ambientales y se oxida con facilidad al entrar en contacto con oxígeno o agua. Aunque la etapa de adsorción se realizó en un sistema a condición de vacío, durante el tiempo de llenado del rotor la muestra entra en contacto con el aire que puede oxidar la fosfina fisisorbida. No obstante, la presencia de TMPO también permite sondear los sitios ácidos. Tanto la TMP como el TMPO son moléculas lo suficientemente pequeñas para acceder a la totalidad de los poros presentes en el

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

catalizador, si este se somete a un tiempo de saturación prolongado (mayor a 30 min) (Lunsford, 1997; B. Zhao et al., 1999; Zheng et al., 2017).

La cuantificación de sitios ácidos presentes en los catalizadores se obtuvieron mediante la normalización de las concentraciones relativas a partir de la simulación espectral mediante deconvolución (Gaussiana y Lorentziana), asumiendo que la TMP y TMPO se adsorben en una relación 1:1 por sitio ácido (BAS o LAS). La concentración se reporta en $\mu\text{mol/g}$ y teniendo en cuenta el área superficial (S_{BET}) y el área microporosa (S_{micro}) de cada uno de los catalizadores (tabla 8).

Tabla 8.

Cuantificación de acidez de los catalizadores mediante RMN- ^{31}P

Ref.	Muestra	$\mu\text{mol */g}$			$\mu\text{mol */m}^2 (S_{\text{BET}})$			$\mu\text{mol */m}^2 (S_{\text{micro}})$		
		BAS	LAS	BAS+LAS	BAS	LAS	BAS+LAS	BAS	LAS	BAS+LAS
M1	H-CAT-1D	285	96	381	1,21	0,41	1,62	1,72	0,59	2,35
M4	H-CAT-1Dmeso	262	46	307	1,04	0,18	1,22	1,49	0,26	1,75
M5	La,H-CAT-1D	217	68	285	0,92	0,29	1,21	1,34	0,42	1,76
M3	La,H-CAT-1Dmeso	238	80	318	0,95	0,32	1,27	1,35	0,45	1,81
M2	H-CAT-2D	170	50	220	0,85	0,25	1,10	1,13	0,33	1,46
M6	H-CAT-2Dmeso	136	30	166	1,09	0,24	1,33	1,51	0,33	1,84
M7	La,H-CAT-2D	231	29	260	1,15	0,15	1,30	1,53	0,19	1,72
M8	La,H-CAT-2Dmeso	171	47	218	1,37	0,38	1,75	1,90	0,52	2,43

Nota: * representa los valores de μmol de TMP y TMPO adsorbido en sitios ácidos

La figura 13 muestra la deconvolución de los espectros RMN- ^{31}P obtenidos para la asignación y cuantificación de los sitios ácidos en catalizadores FCC. En la región entre 45 ppm y 86 ppm se encuentran las resonancias relacionadas con la adsorción de TMPO. La señal observada alrededor de 86 ppm en las muestras M4 y M5 se asocia con la formación del complejo TMPOH^+ por la adsorción de TMPO en BAS, considerado como un super ácido en catalizadores tipo zeolitas y óxidos metálicos; estos super ácidos son inducidos por la presencia de EFAl cercanos al puente hidroxilo (Zheng et al., 2008). Por su parte, la

señal en ~ 78 ppm se atribuye a la interacción entre TMPO y un LAS en zeolitas intercambiadas con metales de tierras raras, correspondiendo a un sitio ácido fuerte localizado en la superficie externa de la zeolita (Yu et al., 2020; Yu y Tian, 2014); sin embargo, Lakiss y colaboradores reportaron que la señal en 78 ppm también se puede atribuir a TMPO adsorbido en BAS ubicado en la supercaja de zeolitas Y y USY (Lakiss et al., 2020). Las resonancias a 70, 65, 62, 58, 53, y 45 ppm corresponden a TMPO adsorbido en BAS con diferentes fuerzas ácidas (en orden decreciente decreciente) en la superficie de la zeolita. Particularmente, la señal observada en 70 ppm tiene la misma asignación que la señal a 78 ppm, se atribuye a un BAS que puede estar tanto en la superficie interna (en los poros) o externa de la zeolita (Yu et al., 2020; Yu y Tian, 2014). Por su parte, las dos señales en 65 ppm y 53 ppm, se atribuyen a TMPO adsorbido en BAS en materiales como sílica-alúmina, un sitio ácido ubicado en la supercaja de zeolita Y o en aquellas zeolitas intercambiadas con metales de tierras raras como un sitio ácido fuerte ubicado en la superficie interna de la misma (Baltusis et al., 1986; Rakiewicz et al., 1998). Las señales en 62 ppm y 58 ppm corresponden también a TMPO adsorbido en BAS de fuerza media en la superficie interna de la zeolita (Yu et al., 2020; Yu y Tian, 2014) igual que la señal en 45 ppm, donde esta última corresponde a un BAS de fuerza débil en zeolitas HY (Huang et al., 2006). Por último, la señal en 55 ppm se asigna como la interacción entre TMPO y un LAS en zeolita Y y zeolita RE-Y, el cual se atribuye a un sitio ácido de fuerza débil ubicado en la superficie interna de estos materiales (Huang et al., 2006; Yu et al., 2020). Las señales por debajo de los 50 ppm se atribuyen a TMPO fisisorbida en diferentes materiales (Lakiss et al., 2020), donde la resonancia en ~ 48 ppm se atribuye a la presencia de TMPO fisisorbida dentro de la estructura de la zeolita (Zheng et al., 2017) y el TMPO cristalino en

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

los distintos materiales que componen el catalizador se encuentra en el rango entre 39 ppm a 43 ppm (Rakiewicz et al., 1998; Sutovich et al., 1999; Yi et al., 2020; Q. Zhao et al., 2002; Zheng et al., 2011, 2017).

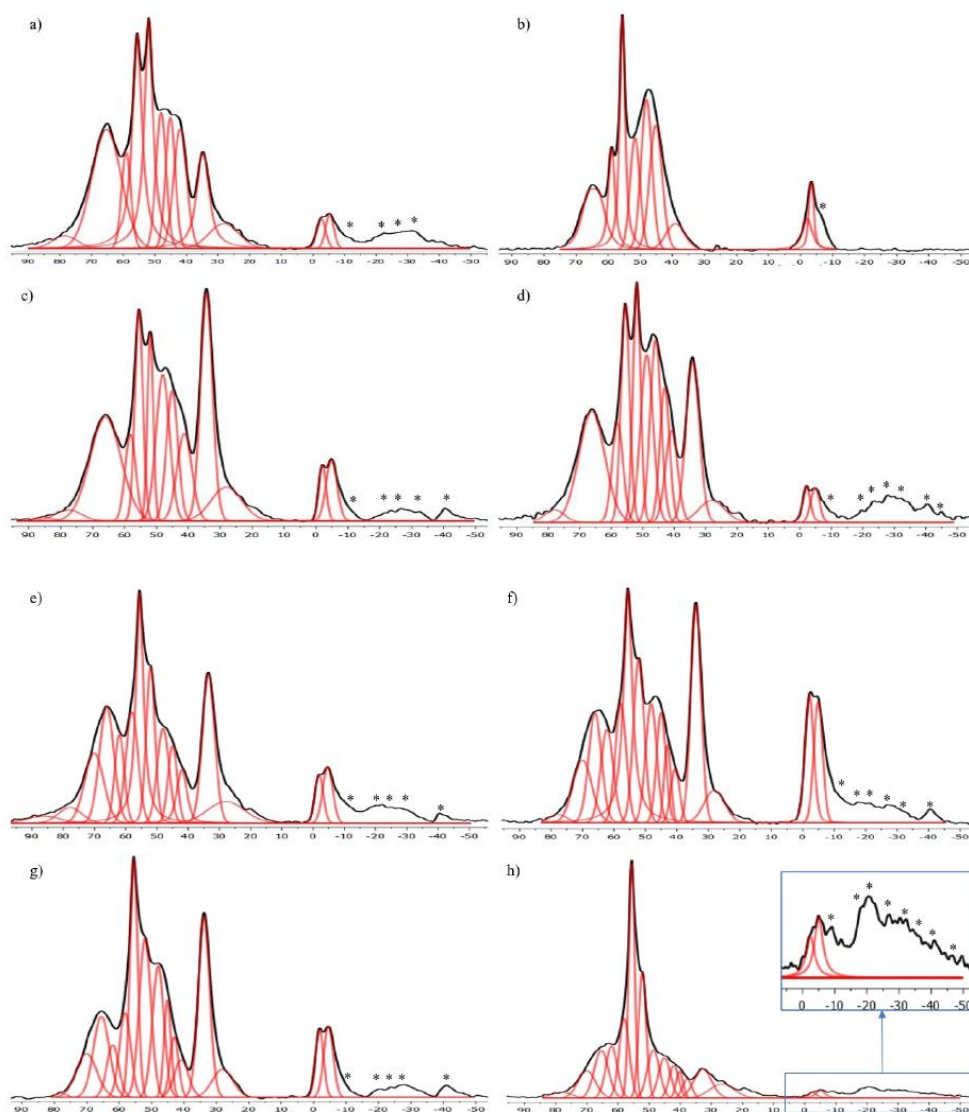
En las muestras pertenecientes a la familia 2 y en M3 (perteneciente a la familia 1) se observó una señal adicional en ~41 ppm, Huang y colaboradores la atribuyeron a la interacción (fisisorción) entre TMPO y un grupo silanol (SiOH) en una zeolita HY (Huang et al., 2006). Por otro lado, la señal ~34 ppm está presente en todas las muestras (exceptuando M2) y se asignó como TMPO móvil dentro de los canales del catalizador (Yi et al., 2020; Zheng et al., 2011).

En el caso de asignaciones relacionadas con la adsorción de TMP, se encontró una señal débil en ~28 ppm debida a la formación de especies de tetrametilfosfonio ($^+P(CH_3)_4$), mediante un proceso llamado desproporción o dismutación de TMP (Yi et al., 2018). Esta formación del ion tetrametilfosfonio se da por medio de la reacción de dos moléculas de TMP y un BAS para formar uno de estos iones (Haw et al., 2000). La interacción entre TMP y los sitios ácidos presentes en un catalizador se observan en el rango de 0 ppm a -150 ppm. La protonación de TMP mediante un BAS fuerte da como resultado la formación del ion fosfonio ($TMPh^+$), las señales entre -2 ppm y -5 ppm se atribuyen a la formación de este aducto y son reportadas para varios sólidos ácidos estudiados (B. Zhao et al., 1999; Q. Zhao et al., 2003). Las señales de TMP coordinando LAS aparecen en el rango de -20 ppm a -60 ppm, sin embargo, la asignación de estas señales resulta una tarea difícil debido a la presencia de ecos rotacionales en esta región del espectro. La cuantificación de sitios ácidos que resuenan en esta zona del espectro RMN- ^{31}P conllevaría a errores, ya que los ecos suman a la señal isotrópica que se atribuiría a una determinada interacción (H. Kao y Grey,

1996; Lunsford et al., 1985; Osegovic y Drago, 2000; Yang et al., 2005). Las señales asociadas a TMP fisisorbida (-60 ppm) y TMP pura (-62 ppm) no están presentes en los espectros, infiriendo que toda la TMP presente en exceso durante el proceso de adsorción se pudo oxidar debido a la exposición del rotor al ambiente o se elimina en el proceso de desorción descrito en la metodología (Lunsford et al., 1984; Yi et al., 2018, 2020).

Figura 13.

Espectros de RMN-³¹P de las muestras analizadas



Nota: *ecos rotacionales; a) M1; b) M2; c) M4; d) M6; e) M5; f) M7; g) M3; h) M8

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

En los resultados de cuantificación de acidez total determinados mediante RMN-³¹P de estado sólido, la familia 1 de catalizadores tuvo la mayor acidez BAS y LAS por gramo de catalizador. Los catalizadores de la familia 2 obtuvo un promedio de concentración de BAS de 159 $\mu\text{mol/g}$, exceptuando el catalizador M7 que exhibió un total de 231 $\mu\text{mol/g}$, muy similar al promedio de acidez (251 $\mu\text{mol/g}$) de los catalizadores que pertenecen a la familia 1. El catalizador M1 es el que mayor concentración de sitios ácidos mostró, tanto BAS como de LAS por gramo de catalizador, comparando con las dos familias. Mientras que el catalizador M6 fue la muestra con menor concentración ácida de todas las muestras analizadas (166 $\mu\text{mol/g}$), lo cual se atribuyó a su baja área total (125 m^2/g). Para los catalizadores M5 y M3 (%La: 1.7 y 2, respectivamente) se observa que el intercambio con lantano disminuye la acidez de BAS, mientras que en M7 y M8 se observa el comportamiento contrario, atribuido a que contienen un menor porcentaje de La siendo 1.5 % y 1 % respectivamente. La diferencia en los porcentajes de lantano en cada muestra de catalizador está ligado a qué tanto aluminio tetraédrico (Al^{IV}) se encuentra presente en el catalizador, ya que este aluminio es el que genera una carga negativa en la red que posteriormente es balanceada por cationes, en este caso La^{3+} (mayor contenido de Lantano, mayor contenido de Al^{IV}) (Yu et al., 2020). También se puede observar que el contenido de LAS se incrementó en los catalizadores preparados con adición de boro en la gel de síntesis y que posteriormente se intercambiaron con lantano (M3 y M8) respecto a sus catalizadores de partida sin intercambio (M4 y M6, respectivamente).

La estimación de la fuerza de los sitios ácidos en sólidos ácidos como alúminas, sílica-alúminas, zeolitas y zeolitas intercambiadas con metales de tierras raras se ha

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

reportado utilizando tanto TMP y TMPO como moléculas sonda. La fuerza de los sitios ácidos observada mediante el corrimiento químico de fósforo-31 ($\delta^{31}\text{P}$) se correlaciona con la energía de desprotonación que es obtenida para estos materiales mediante cálculos teóricos; también, la relación entre la distancia entre el oxígeno de la TMPO y el protón del sitio ácido de Brönsted ($\text{O}_{(\text{P})}\text{-H}$) con el corrimiento químico calculado para ^{31}P de la TMPO adsorbida mediante DFT permite la discriminación entre sitios de fuerza débil, media y fuerte en los BAS (Yu et al., 2020; Yu y Tian, 2014; Zheng et al., 2017). Por otro lado, la fuerza de los sitios ácidos en zeolitas aumenta según el ambiente alrededor de la disposición estructural que esté formando el puente hidroxilo (BAS), de modo que la fuerza ácida de Brönsted incrementa cuando la segunda esfera de coordinación del átomo de silicio que está formando el puente hidroxilo no está rodeado por otros átomos de aluminio o por sinergia con especies de aluminio extrared (EFAl, que estabilizan la red) cercanas (Li et al., 2007; Xu et al., 2007).

En este estudio solo se tuvo en cuenta la relación entre TMP y los BAS considerados fuertes. Como se mencionó antes, debido al solapamiento de señales entre la zona de TMP coordinando LAS con los ecos rotacionales no es posible discriminar el área bajo la curva de estos sitios ácidos para su cuantificación. Por su parte, el TMPO también permite discriminar tipo y fuerza de los sitios ácidos en zeolitas intercambiadas con lantano (tabla 9). Los catalizadores de la familia 1 como M5 y M3 tienen una acidez total de BAS fuertes de 52.5 % y 46.6 % respectivamente; mientras que en la familia 2 los catalizadores M7 y M8 contienen 48.1 % y 26.9 %, respectivamente. Los valores de BAS con fuerza ácida media para los catalizadores de ambas familias dan valores cercanos, por el contrario, los BAS débiles se observa que aquellos catalizadores intercambiados con lantano y

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

sintetizados con reactivo de boro (M3 y M8) contienen una mayor concentración de estos sitios que aquellos que solo fueron intercambiados con el lantano (M5 y M7). Los LAS fuertes corresponden a una pequeña fracción de la acidez del material, siendo M5 el que mostró mayor cantidad de este tipo de acidez. Los LAS débiles se encuentran distribuidos en mayor proporción sobre la superficie del catalizador, siendo aquellos catalizadores de la familia 1 los que obtienen mayor contenido de sitios ácidos de esta naturaleza, determinados con las señales asignadas a TMPO.

Tabla 9.

Cuantificación de fuerza ácida en catalizadores mediante RMN-³¹P

Ref.	Muestra Nombre	μmol TMPO/g					μmol TMP/g
		BAS Fuerte ($\delta^{31}\text{P} = 76, 70,$ 65 ppm)	BAS Medio (62, 58 ppm)	BAS Débil (53, 45 ppm)	LAS Fuerte (78 ppm)	LAS Débil (55 ppm)	BAS Fuerte (-2 a -5 ppm)
M1	H-CAT-1D	-	-	-	-	-	17
M4	H-CAT-1Dmeso	-	-	-	-	-	28
M5	La,H-CAT-1D	92	52	51	12	56	22
M3	La,H-CAT-1Dmeso	74	63	64	2	44	37
M2	H-CAT-2D	-	-	-	-	-	21
M6	H-CAT-2Dmeso	-	-	-	-	-	9
M7	La,H-CAT-2D	58	59	60	4	26	53
M8	La,H-CAT-2Dmeso	42	59	65	5	37	4

Por otra parte, también es posible identificar la distribución de los sitios ácidos en zeolitas mediante la adsorción de TMPO en la superficie de los catalizadores. Los BAS denominados internos son aquellos que se encuentran dentro de la caja de sodalita y en la superficie interna de la supercaja de la zeolita Y, mientras que los sitios ácidos de Lewis están distribuidos normalmente dentro de las supercajas o expuestos en la superficie externa de estos materiales (Lakiss et al., 2020; Rakiewicz et al., 1998; Yu y Tian, 2014; Q. Zhao et

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

al., 2002). Como se observa en la tablas 8 y 10, la concentración de los BAS que están en la superficie interna de la zeolita oscila entre 67 - 88% del contenido total de acidez de este tipo, por lo que en la mayoría de los catalizadores estudiados hay una distribución casi homogénea entre los sitios ácidos expuestos en la superficie y sitios internos. El catalizador M2 exhibió menor contenido de BAS en la superficie interna con solo un 26.4 %, indicando que gran mayoría de la concentración de sitios ácidos están en la superficie externa del catalizador. Esto se asocia con la menor cantidad de área microporosa ($151 \text{ m}^2/\text{g}$) en el catalizador en el grupo de muestras (ver tabla 5).

En el caso de los catalizadores intercambiados con lantano se observó baja cantidad de LAS expuestos en la superficie del catalizador en comparación con los sitios ácidos ubicados en la superficie interna; el mayor contenido de acidez de Lewis se atribuye a la formación de sitios ácidos en la supercaja de la zeolita. Los catalizadores M1 y M2 presentaron mayor cantidad de LAS internos. Para los catalizadores que no fueron intercambiados con lantano no se tiene un registro o reporte previo en la literatura de que este tipo de sitios ácidos de Lewis estén expuestos en la superficie externa para zeolita Y, por lo que se atribuyó que toda la concentración ácida de esta naturaleza se encuentra en la superficie interna. Adicionalmente se observó que los catalizadores intercambiados con lantano contienen mayor cantidad de BAS en la superficie interna del material que aquellos catalizadores que no se intercambiaron, lo cual es un resultado esperado ya que los hidróxidos formados de este metal se distribuyen dentro de las cajas de sodalita de la zeolita Y.

Tabla 10.*Cuantificación de la distribución de acidez en catalizadores mediante RMN-³¹P*

Ref.	Muestra Nombre	BAS (interno)	μmol TMPO/g LAS (Interno)	LAS (Externo)
M1	H-CAT-1D	139	96	-
M4	H-CAT-1Dmeso	121	46	-
M5	La,H-CAT-1D	173	56	12
M3	La,H-CAT-1Dmeso	184	44	2
M2	H-CAT-2D	45	50	-
M6	H-CAT-2Dmeso	81	30	-
M7	La,H-CAT-2D	156	26	4
M8	La,H-CAT-2Dmeso	151	37	5

Cabe aclarar que en este estudio se considera que los sitios ácidos caracterizados mediante esta metodología se encuentran atribuidos a la superficie interna y externa del catalizador, pero en la estructura de la fase correspondiente a la zeolita Y. Como se evidenció mediante los estudios de adsorción de piridina la contribución de la matriz a la acidez del catalizador es muy baja y su contenido como fase de sílice-alúmina amorfa en la partícula después de la síntesis no fue determinado con las herramientas analíticas disponibles para su caracterización; de modo que, a partir de los resultados del refinamiento Rietveld se asumió que el catalizador está compuesto principalmente de zeolita. De esta manera, el mínimo aporte de la matriz a la acidez del sólido puede ser eludido durante la caracterización mediante RMN-³¹P de estado sólido.

4.4 Comparación de los Métodos empleados para el estudio de la Acidez

Las propiedades fisicoquímicas como pKa, diámetro cinético y afinidad protónica de las moléculas sonda utilizadas en este estudio para la caracterización de la acidez en los catalizadores FCC con cada técnica analítica son diferentes (tabla 11). En los resultados

previamente discutidos se encuentran variaciones que podrían atribuirse a cada una de las propiedades de las sondas empleadas y los fundamentos de las técnicas.

Tabla 11.

Propiedades fisicoquímicas de moléculas sonda utilizadas en el trabajo de investigación

Molécula sonda	pKa	AP ^a [kJ/mol]	d _c ^b [Å]
TMP	5.35	950	5.5
TMPO	-	910	5.5
NH ₃	4.74	854	2.6
Py	8.77	928	5.7

Nota: a) afinidad protónica; b) diámetro cinético

De acuerdo con los diámetros cinéticos de las moléculas sonda utilizadas y la estructura de los componentes de los catalizadores que conducen a cambios en las áreas superficiales BET, microporosa y cristalinidad de la zeolita Y, se encontró que la molécula con mayor índice de difusión dentro de la estructura del catalizador es el amoníaco. Los resultados de caracterización de la distribución de tamaños de poro de los catalizadores usando pruebas de adsorción de argón, demostraron que el volumen de poro de los catalizadores oscila entre 0.03 cm³ y 0.06 cm³, luego la pequeña molécula de amoníaco con d_c = 2.6 Å puede acceder a todos los poros presentes en el material. Por esta razón, los resultados de NH₃-TPD proporcionan mayores valores de acidez, debido a que con esta técnica es posible sondear la mayor parte del área activa del catalizador.

La prueba FT-IR usando piridina como molécula sonda permite discriminar la fuerza de los sitios ácidos por medio del uso de diferentes temperaturas de desorción,

similar al proceso del TPD de amoníaco. Sin embargo, con esta metodología es posible distinguir y cuantificar los sitios ácidos de Lewis y Brønsted presentes en el sólido. La difusión de piridina como se mostró en la sección 4.2, se ve limitada por su diámetro cinético que es ~ 2.2 veces más grande que el de la molécula de amoníaco, además de su estructura rígida, evitando la titulación de los sitios ácidos ubicados al interior de poros con aberturas de $< 5.7 \text{ \AA}$. Algunos estudios establecen que la cantidad de piridina que accede a estos microporos es nula o despreciable (Busca, 2017; Freitas et al., 2018; Lakiss et al., 2020); y también, debido a impedimentos estéricos, la cantidad de moléculas de piridina que se ubican en el volumen interno de los poros es menor que las de amoníaco, luego habrá una menor cantidad de sitios ácidos sondeados en la superficie interna de la zeolita. Adicionalmente, aquellos sitios ácidos de Lewis dentro del catalizador, como especies de aluminio extrared, también limitan la difusión de moléculas voluminosas dentro de la porosidad de las zeolitas. Como resultado se observan diferencias en la cuantificación de sitios ácidos valorados entre estos métodos para la caracterización de acidez total.

En el caso de la trimetilfosfina y su óxido, ambas moléculas tienen un diámetro cinético cercano al de la piridina, sin embargo estas moléculas si pueden acceder a cavidades más pequeñas dentro de una zeolita Y (cajas de sodalita) debido a que estas moléculas poseen una estructura más flexible (Lakiss et al., 2020; Zheng et al., 2017). Así, al comparar los resultados obtenidos con RMN- ^{31}P y NH_3 -TPD se encuentra que la cantidad de sitios ácidos titulados con TMP y TMPO es menor, pero mayor a los obtenidos por medio de FTIR-Py. Una de las ventajas de la metodología de caracterización por RMN- ^{31}P ventaja frente a las demás técnicas de caracterización de acidez en sólidos es que el corrimiento químico del núcleo de fósforo-31 se relaciona con la naturaleza ácida del sitio

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

y permite discriminar la distribución y fuerza de estos en la superficie de los catalizadores estudiados.

Sumado al diámetro cinético de la molécula sonda utilizada y del tamaño o volumen de poro; la densidad y distribución de los sitios ácidos en la red del catalizador también conducen a discrepancias entre los tres métodos utilizados para la cuantificación del número de BAS y LAS. Para los catalizadores que no fueron intercambiados con lantano, la cantidad y densidad de sitios ácidos de Brönsted dependen de la cantidad de aluminio tetraédrico (Al^{IV}) y su distribución en la red; mientras que, para las muestras intercambiadas con lantano, además del número de Al^{IV} , también dependerá de la ubicación de las especies hidroxiladas de lantano en la superficie interna de los catalizadores (Yu et al., 2020). Por su parte, la diferencia de concentración de los sitios ácidos de Lewis estará determinada por la distribución de las especies EFAl dentro de los poros del catalizador o defectos de red en el arreglo estructural del catalizador (Yi et al., 2018).

La afinidad protónica y pKa también son factores a tener en cuenta debido a que una mayor afinidad protónica y mayor pKa describen a la molécula como una base más fuerte, que puede discriminar la fuerza de los sitios ácidos presentes en el catalizador ($Py > TMP > TMPO > NH_3$). La mayoría de los sitios ácidos presentes no son tan débiles (e.g. Silanol) como para no ser titulados por estas moléculas, materiales como las alúminas que presentan BAS de fuerza débil (normalmente debido a impurezas en su estructura) también son titulados por moléculas como la TMP (Lunsford, 1997).

5. Conclusiones

La cantidad de sitios ácidos cuantificados en los catalizadores estuvo relacionada con factores estructurales, texturales y composición de la partícula de catalizador, donde aquellos catalizadores con mayor área superficial BET obtuvieron mayor concentración de sitios ácidos (familia 1). Por otro lado, los catalizadores con un mayor porcentaje de zeolita Y (Familia 2) tuvieron una cantidad de sitios ácidos inferior que los de la Familia 1, debido a que, en términos de área superficial, en la familia 2 la fase de zeolita Y no se dispersó tan bien como los demás catalizadores.

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante FTIR-Py, la matriz no tuvo un gran impacto en la acidez, ya que su contribución fue prácticamente nula al número de sitios ácidos del catalizador. Sin embargo, no es posible determinar la contribución a la acidez de la matriz en la partícula ya formada, pues después del tratamiento hidrotérmico cambia la estructura inicial, ya que los átomos de Si y Al que la componen se emplean como precursores para el crecimiento de la zeolita.

Mediante la cuantificación de la distribución de BAS y LAS por RMN-³¹P se encontró que la mayoría de los sitios ácidos cuantificados en las partículas de catalizador se distribuyeron en el área microporosa del mismo, atribuida a la estructura de la zeolita Y en la partícula.

El intercambio de lantano en los catalizadores no conlleva a cambios en las áreas superficiales. El impacto del lantano en la acidez en las muestras estudiadas se evidenció con el aumento de contenido de sitios ácidos de Brönsted de fuerza media y fuerte por medio de las tres técnicas utilizadas en este trabajo. En los perfiles de desorción de amoníaco demostraron que aquellos catalizadores intercambiados con lantano liberan las

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

moléculas de amoníaco a mayor temperatura, indicando un aumento en el número de sitios ácidos en la superficie del catalizador. En concordancia con los resultados de NH_3 -TPD, el análisis cuantitativo de los espectros de FTIR-Py se observó que los catalizadores intercambiados exhiben un aumento de BAS respecto a los catalizadores sin intercambio, y al aumentar la temperatura de desorción de 300 °C a 400 °C se conservaban aún un gran porcentaje de estos sitios.

Este trabajo demostró que la diferencia en los resultados de número de sitios ácidos (BAS y LAS) de los catalizadores analizados es relativa al método y a la molécula sonda utilizada en la cuantificación de la acidez. Es por esta razón que los resultados proporcionados por medio de las tres técnicas usadas en este trabajo de investigación son diferentes.

La combinación de las técnicas utilizadas para la cuantificación y estudio del tipo y fuerza de los sitios ácidos en las partículas de catalizador contribuyó a tener una mayor comprensión de estos sitios en la partícula del catalizador, siendo así un punto de partida en la acidez total y fuerza relativa mediante NH_3 -TPD. Por otra parte, la cantidad de sitios ácidos, su naturaleza y su fuerza de los sitios ácidos accesibles en la partícula de catalizador mediante FTIR-Py. El estudio de acidez en los catalizadores de FCC propuestos en este trabajo de investigación demuestra que el uso de RMN- ^{31}P de estado sólido de moléculas sonda como TMP y TMPO empleadas en la caracterización de sitios ácidos aventaja a los métodos clásicos también usados como: NH_3 -TPD y FTIR-Py, ya que permitió la distinción entre el tipo (naturaleza) y distribución (interno o externo) de los sitios ácidos con diferentes fuerzas dentro de la partícula de catalizador, por lo que deja de ser una técnica

CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE CATALIZADORES FCC

complementaria a los métodos clásicos y se convierte en una metodología confiable como alternativa a la comprensión de las propiedades ácidas de este tipo de sólidos.

Recomendaciones

Se aconseja realizar la resonancia de hidrógeno-1 (RMN- ^1H) para identificar y cuantificar la distribución de grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) en el catalizador, especialmente los correspondientes a los hidróxidos de lantano para aquellas muestras intercambiadas con este metal, ya que podría ligarse a una mejor compresión de la zona donde se presentan las bandas relacionadas a las vibraciones de los diferentes grupos hidroxilo de los componentes del catalizador. También se recomienda realizar resonancia bidimensional (RMN-2D) como: ^1H - ^{27}Al HETCOR de corrección dipolar ya que ayuda a la comprensión de la naturaleza ácida de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis (EFAl). Debido a la obtención de información de conectividades entre los átomos o núcleos de aluminio con los protones en la red o especies extrared, experimentos como ^1H - ^{31}P LG-HETCOR permitiría la obtención de información directa de la proximidad espacial entre los dos núcleos involucrados de fósforo-31 y los protones atribuidos a sitios ácidos de Brönsted. Otras metodologías como TRAPDOR $^{31}\text{P}\{^{27}\text{Al}\}$ que muestra la naturaleza de los diferentes sitios ácidos presentes en el catalizador, proporcionaría información de la conectividad e interacción espacial de estos sitios activos y la molécula de TMP y TMPO. También, REDOR ^{31}P - ^{27}Al utilizado para medir la distancia entre el átomo de aluminio en las posiciones-T de la red de la zeolita y el átomo de fosforo de la TMP. Por último, se recomienda realizar experimentos de ^{27}Al -MQMAS (3Q) puesto que provee información sobre el ambiente local de los átomos de aluminio dentro de la estructura del material, pudiendo monitorear algún cambio en la estructura de la red, obtener una buena resolución de las especies coordinadas de aluminio en materiales desordenados en los catalizadores y un análisis de fuerza y localización de los sitios ácidos en los catalizadores estudiados en este trabajo.

Referencias Bibliográficas

- Alvarado, J. G., Delgado Linares, J. G., & Medina, H. R. (2015). Rol de la Química Orgánica en los procesos de conversión de hidrocarburos. *Educacion Quimica*, 26(4), 288–298. <https://doi.org/10.1016/j.eq.2015.08.001>
- Andrew, E. R., Bradbury, A., & Eades, R. G. (1958). *Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed* (Vol. 162, Issue 4650, p. 1659).
- Andrew, E. R., & Jasinski, A. (1971). Nuclear magnetic resonance spectra of rapidly-rotated solids containing reorienting molecular groups. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4(3), 391–400. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/4/3/014>
- Baltusis, L., Frye, J. S., & Maciel, G. E. (1986). Phosphine Oxides as NMR Probes for Adsorption Sites on Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 108(22), 7119–7120. <https://doi.org/10.1021/ja00282a055>
- Barzetti, T., Selli, E., Moscotti, D., & Forni, L. (1996). Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, 92(8), 1401–1407. <https://doi.org/10.1039/ft9969201401>
- Basila, M. R., Kantner, T. R., & Rhee, K. H. (1964). The nature of the acidic sites on a silica-alumina. Characterization by infrared spectroscopic studies of trimethylamine and pyridine chemisorption. *Journal of Physical Chemistry*, 68(11), 3197–3207. <https://doi.org/10.1021/j100793a020>
- Behera, B., Ray, S. S., & Singh, I. D. (2007). NMR studies of FCC feeds, catalysts and coke. In *Fluid Catalytic Cracking VII: Materials, Methods and Process Innovations* (pp. 163–200). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80195-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80195-9)
- Bello Jurado, E. (2018). *Estudio de tratamientos ácido/básicos en zeolitas*

monodimensionales. Correlación entre propiedades texturales y actividad catalítica (Tesis doctoral). Universidad Politécnica de Valencia.

Benaliouche, F., Boucheffa, Y., Ayrault, P., Mignard, S., & Magnoux, P. (2008). NH₃-TPD and FTIR spectroscopy of pyridine adsorption studies for characterization of Ag- and Cu-exchanged X zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111(1–3), 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.07.006>

Bernstein, T., Kitaev, L., Michel, D., Pfeifer, H., & Fink, P. (1982). Carbon-13 and nitrogen-15 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopic investigations of pyridine adsorbed on silica-gel surfaces. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 78, 761–769. <https://doi.org/10.1039/F19827800761>

Bordiga, S., Lamberti, C., Bonino, F., Travert, A., & Thibault-Starzyk, F. (2015). Probing zeolites by vibrational spectroscopies. *Chemical Society Reviews*, 44, 7262–7341.

Busca, G. (2017). Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254(June 2016), 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.007>

Cerqueira, H. S., Caeiro, G., Costa, L., & Ramôa Ribeiro, F. (2008). Deactivation of FCC catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 292, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.06.014>

Chen, W. H., Huang, S. J., Lai, C. S., Tsai, T. C., Lee, H. K., & Liu, S. Bin. (2003). Effects of binder, coking and regeneration on acid properties of H-mordenite during TDP reaction. *Research on Chemical Intermediates*, 29(7–9), 761–772. <https://doi.org/10.1163/156856703322601771>

Chen, W., Yi, X., Huang, L., Liu, W., Li, G., Acharya, D., Sun, X., & Zheng, A. (2019).

Can Hammett indicators accurately measure the acidity of zeolite catalysts with confined space? Insights into the mechanism of coloration. *Catalysis Science and Technology*, 9(18), 5045–5057. <https://doi.org/10.1039/c9cy01392j>

Chester, A. W., & Derouane, E. G. (2010). Zeolite characterization and catalysis: A

tutorial. In *Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9678-5>

Chu, Y., Yu, Z., Zheng, A., Fang, H., Zhang, H., Huang, S., Liu, S., & Deng, F. (2011).

Acidic Strengths of Brønsted and Lewis Acid Sites in Solid Acids Scaled by ^{31}P NMR Chemical Shifts of Adsorbed Trimethylphosphine. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 7660–7667. <https://doi.org/10.1021/jp200811b>

Clough, M., Pope, J. C., Xin Lin, L. T., Komvokis, V., Pan, S. S., & Yilmaz, B. (2017).

Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: Technology advancements in fluid catalytic cracking. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 45–58. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.063>

Corma, A. (1995). Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon

Reactions. *Chemical Reviews*, 95(3), 559–614. <https://doi.org/10.1021/cr00035a006>

Corma, Avelino, & Martínez-Triguero, J. (1997). The use of MCM-22 as a cracking

zeolitic additive for FCC. *Journal of Catalysis*, 165, 102–120. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1474>

Deka, R. C. (1998). Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic

methods. *Indian Journal of Chemical Technology*, 5, 109–123.

Du, Xiaohui, Zhang, H., Li, X., Tan, Z., Liu, H., & Gao, X. (2013). Cation location and

- migration in lanthanum - exchanged NaY zeolite. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(8), 1599–1607. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60622-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60622-6)
- Du, Xin, Yang, Y., Shi, D., Lin, C., Qiu, Y., & Sun, J. (2018). The construction of a series of hierarchical MWW-type zeolites and their catalytic performances for bulky aldol condensation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 268, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.017>
- Emam, E., Centi, G., Perathoner, S., & Vaccari, a. (2008). Clays as Catalysts in Petroleum Refining Industry. *Applied Clay Science*, 3(4), 161–198. http://www.ejournalofscience.org/archive/vol3no4/vol3no4_5.pdf
- Fletcher, R. E., Ling, S., & Slater, B. (2017). Violations of Löwenstein’s rule in zeolites. *Chemical Science*, 8(11), 7483–7491. <https://doi.org/10.1039/c7sc02531a>
- Freitas, C., Barrow, N. S., & Zholobenko, V. (2018). Accessibility and Location of Acid Sites in Zeolites as Probed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance. *Johnson Matthey Technology Review*, 62(3), 279–290. <https://doi.org/10.1595/205651318X696792>
- Fuschillo, N., & Aston, J. G. (1956). Nuclear magnetic resonance as a method for detecting relaxation phenomena of molecules adsorbed on surfaces [38]. *The Journal of Chemical Physics*, 24, 1277–1278. <https://doi.org/10.1063/1.1742789>
- Fyfe, C. A., Thomas, J. M., Klinowski, J., & Gobbi, G. C. (1983). Magic-Angle-Spinning NMR (MAS-NMR) Spectroscopy and the Structure of Zeolites. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 22(4), 259–275. <https://doi.org/10.1002/anie.198302593>
- Gay, I. D. (2007). Adsorbed Species: Spectroscopy and Dynamics. *Encyclopedia of*

Magnetic Resonance. <https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm0005>

- Hargreaves, J. S. J., & Munnoch, A. L. (2013). A survey of the influence of binders in zeolite catalysis. *Catalysis Science and Technology*, 3(5), 1165–1171. <https://doi.org/10.1039/c3cy20866d>
- Haw, J. F., Zhang, J., Shimizu, K., Venkatraman, T. N., Luigi, D. P., Song, W., Barich, D. H., & Nicholas, J. B. (2000). NMR and theoretical study of acidity probes on sulfated zirconia catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 122(50), 12561–12570. <https://doi.org/10.1021/ja0027721>
- Huang, S. J., Tseng, Y. H., Mou, Y., Liu, S. Bin, Huang, S. H., Lin, C. P., & Chan, J. C. C. (2006). Spectral editing based on selective excitation and Lee-Goldburg cross-polarization under magic angle spinning. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 29(4), 272–277. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2005.10.002>
- Hughes, T. R., & White, H. M. (1967). A study of the surface structure of decationized Y zeolite by quantitative infrared spectroscopy. *Physical Chemistry*, 71(7), 2192–2201. <https://doi.org/10.1021/j100866a035>
- Jiang, Y., Huang, J., Dai, W., & Hunger, M. (2011). Solid-state nuclear magnetic resonance investigations of the nature, property, and activity of acid sites on solid catalysts. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 39(3–4), 116–141. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2011.03.007>
- Kao, H., & Grey, C. P. (1996). Characterization of the Lewis acid sites in zeolite HY with the probe molecule trimethylphosphine , and $^{31}\text{P}/^{27}\text{Al}$ double resonance NMR. *Chemical Physics Letters*, 259(3), 459–464.
- Kao, H. M., Liu, H., Jiang, J. C., Lin, S. H., & Grey, C. P. (2000). Determining the

- Structure of Trimethylphosphine Bound to the Brønsted Acid Site in Zeolite HY: Double-Resonance NMR and ab Initio Studies. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(20), 4923–4933. <https://doi.org/10.1021/jp994199h>
- Kaplan, S., Resing, H. A., & Waugh, J. S. (1973). ^{13}C NMR chemical shift anisotropy for benzene adsorbed on charcoal and silica gel. *The Journal of Chemical Physics*, 59(10), 5681–5687. <https://doi.org/10.1063/1.1679920>
- Kondo, J. N., Nishitani, R., Yoda, E., Yokoi, T., Tatsumi, T., & Domen, K. (2010). A comparative IR characterization of acidic sites on HY zeolite by pyridine and CO probes with silica-alumina and γ -alumina references. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(37), 11576–11586. <https://doi.org/10.1039/c0cp00203h>
- Lakiss, L., Vicente, A., Gilson, J. P., Valtchev, V., Mintova, S., Vimont, A., Bedard, R., Abdo, S., & Bricker, J. (2020). Probing the Brønsted Acidity of the External Surface of Faujasite-Type Zeolites. *ChemPhysChem*. <https://doi.org/10.1002/cphc.202000062>
- Lefrancois, M., & Malbois, G. (1971). The nature of the acidic sites on mordenite. Characterization of adsorbed pyridine and water by infrared study. *Journal of Catalysis*, 20(3), 350–358. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(71\)90097-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(71)90097-2)
- Li, S., & Deng, F. (2013). Recent Advances of Solid-State NMR Studies on Zeolites. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (1st ed., Vol. 78, pp. 1–54). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404716-7.00001-8>
- Li, S., Zheng, A., Su, Y., Zhang, H., Chen, L., Yang, J., Ye, C., & Deng, F. (2007). Brønsted/lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study. *Journal of the American Chemical Society*, 129(36), 11161–11171. <https://doi.org/10.1021/ja072767y>

- Li, S., Zhou, L., Zheng, A., & Deng, F. (2015). Recent advances in solid state NMR characterization of zeolites. *Chinese Journal of Catalysis*, 36, 789–796. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60290-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60290-4)
- Liu, H., Zhao, H., Gao, X., & Ma, J. (2007). A novel FCC catalyst synthesized via in situ overgrowth of NaY zeolite on kaolin microspheres for maximizing propylene yield. *Catalysis Today*, 125(3–4), 163–168. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.005>
- Liu, Y., Wang, G., Wang, L., Li, X., Luo, Q., & Na, P. (2019). Zeolite P synthesis based on fly ash and its removal of Cu(II) and Ni(II) ions. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(2), 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.03.032>
- Lónyi, F., & Valyon, J. (2001). On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of. *Microporous and Mesoporous Materials*, 47(2–3), 293–301.
- Lunsford, J. H. (1997). Characterization of acidity in zeolites and related oxides using trimethylphosphine as a probe. *Topics in Catalysis*, 4(1–2), 91–98. <https://doi.org/10.1023/a:1019171702160>
- Lunsford, J. H., Rothwell, W. P., & Shen, W. X. (1984). ³¹P Solid-state NMR of a Chemisorbed Phosphonium Ion in H-Y Zeolite: Observation of ¹H-³¹P J Coupling in the Solid State. *Journal American Chemical Society*, 106(6), 2452–2453.
- Lunsford, J. H., Shen, W., & Rothwell, W. P. (1985). Acid Sites in Zeolite Y: A Solid-State NMR and Infrared Study Using Trimethylphosphine as a Probe Molecule. *Journal of the American Chemical Society*, 107(6), 1540–1547. <https://doi.org/10.1021/ja00292a015>
- Mackenze, K. J. ., & Smith, M. E. (2002). Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9).

- Maesen, T. (2007). The Zeolite Scene – An Overview. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (pp. 1–12).
- Mafrá, L., Vidal-Moya, J. A., & Blasco, T. (2012). Structural Characterization of Zeolites by Advanced Solid State NMR Spectroscopic Methods. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (Vol. 77, pp. 259–351). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397020-6.00004-0>
- Matsunaga, Y., Yamazaki, H., Yokoi, T., Tatsumi, T., & Kondo, J. N. (2013). IR characterization of homogeneously mixed silica-alumina samples and dealuminated zeolites by using pyridine, CO, and propene probe molecules. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(27), 14043–14050. <https://doi.org/10.1021/jp403242n>
- Miessner, H., Kosslick, H., Lohse, U., Parltitz, B., & Tuan, V. A. (1993). Characterization of highly dealuminated faujasite-type zeolites: Ultrastable zeolite Y and ZSM-20. *Journal of Physical Chemistry*, 97(38), 9741–9748. <https://doi.org/10.1021/j100140a034>
- Niwa, M., Nishikawa, S., & Katada, N. (2005). IRMS-TPD of ammonia for characterization of acid site in β -zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82(1–2), 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.03.002>
- Noda, T., Suzuki, K., Katada, N., & Niwa, M. (2008). Combined study of IRMS-TPD measurement and DFT calculation on Brønsted acidity and catalytic cracking activity of cation-exchanged Y zeolites. *Journal of Catalysis*, 259(2), 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.08.004>
- Occelli, M. L., Kalwei, M., Wölker, A., Eckert, H., Auroux, A., & Gould, S. A. C. (2000). The use of nuclear magnetic resonance, microcalorimetry, and atomic force

- microscopy to study the aging and regeneration of fluid cracking catalysts. *Journal of Catalysis*, 196(1), 134–148. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3016>
- Osegovic, J. P., & Drago, R. S. (2000). Measurement of the Global Acidity of Solid Acids by ^{31}P MAS NMR of Chemisorbed Triethylphosphine Oxide. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(1), 147–154. <https://doi.org/10.1021/jp992907t>
- Padilla, J., Guzman, A., Molina, D., & Poveda-Jaramillo, J. C. (2020). Structural transformation of kaolin as an active matrix for the in situ synthesis of zeolite Y. *Clay Minerals*, 55(4), 293–302. <https://doi.org/10.1180/clm.2020.40>
- Padilla Reyes, J. M. (2014). *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA ZSM-5 MODIFICADA CON Fe Y Ti (Tesis de pregrado)* [Universidad Industrial de Santander]. <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2013.06.007>
- Pan, S. S., Lin, L. T. X., Komvokis, V., Spann, A., Clough, M., & Yilmaz, B. (2015). Nanomaterials fueling the world. *ACS Symposium Series*, 1213, 3–18. <https://doi.org/10.1021/bk-2015-1213.ch001>
- Park, B. G., & Chung, K. H. (2018). Catalytic properties of microporous zeolites in the catalytic cracking of m-diisopropylbenzene. *Molecular Catalysis*, 461, 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.10.008>
- Patak, C. J., & Rosinski, E. J. (1964). *CATALYTIC HYDROCARBON CONVERSION WITH A CRISTALLINE ZEOLITE COMPOSITE CATALYST*.
- Pinto Salazar, M. P. (2017). *Caracterización de la Acidez en las Zeolitas HY y USY Mediante Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido (Tesis de maestría)*. Universidad Industrial de Santander.
- Rakiewicz, E. F., Peters, A. W., Wormsbecher, R. F., Sutovich, K. J., & Mueller, K. T.

- (1998). Characterization of acid sites in zeolitic and other inorganic systems using solid-state ^{31}P NMR of the probe molecule trimethylphosphine oxide. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(16), 2890–2896. <https://doi.org/10.1021/jp980808u>
- Reddy Marthala, V. R., Wang, W., Jiao, J., Jiang, Y., Huang, J., & Hunger, M. (2007). Effect of probe molecules with different proton affinities on the coordination of boron atoms in dehydrated zeolite H-[B]ZSM-5. *Microporous and Mesoporous Materials*, 99(1–2), 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.07.034>
- Rieg, C., Li, Z., Kurtz, A., Schmidt, M., Dittmann, D., Benz, M., & Dyballa, M. (2021). A Method for the Selective Quantification of Brønsted Acid Sites on External Surfaces and in Mesopores of Hierarchical Zeolites. *Journal of Physical Chemistry C*, 125(1), 515–525. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09384>
- Rietveld, H. M. (2014). The Rietveld method. *Physica Scripta*, 89(9). <https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/9/098002>
- Sandoval Díaz, L. E., González Amaya, J. A., & Trujillo, C. A. (2015). General aspects of zeolite acidity characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 215, 229–243. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.038>
- Shaw, T. M., & Elskén, R. H. (1953). Investigation of proton magnetic resonance line width of sorbed water. *The Journal of Chemical Physics*, 21, 565–566. <https://doi.org/10.1063/1.1698959>
- Shevtsova de Vargas, G. (1991). Zeolitas en catálisis. *Revista de Química*, 5(2), 149–161.
- Shu, Y., Travert, A., Schiller, R., Ziebarth, M., & Wormsbecher, R. (2015). Effect of Ionic Radius of Rare Earth on USY Zeolite in Fluid Catalytic Cracking : Fundamentals and Commercial Application. *Top Catal*, 58, 334–342. <https://doi.org/10.1007/s11244->

015-0374-0

- Silva, A. O. S., Souza, M. J. B., Aquino, J. M. F. B., Fernandes Jr, V. J., & Araujo, A. S. (2004). Acid properties of the HZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio by thermo-programmed desorption. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76(3), 783–791. <https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000032263.15128.bb>
- Stejskal, E. O., Schaefer, J., Henis, J. M. S., & Tripodi, M. K. (1974). Magic-angle carbon-13 NMR study of CO₂ adsorbed on some molecular sieves. *The Journal of Chemical Physics*, 61(6), 2351–2355. <https://doi.org/10.1063/1.1682314>
- Sui, N., Huang, K., Zhang, C., Wang, N., Wang, F., & Liu, H. (2013). Light, middle, and heavy rare-earth group separation: A new approach via a liquid-liquid-liquid three-phase system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(17), 5997–6008. <https://doi.org/10.1021/ie4002553>
- Sutovich, K. J., Peters, A. W., Rakiewicz, E. F., Wormsbecher, R. F., Mattingly, S. M., & Mueller, K. T. (1999). Simultaneous quantification of Brønsted- and Lewis-acid sites in a USY zeolite. *Journal of Catalysis*, 183(1), 155–158. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2379>
- Tonetto, G., Atias, J., & De Lasa, H. (2004). FCC catalysts with different zeolite crystallite sizes: Acidity, structural properties and reactivity. *Applied Catalysis A: General*, 270(1–2), 9–25. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.03.042>
- Velthoen, M. E. Z., Paioni, L., Teune, I. E., Baldus, M., & Weckhuysen, B. M. (2020). Matrix Effects in a Fluid Catalytic Cracking Catalyst Particle : Influence on Structure , Acidity , and Accessibility. *Chem. Eur. J*, 26, 11995–12009. <https://doi.org/10.1002/chem.201905867>

- Verkleij, S. P., Whiting, G. T., Pieper, D., Parres Esclapez, S., Li, S., Mertens, M. M., Janssen, M., Bons, A. J., Burgers, M., & Weckhuysen, B. M. (2019). Chemical Imaging of the Binder-Dependent Coke Formation in Zeolite-Based Catalyst Bodies During the Transalkylation of Aromatics. *ChemCatChem*, 11(19), 4788–4796. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900777>
- Vogt, E. T. C., & Weckhuysen, B. M. (2015). Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7342–7370. <https://doi.org/10.1039/c5cs00376h>
- Xu, B., Bordiga, S., Prins, R., & Bokhoven, J. A. Van. (2007). Effect of framework Si / Al ratio and extra-framework aluminum on the catalytic activity of Y zeolite. *Applied Catalysis A: General*, 333, 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.018>
- Yang, J., Zheng, A., Zhang, M., Luo, Q., Yue, Y., Ye, C., Lu, X., & Deng, F. (2005). Brönsted and lewis acidity of the BF₃/γ-Al₂O₃ alkylation catalyst as revealed by solid-state NMR spectroscopy and DFT quantum chemical calculations. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(27), 13124–13131. <https://doi.org/10.1021/jp051268l>
- Yi, X., Ko, H. H., Deng, F., Liu, S. Bin, & Zheng, A. (2020). Solid-state ³¹P NMR mapping of active centers and relevant spatial correlations in solid acid catalysts. *Nature Protocols*, 15(10), 3527–3555. <https://doi.org/10.1038/s41596-020-0385-6>
- Yi, X., Liu, K., Chen, W., Li, J., Xu, S., Li, C., Xiao, Y., Liu, H., Guo, X., Liu, S. Bin, & Zheng, A. (2018). Origin and Structural Characteristics of Tri-coordinated Extra-framework Aluminum Species in Dealuminated Zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, 140(34), 10764–10774. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04819>
- Yin, X., Zhu, G., Wang, Z., Yue, N., & Qiu, S. (2007). Zeolite P/NaX composite

- membrane for gas separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(1–2), 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.06.028>
- Yu, S., & Tian, H. (2014). Acidity characterization of rare-earth-exchanged Y zeolite using ³¹P MAS NMR. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 35(8), 1318–1328. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60149-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60149-2)
- Yu, S., Yan, J., Lin, W., Long, J., & Liu, S. Bin. (2020). Effects of Lanthanum Incorporation on Stability, Acidity and Catalytic Performance of Y Zeolites. *Catalysis Letters*, 151(3), 698–712. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03357-y>
- Yurtaeva, A. S., Sorokina, T. P., Plekhova, K. S., Potapenko, O. V., Gulyaeva, T. I., Talsi, V. P., & Doronin, V. P. (2021). Effect of Modification Conditions on the Physicochemical Characteristics of Y Zeolite as a Component of a Petrochemical Cracking Catalyst. *Petroleum Chemistry*, 61(3), 325–331. <https://doi.org/10.1134/S0965544121030038>
- Zhao, B., Pan, H., & Lunsford, J. H. (1999). Characterization of [(CH₃)₃P-H]⁺ complexes in normal H-Y, dealuminated H-Y, and H-ZSM-5 zeolites using ³¹P solid-state NMR spectroscopy. *Langmuir*, 15(8), 2761–2765. <https://doi.org/10.1021/la981170g>
- Zhao, Q., Chen, W. H., Huang, S. J., & Liu, S. Bin. (2003). Qualitative and quantitative determination of acid sites on solid acid catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 145, 205–209. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(03\)80196-9](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(03)80196-9)
- Zhao, Q., Chen, W. H., Huang, S. J., Wu, Y. C., Lee, H. K., & Liu, S. Bin. (2002). Discernment and quantification of internal and external acid sites on zeolites. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(17), 4462–4469. <https://doi.org/10.1021/jp015574k>
- Zhao, X., Xu, J., & Deng, F. (2020). Solid-state NMR for metal-containing zeolites : From

active sites to reaction mechanism. *Front. Chem. Sci. Eng.*, 1–29.

Zheng, A., Huang, S. J., Liu, S. Bin, & Deng, F. (2011). Acid properties of solid acid catalysts characterized by solid-state ^{31}P NMR of adsorbed phosphorous probe molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(33), 14889–14901. <https://doi.org/10.1039/c1cp20417c>

Zheng, A., Liu, S. Bin, & Deng, F. (2013). Acidity characterization of heterogeneous catalysts by solid-state NMR spectroscopy using probe molecules. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 55–56, 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2013.09.001>

Zheng, A., Liu, S. Bin, & Deng, F. (2017). ^{31}P NMR Chemical Shifts of Phosphorus Probes as Reliable and Practical Acidity Scales for Solid and Liquid Catalysts. *Chemical Reviews*, 117(19), 12475–12531. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00289>

Zheng, A., Zhang, H., Lu, X., Liu, S. Bin, & Deng, F. (2008). Theoretical predictions of ^{31}P NMR chemical shift threshold of trimethylphosphine oxide absorbed on solid acid catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(15), 4496–4505. <https://doi.org/10.1021/jp709739v>

ANEXOS

Anexo A. Análisis cuantitativo de fases cristalinas presentes en las matrices

Nombre	PDF	Fórmula	Nombre	Cuantitativo
M2CD ^a	01-083-2465	SiO ₂	Cuarzo	34.5 %
	01-070-1869	K _{0.77} Al _{1.93} (Al _{0.5} Si _{3.5})O ₁₀ (OH) ₂	Moscovita	33.2 %
			2M2	
	01-082-2722	Na ₂ K ₂ (Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₀ (OH) ₈)	Moscovita	32.3 %
			2M2, Na	
M3CD ^b	01-073-9857	KAl _{1.65} Fe _{0.35} Mn _{0.02} (Al _{0.7} Si _{3.3} O ₁₀)(OH) _{1.78} Fe _{0.22}	Moscovita	18.7 %
			2M1, Fe	
	01-077-8621	SiO ₂	Cuarzo	31.1 %
	01-085-0795	SiO ₂	Cuarzo	29.8 %
	01-070-1869	K _{0.77} Al _{1.93} (Al _{0.5} Si _{3.5})O ₁₀ (OH) ₂	Moscovita	20.3 %
			2M2	

Nota: ^aMatriz familia 1; ^bMatriz familia 2