

DESALUMINIZACION DE ZEOLITA TIPO Y, POR TRATAMIENTOS HIDROTERMICO Y ACIDO.

LILIANA GIANETH ZAMBRANO CAMARGO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE FISICOQUIMICAS

INGENIERIA QUIMICA

BUCARAMANGA

2009

DESALUMINIZACION DE ZEOLITA TIPO Y, POR TRATAMIENTOS HIDROTERMICO Y ACIDO.

LILIANA GIANETH ZAMBRANO CAMARGO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de:

Ingeniera química.

DIRECTORES

LUIS JAVIER HOYOS MARIN Ph D.

SONIA AZUCENA GIRALDO Ph D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE FISICOQUIMICAS

INGENIERIA QUIMICA

BUCARAMANGA

2009

La culmination de cette étape de ma vie pleine de triomphes et buts réussis, je la dédie à mes parents Omaira Camargo et Pedro Zambrano par leur appui, effort et sacrifice.

Par leurs conseils quotidiens qui ont fait de moi la personne rêveuse que je suis, capable de faire tout ce que je me propose. A Anny et Alejandra, mes chérées sœurs qui m'ont démontré leur soutien inconditionnel et qui m'ont fait sentir heureuse, je suis fière d'elles.

Merci famille, merci beaucoup... JE VOUS AIME !!

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Colombiano del Petróleo ICP, por permitirme desarrollar este proyecto con su total apoyo.

Al Dr. Luis Javier Hoyos Marín, por brindarme la oportunidad de trabajar y aprender a su lado.

A la Dr. Sonia Giraldo Duarte, por su guía y aportes a este proyecto.

A ti, Cesar, por entenderme, comprenderme y apoyarme en todo momento.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
1. FUNDAMENTOS TEORICOS	2
1.1. PROCESOS DE DESALUMINIZACIÓN	3
1.1.1 Tratamiento hidrotérmico	4
1.1.2 Desaluminización con ácidos	6
2. DESARROLLO EXPERRIMENTAL	8
2.1. INTERCAMBIO IONICO	8
2.2. DESACTIVACIÓN HIDROTÉRMICA	9
2.3. EXTRACCIÓN DEL ALUMINIO EXTRA-RETICULAR	10
2.4. PRUEBA DE MICROACTIVIDAD CATATILICA – MAT	10
2.5. METODOS DE CARACTERIZACIÓN	10
3. RESULTADOS Y ANALISIS	13
3.1. INTERCABIO IONICO	13
3.2. DESACTIVACION HIDROTERMICA	15
3.3. EXTRACCIÓN DEL ALUMINIO EXTRA-RETICULAR	17
3.4. PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALITICA	19
CONCLUSIONES	24
RECOMENDACIONES	25
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	26
ANEXOS	28

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura de zeolita tipo Y.	3
Figura 2. Esquema intercambio iónico de la zeolita Y.	4
Figura 3. Mecanismo de desaluminización de una zeolita NH ₄ Y [8]	5
Figura 4. Desaluminización con ácido.	6
Figura 5. Etapas seguidas para la desaluminización de la zeolita Y.	8
Figura 6. Micrografías zeolita L3INT3, A) aspecto general, B) Detalle de las partículas.	14
Figura 7. Distribución de tamaño de poro zeolita L3INT3.	14
Figura 8. Distribución de tamaño de poro de las zeolitas desactivadas hidrotérmicamente.	16
Figura 9. Distribución de tamaño de poro de las zeolitas tratadas con ácido clorhídrico 0.25N.	18
Figura 10. Micrografías de zeolitas a) TH5002, b) LA7005.	19
Figura 11. Relación de % conversión vs condiciones de tratamiento hidrotérmico y lavado ácido.	20
Figura 12. Conversión del n-heptano en función del área total de zeolita.	20
Figura 13. % conversión en función de # de sitios ácidos.	21
Figura 14. Conversión del n-heptano en función de % coque.	22
Figura 15. Relación de transferencia de hidrógeno con % conversión.	22

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Nombre de muestras desaluminizadas hidrotérmicamente con sus respectivas condiciones de desactivación.	9
Tabla 2. Caracterización del sólido obtenido en el intercambio iónico.	13
Tabla 3. Caracterización por microscopia electrónica de la zeolita L3INT3.	13
Tabla 4. Caracterización de los sólidos obtenidos por desactivación Hidrotérmica.	15
Tabla 5. Caracterización por microscopia electrónica de las zeolitas desactivadas hidrotérmicamente.	16
Tabla 6. Caracterización de sólidos tratados con ácido clorhídrico 0.25 N.	17
Tabla 7. Caracterización por microscopia electrónica de las zeolitas tratadas con ácido clorhídrico 0.25N.	18

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A: RESULTADOS CARACTERIZACION ZEOLITA L3INT3	28
A.1. Difractograma Zeolita L3INT3	28
A.2. DRX L3INT3	29
A.3. Caracterización microscópica Zeolita L3 INT3	30
ANEXO B: RESULTADOS CARACTERIZACION ZEOLITAS TRATADAS HIDROTERMICAMENTE	31
B.1. Difractogramas Zeolitas Tratadas Hidrotérmicamente	31
B.2. DRX Zeolitas Tratadas Hidrotérmicamente	33
B.3. Determinación de Si y Al por microscopia electrónica de barrido.	39
ANEXO C: RESULTADOS DE CARACTERIZACION LAVADOS ACIDOS.	45
C.1. Difractogramas Zeolitas LA.	45
C.2. DRX Zeolitas lavadas con acido.	46
C.3. Determinación de Si y Al por microscopia electrónica de barrido.	52
ANEXO D: REPORTE ACTIVIDAD CATALITICA (MAT) PARA CATALIZADORES PREPARADOS	58
D.1. Rendimientos líquidos en % masa de la conversión del n-heptano.	59

RESUMEN

TITULO: DESALUMINIZACION DE ZEOLITA TIPO Y, POR TRATAMIENTOS HIDROTERMICO Y ACIDO*

AUTORA: ZAMBRANO CAMARGO LILIANA GIANETH**

PALABRAS CLAVES: zeolita Y, desaluminizacion, tratamiento hidrotérnico, lavado ácido.

En esta investigación se estudio el efecto que tienen los tiempos (2 y 5h) y las temperaturas (500, 600, 700°C) como condiciones de operación para el tratamiento hidrotérnico y posterior extracción de aluminio extrareteicular, mediante lavado ácido (0.25N HCl) como procesos de desaluminizacion, sobre propiedades como el área, el tamaño de unidad de celda, la relación Si/Al de la zeolita tipo Y y su actividad catalítica mediante la reacción con n-Heptano.

En primer lugar se encontró que a mayor tiempo y temperatura de tratamiento hidrotérnico, el tamaño de unidad de celda así como el área microporosa del material disminuyen, contario a este comportamiento, la distribución de tamaño de poro aumenta cuando las condiciones de desactivación hidrotérmica aumentan. También se encontró que al lavar con ácido los materiales tratados hidotérmicamente, este procedimiento aumentan su área en todos los casos, pero disminuye el tamaño de unidad de celda, esto se debió a que el lavado ácido no solo retiro aluminio extrareteicular generado en el proceso de desactivación hidrotérmica sino que también retiro parte del aluminio que aun pertenecía a la red, a pesar de esto la estabilidad estructural de la zeolita no se ve afectada significativamente, es decir no la lleva a deformidad. En cuanto la distribución de tamaño de poro, este aumento con el lavado ácido para todos los sólidos que fueron tratados.

En cuanto la actividad catalítica se concluyo que los materiales a los cuales se les realizo extracción de aluminio extrareteicular presentaron mayor actividad debido a que estos tienen mayor porosidad y accesibilidad que los tratados hidrotérmicamente y que la naturaleza de los sitios ácidos no cambia en ninguno de los dos procedimientos.

*Proyecto de grado

** Facultad de Físicoquímicas, Escuela de de Ingeniería Química
Dr. Luis Javier Hoyos Marin (ICP), Dr. Sonia Giraldo Duarte (UIS)

SUMMARY

TITLE: DEALUMINATION OF ZEOLITE TYPE Y, FOR HYDROTHERMAL AND ACID DEALUMINATED*.

AUTHOR: LILIANA GIANETH ZAMBRANO CAMARGO **.

KEY WORDS: Y Zeolite, dealumination, hydrothermal, acid dealuminated.

In this research study the effect they have time (2 and 5 h) and temperatures (500, 600, 700 ° C) operating conditions for the hydrothermal treatment and subsequent extraction of aluminum extrarecticular, acid washed (HCl 0.25N) as desaluminizacion processes on properties such as area, size of unit cell, the Si / Al ratio of zeolite type Y and their catalytic activity by reaction with n-heptane.

First, it found that the greater the time and temperature of hydrothermal treatment, the unit cell size as well as the area decreases microporous material, contarioa this behavior, the pore size distribution increases when the conditions of hydrothermal deactivation increases. We also found that washing with acid-treated materials hidotermicamente, this procedure will increase its area in all cases, but decreases the size of unit cell, this was due to acid washing aluminum extrarecticular withdrawal not only in the process generedo hydrothermal deactivation but also removes some of the aluminum that still belonged to the network, in spite of this structural stability of the zeolite is not affected significantly, ie does not lead to deformity. As the pore size distribution, this increase with the acid wash for all who were treated solids.

As the catalytic activity was concluded that the materials that were conducted in aluminum extraction extrarecticular showed more activity because these have higher porosity and accessibility that the hydrothermal treated and the nature of acid sites does not change in any of the two procedures.

*Work of degree.

** Faculty of physicochemical engineering. School of chemical engineering.

Dr. Luis Javier Hoyos Marin (ICP), Sonia Giraldo Duarte (UIS)

INTRODUCCIÓN

En la industria petrolera, los hidrocarburos pesados, como los gasóleos de vacío, se pueden convertir en productos con punto de ebullición más bajo, utilizando sólidos ácidos, como la zeolita tipo Y, bajo condiciones apropiadas de reacción. La eficiencia de este proceso depende en parte de las propiedades físicas y químicas de la zeolita utilizada.

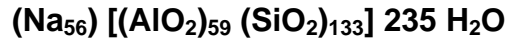
En particular, el nivel de desaluminización del sólido y la presencia de mesoporosidad juegan un papel importante sobre la actividad del catalizador.

El objetivo de este proyecto es estudiar el efecto que tienen las condiciones de temperatura y tiempo del Tratamiento Hidrotérmico y posterior Lavado Acido como procesos de desaluminización, sobre las propiedades; el área, la cristalinidad, tamaño de unidad de celda UTC y relación Si/Al de la zeolita tipo Y. Se utilizó la ruptura del n-heptano como reacción para estudiar el efecto de los tratamientos realizados a la zeolita.

De este trabajo se pudo concluir, que se las zeolitas tratadas hidrotérmicamente y lavadas con acido, presentan una mayor actividad. Esto se debe a que el lavado acido retira material que se encuentra bloqueando los poros de la zeolita.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La composición química de la zeolita Y está dada por la siguiente fórmula:



En esta fórmula se ponen de relieve los tetraedros AlO_2 y SiO_2 . Aquí hay 59 átomos de Al por 133 de Si. El número de tetraedros con un aluminio en su centro, en la zeolita Y, varía alrededor de 76 a 48 [21].

La zeolita Y posee una estructura cúbica, hidratada, presentando parámetros de celda que varían entre 25 y 24,6 Å, dependiendo de la relación Si/Al de la estructura, que se encuentra en un rango de 3 a 6 [18].

La red cristalina está constituida por celdas elementales que son tetraedros (Si, Al) O_4 , que conformarán los cubos octaédricos y los prismas hexagonales mediante la unión de anillos de 4 y 6 unidades elementales [13]. La estructura es sorprendentemente estable y rígida. De hecho, son las zeolitas más "huecas" de todas pues cerca del 50% del volumen de los cristales deshidratados de las zeolitas faujasitas es espacio vacío. Ese espacio es el que se llena de agua cuando la zeolita se encuentra expuesta al aire.

Los cationes de compensación (Na^+) pueden ser intercambiables y ocupan tres tipos de posiciones en la zeolita Y, siendo estas [19]:

- Sitio I: en el centro del prisma hexagonal, 16 sitios por unidad de celda.
- Sitio II: sobre los anillos de 6 miembros ocupando las caras hexagonales no unidas, 32 sitios por unidad de celda.
- Sitio III: ubicados sobre las paredes de los canales.

2. Los que incluyen, aparte de una simple extracción de Al, un segundo paso en el que las vacantes en la estructura son llenados por átomos de silicio y oxígeno migrando de la red zeolítica, bajo condiciones hidrotérmicas.
3. Por último, en los que no se extrae aluminio de la red, sino que se aumenta la cantidad de silicio en la estructura [8].

Los tipos de desaluminización que se trataran en este trabajo hacen parte de la primera y segunda categoría; y son el tratamiento hidrotérmico y el lavado acido, este último como complemento del primero.

1.1.1 Tratamiento hidrotérmico

Para realizar el tratamiento hidrotérmico es necesario llevar a la zeolita Y a su forma protónica, mediante un intercambio iónico (Figura 2) con sales de amonio, cuyos cationes reemplazan los iones Na^+ , seguidos por el calentamiento para descomponer el NH_4^+ en NH_3 y H^+ , obteniendo la zeolita de modo HY [20].

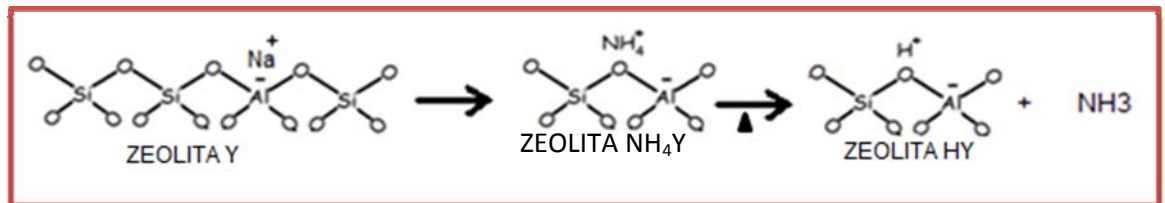


Figura 2. Esquema intercambio Iónico de la zeolita Y.

Este procedimiento se realiza para disminuir el contenido de sodio que debe ser inferior al 5% [6], y conducir a modificaciones importantes en la acidez, en la capacidad de adsorción y en la estabilidad térmica [7].

Partiendo de la zeolita HY, la desaluminización a través del Tratamiento Hidrotérmico consiste, en la hidrólisis de los enlaces Al-O, con la formación de especies cationicas y neutras de aluminio. Los sitios de efectos creados por la

desaluminización se llenan con átomos de silicio con la subsecuente estabilización de la zeolita [23].

Durante este tratamiento la zeolita es sometida a corrientes de vapor de agua y de nitrógeno a altas temperaturas y periodos prolongados de tiempo. La mayor parte del proceso de desaluminización ocurre en los primeros 30 minutos; la extracción de aluminio es tan rápida y extensiva en este tiempo que hay una pérdida de cristalinidad aproximada del 15% [15]. La pérdida de cristalinidad se da porque no hay tiempo suficiente para llenar las vacancias dejadas por el aluminio extraído con un ion silicio antes que la estructura se destruya. Otra causa es la escasez de silicio para cubrir estas vacancias en la estructura.

El mecanismo seguido para la desaluminización de una zeolita NH_4NaY (Figura 3) por este tratamiento es el siguiente:

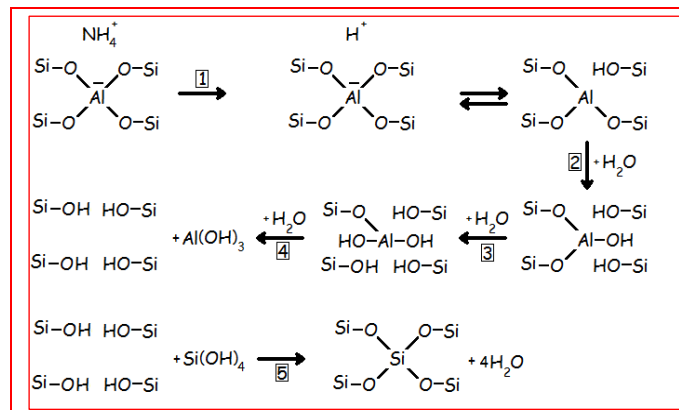


Figura 3. Mecanismo de desaluminización de una zeolita NH_4Y [7]

De las reacciones 1 a la 4 ocurre la desaluminización de la zeolita. En el paso 1 ocurre la desamoniación a bajas temperaturas lo cual lleva a la obtención de una zeolita protónica en equilibrio con una forma hidroxilica. Las reacciones 2 a 4 corresponden al hidrolisis de varios de los enlaces Si-O-Al . Los pasos siguientes corresponden a la migración de las especies de aluminio generada por los átomos de aluminio extraídos de la estructura de la zeolita y el llenado por los átomos de

con una relación Si/Al mayor que 1.5 generalmente se descomponen y forman un precipitado de sílice hidratada. La zeolita-X por ejemplo, es fácilmente descompuesta por el HCl y precipita en gel claro. Por otro lado la zeolita Y con una relación de Si/Al mayor que 1.5, en un tratamiento con HCl se descompone y precipita sílice. Algunas zeolitas resisten el tratamiento ácido, aunque pueden ser removidos los cationes por los ácidos fuertes para producir la forma protónica [2].

Este método de desaluminización también se puede encontrar como un procedimiento complementario al tratamiento hidrotérmico, ya que por medio de este podemos eliminar parcialmente o en su totalidad el aluminio extra-red generando en el paso anterior.

Diferentes especies de aluminio extra-red (EFAL), neutro o catiónico, pueden ser formados dependiendo de las condiciones del tratamiento hidrotérmico y las características de la zeolita inicial [24]. Las especies EFAL son responsables de la aparición de sitios ácidos Lewis. Para algunos autores [4, 12], la presencia de especies EFAL tiene un efecto negativo en la actividad del catalizador, pero para otros autores [1, 5, 10] la presencia de especies EFAL tiene un efecto positivo en la actividad del catalizador.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este capítulo describe la metodología experimental utilizada en este trabajo. Se describen los procedimientos de intercambio iónico inicial empleado para disminuir el contenido de sodio de la zeolita, el de tratamiento hidrotérmico de la zeolita y el de extracción del aluminio extra-reticular. De igual manera, se describen las técnicas de caracterización utilizadas y la prueba de craqueo de n-heptano empleada para medir la actividad de los materiales preparados.

- **ZEOLITA INICIAL UTILIZADA**

En este trabajo se utilizó una muestra de la zeolita comercial Zeolyst **CBV 400**, con las siguientes especificaciones: tamaño de celda de 24.50 Å, relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5.1, contenido de sodio de 2.8 % (expresado como Na_2O) y área superficial específica de 730 m^2/g . En el diagrama (Figura 5) se presenta las diferentes etapas seguidas para la desaluminización de la zeolita tipo Y comercial.

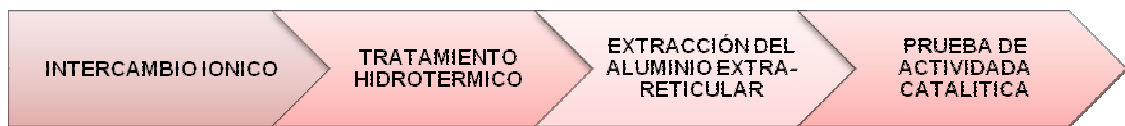


Figura 5. Etapas seguidas para la desaluminización de la zeolita Y.

2.1. INTERCAMBIO IÓNICO

Este procedimiento se realizó con el fin de disminuir el contenido de sodio en la estructura de la zeolita convirtiéndola de su forma sodio a su forma amonio. El intercambio es necesario, dado que el contenido de sodio en la zeolita debe ser inferior a 0.5% para que ésta no se destruya durante la desactivación hidrotérmica [12]. Se utilizó el método descrito por Vassilakis y Best [4].

Típicamente, 112.5g de zeolita se suspendieron en 750g de solución de nitrato de amonio de 15 % p/p, y la suspensión se colocó en reflujo a una temperatura de 85°C por 1h. Después, la suspensión se filtró y la torta se lavó con 400 ml de

agua tipo I (agua fundamentalmente libre de contaminantes disueltos o iónicos coloidales y orgánicos). A esta muestra se le repitió el procedimiento de intercambio dos veces más, siempre con solución fresca de nitrato de amonio. Finalmente, la muestra se calcinó a 400°C por 2h. Este procedimiento de preparación se repitió hasta conseguir 300 g de zeolita; a este gran lote se le denominó L3INT3.

Se utilizó un balón con desprendimiento lateral, donde a una de sus bocas se acondicionó la termocupla para mantener control en la temperatura, y en la otra un condensador para el reflujo del vapor proveniente de la reacción.

2.2. DESACTIVACIÓN HIDROTÉRMICA

Se estudió el efecto de la temperatura y de la duración de la desactivación hidrotérmica. La Tabla 1 muestra las condiciones en que se realizaron las desactivaciones hidrotérmicas y el nombre que se le dio a cada muestra. Estas desactivaciones se realizaron en un horno tubular de tipo eléctrico de cuatro zonas, cada una controlada independientemente. 40 g de zeolita se colocaron en un reactor de cuarzo dotado con una frita y el sistema se calentó hasta 300 ° C en flujo ascendente de nitrógeno. Después, el flujo se cambió a vapor y se aumentó la temperatura hasta la temperatura deseada de desactivación. Debido a que la zeolita es un material particulado muy fino, existieron pérdidas en el tope del reactor de una cantidad aproximada de 10 g, en cada corrida.

Tabla 1. Nombre de muestras desaluminizadas hidrotérmicamente con sus respectivas condiciones de desactivación.

NOMBRE MUESTRA	TIEMPO (h)	TEMPERATURA (°C)
TH5002	2	500
TH5005	5	500
TH6002	2	600
TH6005	5	600
TH7002	2	700
TH7005	5	700

2.3. EXTRACCIÓN DEL ALUMINIO EXTRA-RETICULAR

El aluminio extra-reticular se extrajo de las muestras tratadas hidrotérmicamente por medio de lavado ácido. Estas fueron denominadas según la muestra de origen, es decir; LA5002 será el resultado de realizar lavado a la zeolita TH5002.

En base a la metodología usada por Yan y Ma [26] se decidió el procedimiento a seguir. La zeolita se suspendió en una solución de HCl con una concentración de 0.25 N, manteniendo una relación peso zeolita / volumen de solución (g/cm^3) de 1/10. El lavado ácido se llevó a cabo durante 2 h a 60°C en condiciones de reflujo. Después se filtró al vacío y se lavó con agua tipo I hasta la no detección de cloruros, haciendo prueba cualitativa con AgNO_3 . Durante la etapa de filtración al vacío se manejó papel de filtro # 41. El montaje utilizado en este paso es el mismo que en el tratamiento de intercambio con NH_4NO_3 .

2.4. PRUEBA DE MICROACTIVIDAD CATALITICA – MAT

Se utilizó la ruptura del n-heptano para determinar el efecto que tienen la desactivación hidrotérmica y la extracción del aluminio extra-reticular sobre las propiedades catalíticas de los materiales preparados en este trabajo.

Se utilizó una variante de la prueba de microactividad para catalizadores de craqueo catalítico, norma ASTM 3907 – 03, en la que se inyecta un pulso del hidrocarburo a reaccionar sobre el sólido. Las condiciones de operación fueron a 400°C con una relación de catalizador/ carga (n-heptano) de 1 y un tiempo de inyección de 8s.

2.5. METODOS DE CARACTERIZACIÓN

- **CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

La difracción de rayos X se utilizó para determinar el tipo de estructura cristalina y el tamaño de unidad de celda de los materiales preparados en este trabajo.

El análisis DRX se llevó a cabo sobre la muestra pulverizada manualmente en mortero de ágata, sin ningún tratamiento químico, y con montaje desorientado o de distribución de partículas al azar de acuerdo con el procedimiento PTE 153.010 del manual de procedimientos técnicos del laboratorio de DRX del ICP.

Los difractogramas fueron obtenidos en un Difractómetro de Rayos-X marca Siemens modelo D500 equipado con lámpara de Cu. La evaluación de los difractogramas se realizó con ayuda del Software Diffrac Plus, con base en los materiales de referencia de la JCPDF (Joint Committee Powder Diffraction Files).

Para la confirmación de la estructura cristalina de las muestras de este trabajo se utilizó el método de Hanawalt, en el que cada compuesto se identifica por los tres picos de difracción más intensos.

En general con los picos e intensidades reportados por el análisis DRX, se calculó el Tamaño de Unidad de Celda (UTC) por medio de la norma ASTM D 3942 – 03, Standard Test Method for Determination of the Unit Cell Dimension of a Faujasite-Type Zeolite. A su vez el tamaño de unidad de celda se utilizó para calcular el número de sitios ácidos según la ecuación de Fichetner- Schmittler (número de sitios ácidos = $112.4 (UTC - 24.233)$) [11].

- **CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

La microscopía electrónica de barrido se utilizó para determinar la morfología de los sólidos preparados en este trabajo y para realizar una semi-cuantificación de los elementos presentes en ellas.

Este estudio se realizó con el microscopio electrónico FEI Quanta 200, equipado con sistema de rayos X por energía dispersa EDAX prime. Se trabajó en el modo de presión extendida, sobre las muestras recubiertas con oro. Las imágenes observadas se obtuvieron usando detector de electrones retro dispersos (BSE), los contrastes de intensidad que se observan dependen principalmente del número atómico promedio. Las zonas más claras en BSE corresponden a número

atómico promedio elevado, en tanto que las oscuras pertenecen a números atómicos bajos.

Los rayos X característicos, por medio de los cuales se identifican los elementos presentes, son emitidos dentro de un rango de profundidades de la muestra que va desde su superficie hasta unas pocas micras. El tipo de detector EDX empleado permite detectar todos los elementos de $Z \geq 5$, que se encuentren en la zona analizada. El análisis semicuantitativo se realiza sobre una serie de 7 campos visuales a 100x seleccionados como representativos de la muestra general, con el fin de asegurar la confiabilidad de los resultados, los datos se promedian y la desviación estándar se reporta como incertidumbre del valor. Para esta caracterización se utilizó el software Diffrac Plus.

- **CARACTERIZACIÓN TEXTURAL POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO**

El área superficial de las muestras preparadas en este trabajo, fue determinada por adsorción y desorción de nitrógeno. El procedimiento se basa en la norma ASTM d 3663-03 Standard Test Method for Surface Area of Catalysts and Catalyst Carriers y ASTM D 4365 – 95 Standard Test Method for Determining Micropore Volume and Zeolite Area of a Catalyst.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 INTERCAMBIO IÓNICO

En la Tabla 2, se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a la zeolita intercambiada L3INT3.

Tabla 2. Caracterización del sólido obtenido en el intercambio iónico.

CARACTERIZACIÓN	UNIDAD	L3INT3
AREA SUPERFICIAL ESPECIFICA	m ² /g	1224
AREA SUPERFICIAL MESOPOROSA	m ² /g	104
DIAMETRO PROMEDIO DE POROS	pm	6800
VOLUMEN TOTAL DE POROS	cm ³ /g	0.606
TAMANO DE UNIDAD DE CELDA	pm	2453
CONTENIDO DE ALUMINIO	%peso	9.1
CONTENIDO DE SILICIO	%peso	32.4
CONTENIDO DE SODIO	Kg/Kg	0.028
Si/Al	%peso/%peso	3.56
NUMERO DE SITIOS ACIDOS	#/UC	37388.74

Por medio del intercambio iónico se logró reducir el contenido de sodio presente en la zeolita a 0.28% sin modificar las demás propiedades de la zeolita.

Existe una buena concordancia entre la relación silicio / aluminio determinada por microscopia electrónica (Tabla 3) y el calculado por adsorción atómica (Tabla 2) sin embargo esta relación determinada experimentalmente es inferior a la reportada en la ficha técnica de la zeolita CBV400.

Tabla 3. Caracterización por microscopia electrónica de la zeolita L3INT3.

METODO	UNIDAD	L3INT3
CONTENIDO DE OXIGENO	%peso	53±0.5
CONTENIDO DE ALUMINIO	%peso	10.9 ± 0.1
CONTENIDO DE SILICIO	%peso	36.2 ± 0.4
Si/Al	%peso/%peso	3.32

Las micrografías de microscopía electrónica muestran que el sólido está constituido por cristales cuyo tamaño se encuentran en el rango de 2 a 5 nm. Aunque no son cristales perfectos, muchos tienen vértices claramente definidos, con formas cúbicas y hexagonales (Figura 6).

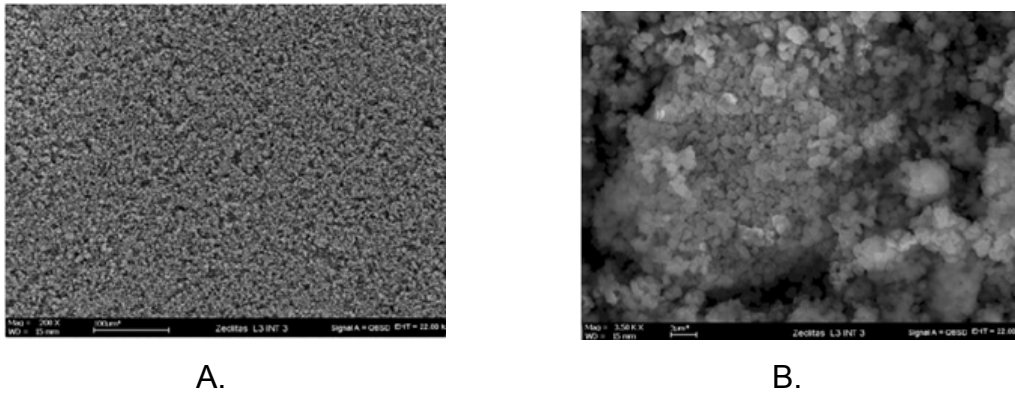


Figura 6. Micrografías zeolita L3INT3, A) aspecto general 100 μm , B) detalle de las partículas a 2 μm .

La zeolita intercambiada tiene tres máximos en la distribución de tamaño de poro, situados a 3, 6 y 14 nm (figura 7).

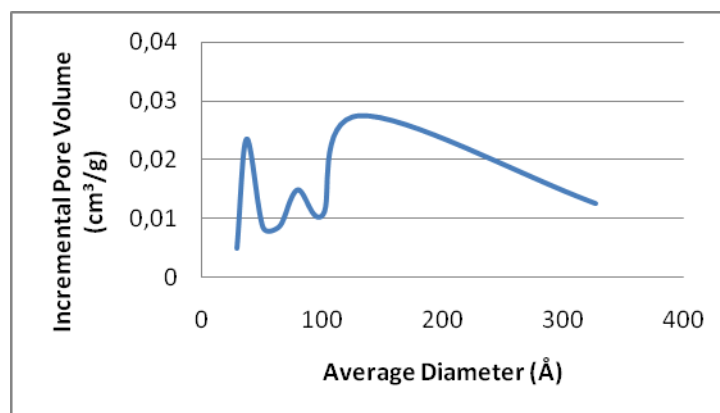


Figura 7. Distribución de tamaño de poro zeolita L3INT3.

3.2 DESACTIVACION HIDROTERMICA

Tabla 4. Caracterización de los sólidos obtenidos por desactivación hidrotérmica.

CARACTERIZACIÓN	TH5002	TH5005	TH6002	TH6005	TH7002	TH7005
AREA SUPERFICIAL ESPECIFICA (m ² /g)	728	683	660	671	669	616
AREA SUPERFICIAL MESOPOROSA (m ² /g)	71	67	64	72	73	71
DIAMETRO PROMEDIO DE POROS (pm)	7000	7200	7400	7600	7500	7800
VOLUMEN TOTAL DE POROS (cm ³ /g)	0.384	0.367	0.35747	0.38105	0.38041	0.3593
TAMANO DE UNIDAD DE CELDA (pm)	2442	2444	2439	2436	2437	2432
CONTENIDO DE ALUMINIO (%peso)	10.7	10.5	10.4	10.2	10.5	10.8
CONTENIDO DE SILICIO (%peso)	37.8	39.7	35.7	34.1	37.8	30.5
Si/Al	3.5	3.8	3.4	3.3	3.6	2.8
NUMERO DE SITIOS ACIDOS	13254	13478	9320	6780	7944	3913

En términos generales, aunque se presentan excepciones, el área superficial de la zeolita y el tamaño de unidad de celda, disminuyen con la temperatura y el tiempo de la desactivación. Salman y Rüscher también observaron resultados similares durante la desactivación de la zeolita Y [16].

Esta disminución del área superficial específica, podría atribuirse a la destrucción de la zeolita, dado que esta propiedad es menor que el de la zeolita original. Como se observará posteriormente en este manuscrito, esta pérdida de área superficial, se intensifica con la deposición de material producido durante la descomposición de la zeolita en los poros de la zeolita, bloqueando la adsorción del nitrógeno.

Ya que la longitud del enlace Al-O es mayor que la del enlace Si-O, la disminución del tamaño de celda muestra que durante la desactivación, átomos de aluminio son expulsados de la red y deberían formar residuos de hidróxido de aluminio en las cavidades de la zeolita.

Como era de esperarse, la relación Si/ Al medida por adsorción atómica o microscopia electrónica (Tabla 5) no cambia con las desactivaciones hidrotérmicas.

Tabla 5. Caracterización por microscopia electrónica de las zeolitas desactivadas hidrotérmicamente.

CARACTERIZACIÓN	TH5002	TH5005	TH6002	TH6005	TH7002	TH7005
CONTENIDO DE OXIGENO %peso	42.6±0.6	43.0±0.7	42.2±0.2	41.6±0.5	40.6±0.9	40.7±0.8
CONTENIDO DE ALUMINIO %peso	11.9±0.2	11.9±0.2	11.9±0.2	12.2±0.2	12.2±0.1	12.2±0.3
CONTENIDO DE SILICIO %peso	45.6±0.6	45.1±0.7	45.9±0.2	46.2±0.3	47.2±0.8	47.1±0.7
Si/Al	3.8	3.8	3.8	3.8	3.9	3.9

En la figura 8, se presentan las distribuciones de tamaño de poro de las zeolitas TH5002 y TH7005, y se ve como a mayor tiempo y temperatura de tratamiento hidrotérmico, el volumen de los poros con diámetro de 13 nm aumenta significativamente, mientras que los poros de 8 nm disminuyen su volumen. El tratamiento hidrotérmico no afecta los poros de 5nm, en conclusión de esta sección, el tratamiento hidrotérmico disminuye el área superficial del sólido, disminuye el tamaño de unidad de celda y se incrementa el volumen de los poros mesoporosos de entre 10 y 30 nm.

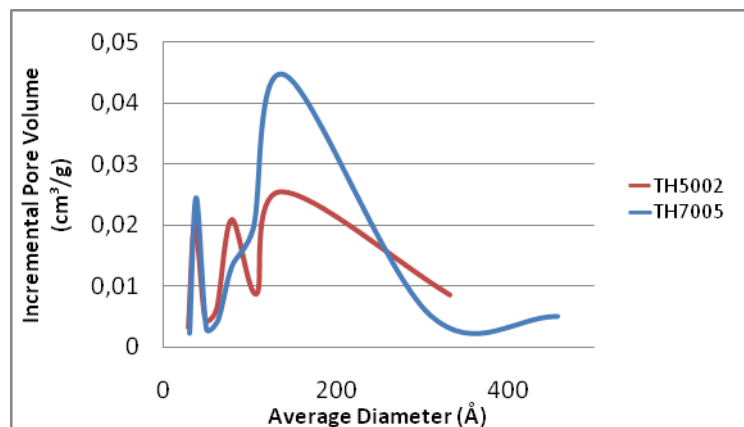


Figura 8. Distribución de tamaño de poro de las zeolitas desactivadas hidrotérmicamente.

3.3 EXTRACCIÓN DEL ALUMINIO EXTRA-RETICULAR

Los materiales tratados hidrotérmicamente fueron sometidos a lavado con ácido clorhídrico 0.25 N.

Tabla 6. Caracterización de sólidos tratados con ácido clorhídrico 0.25 N.

CARACTERIZACION	LA5002	LA5005	LA6002	LA6005	LA7002	LA7005
AREA SUPERFICIAL ESPECIFICA (m ² /g)	748	750	726	732	683	701
AREA SUPERFICIAL MESOPOROSA (m ² /g)	64	91	75	87	79	72
DIAMETRO PROMEDIO DE POROS (pm)	8000	7500	7900	7600	8100	7900
VOLUMEN TOTAL DE POROS (cm ³ /g)	0.396	0.438	0.419	0.432	0.409	0.404
TAMANO DE UNIDAD DE CELDA (pm)	2438	2437	2436	2435	2434	2432
CONTENIDO DE ALUMINIO (%peso)	7.1	7.3	7.3	6.8	7.5	7.1
CONTENIDO DE SILICIO (%peso)	26.2	28.6	30.2	29.3	31.1	28.7
Si/Al	3.7	3.9	4.2	4.3	4.2	4.1
NUMERO DE SITIOS ACIDOS	9920	8411	7246	6301	5743	4234

Independientemente de las condiciones de desactivación hidrotérmica, los sólidos obtenidos después del tratamiento con ácido clorhídrico 0.25 N tienen un área superficial específica mayor y un volumen total de poros mayor que el material de origen. Estos resultados muestran que el lavado ácido retira material depositado en los poros durante la desactivación hidrotérmica, que limita la adsorción del nitrógeno.

Este lavado elimina también parte del aluminio existente en la red, ya que el tamaño de unidad de celda calculado a partir de la DRX disminuye en comparación con el de los materiales tratados hidrotérmicamente, pero no lo suficiente como para que la estructura de la zeolita se destruya.

Resultados similares han sido reportados por Salman y Ruscher [16] y Scherzer [17], los reportes de análisis cuantitativo y de microscopía de barrido muestran que existe una disminución general del contenido del aluminio en la zeolita, lo que no se

puede asegurarse es que todo el aluminio extra red se haya retirado debido a que no se posee el medio para estimar este valor.

Según los datos reportados en la Tabla 7, se percibe una disminución significativa de silicio, siendo esta mayor a la remoción de aluminio, con respecto a la lograda después de la desaluminización (Tabla 5) por tratamiento hidrotérmico.

Tabla 7. Caracterización por microscopía electrónica de las zeolitas tratadas con ácido clorhídrico 0.25N.

CARACTERIZACION	LA5002	LA5005	LA6002	LA6005	LA7002	LA7005
CONTENIDO DE OXIGENO %peso	52.02 ± 0.4	51 ± 1	52.02 ± 0.4	53.05 ± 0.5	51 ± 1	52 ± 0.5
CONTENIDO DE SILICIO %peso	39 ± 0.4	39 ± 1	39 ± 1	30.3 ± 0.5	40 ± 1	39 ± 0.4
CONTENIDO DE ALUMINIO %peso	9.1 ± 0.2	9 ± 0.5	9 ± 0.2	8.1 ± 0.1	9 ± 0.1	8.7 ± 0.1
Si/AL	4.3	4.3	4.3	3.7	4.4	4.5

Existe un incremento en el volumen de poro cuando los sólidos tratados hidrotérmicamente son lavados con ácido clorhídrico, como se observa en la figura 9, donde se percibe un incremento de volumen de poro de 0.02 cm³/g de la zeolita LA7002 con respecto a su zeolita de origen la TH7002, este incremento se hace más notorio alrededor de los 100 Å de diámetro, como en todas las zeolitas.

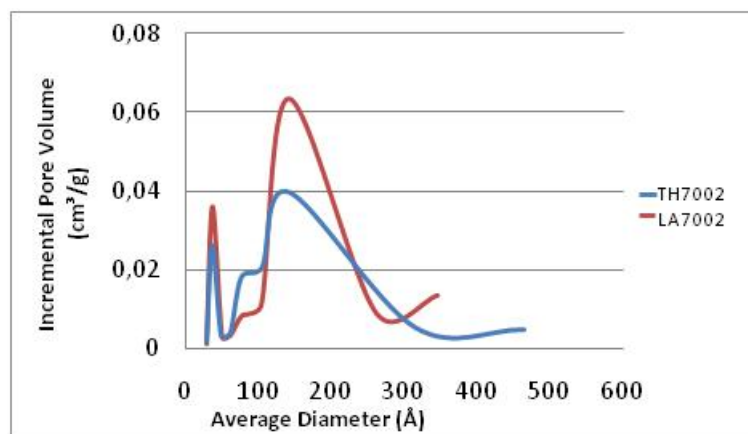
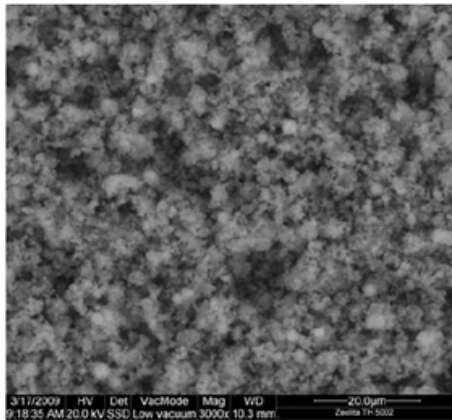
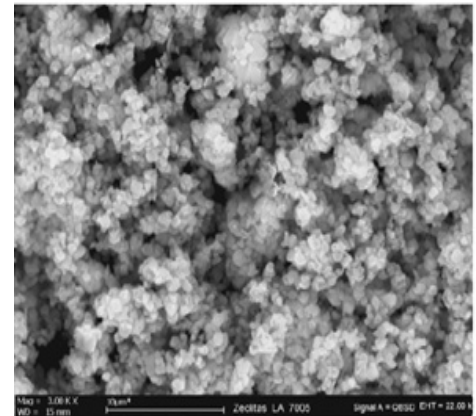


Figura 9. Distribución de tamaño de poro de las zeolitas tratadas con ácido clorhídrico 0.25N.

Las micrográficas (figura 10) tomadas a los sólidos preparados muestran que a mayores condiciones de desactivación hidrotérmica, los cristales del material se vean más definidos, pero aun más si se trata acido, podríamos decir que el tratamiento con acido retira de manera eficaz los residuos depositados sobre la superficie de la zeolita dejados con el tratamiento hidrotérmico.



a.



b.

Figura 10. Micrográficas de zeolitas a) TH5002, b) LA7005.

3.4 PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

La Figura 11 muestra la conversión del n-heptano obtenido para las temperaturas y los dos tiempos de tratamiento hidrotérmico. En esta gráfica también se comparan los sólidos con y sin lavado acido.

La conversión total del n-heptano disminuye cuando aumenta la temperatura del tratamiento hidrotérmico, para los tiempos de desactivación utilizados e independiente de si el material tuvo lavado acido o no.

Vale la pena anotar que los sólidos desactivados a 500°C tienen una mayor actividad que la zeolita original.

Las zeolitas lavadas con ácido clorhídrico 0.25 N tienen una mayor actividad lo cual ratifica que el material residual de la descomposición de la zeolita obstruye la difusión al interior de los poros de esta.

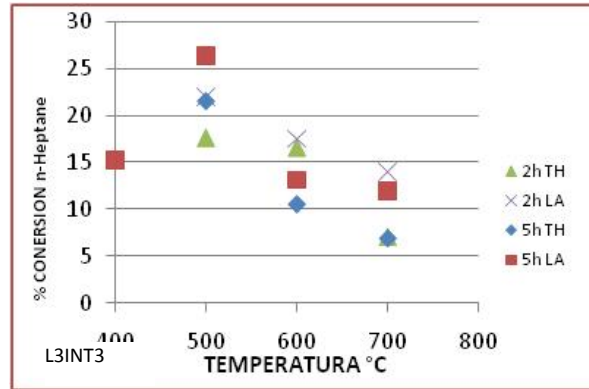


Figura 11. Relación de % conversión vs condiciones de tratamiento hidrotérmico y lavado ácido.

Para comprender mejor si la mayor actividad de los materiales lavados se debe a la accesibilidad de la zeolita o a su acidez se elaboró la gráfica de la conversión en función del área total de zeolita (figura 12). De esta gráfica se concluye que si bien cuantitativamente la conversión aumenta con el área de la zeolita, la conversión no es muy buena y deben existir otros factores que controlan la actividad.

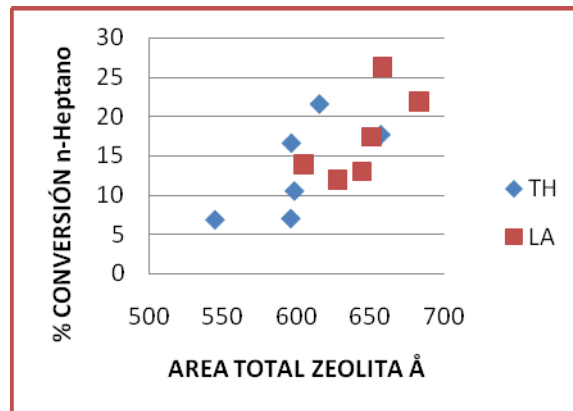


Figura 12. Conversión del n-heptano en función del área total de zeolita.

Para determinar si la reacción está controlada por el número de sitios ácidos se elaboró la gráfica de la conversión en función del # de sitios ácidos de los materiales (figura 13).

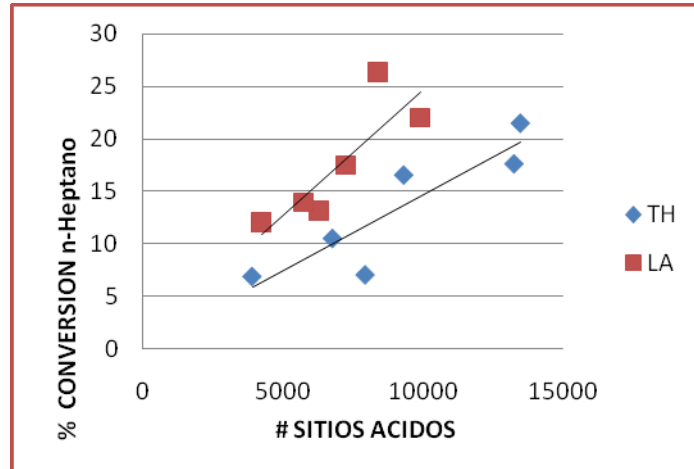


Figura 13. % conversión en función de # de sitios ácidos.

Para simplificar se asumió que el # de sitios ácidos del material es proporcional al producto del número de aluminios de la red calculado a partir de difracción de rayos x y el área de la zeolita.

Se observa que para cada tipo de material existe una relación prácticamente lineal entre la actividad y el número de sitios. Sin embargo los materiales lavados con ácido tienen una actividad mayor que los tratados hidrotérmicamente. Esto implicaría que existe una diferencia en la naturaleza de los sitios ácidos de los materiales o que una fracción de la zeolita no es accesible al n-heptano o existen limitaciones difusionales del n-heptano para estos materiales, durante la reacción en los materiales tratados hidrotérmicamente.

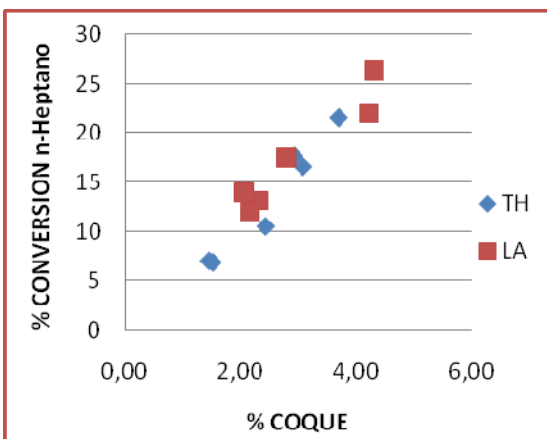


Figura 14. Conversión del n-heptano en función de % coque.

El porcentaje de coque y la conversión del n-heptano están relacionados linealmente como se aprecia en la figura 14 independientemente del tipo de sólido, lo que indica que un catalizador con una buena actividad catalítica producirá más coque que otro con baja actividad. Este resultado sugiere que la desaluminización y el lavado ácido no afectan el mecanismo de reacción y que por lo tanto la naturaleza de los sitios en la ruptura del n-heptano no cambia.

Por medio de una relación de olefinas /parafinas que fueron reportados en la prueba de actividad catalítica, se quiso determinar la rata con la que se transfiere hidrógeno en la reacción y observar el comportamiento de este a la conversión.

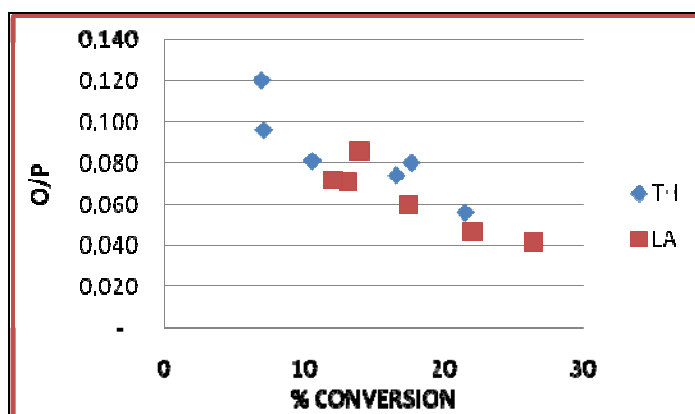


Figura 15. Relación de transferencia de hidrógeno con % conversión.

Existe una relación prácticamente lineal decreciente entre la conversión y la relación de transferencia de hidrógeno (figura 15). El hecho de que la relación de transferencia de hidrógeno sea prácticamente la misma para los dos tipos de materiales en función de la conversión sugiere de nuevo que la naturaleza de los sitios ácidos no cambia con la extracción del aluminio extra-red.

Esto implica entonces que las diferencias de actividad entre los sitios lavados con ácido con respecto a los tratados hidrotérmicamente a la falta de accesibilidad del n-heptano a sitios ácidos de la zeolita o a restricciones difusionales del n-heptano.

En este sentido vale la pena recordar que los materiales tratados hidrotérmicamente tienen una menor porosidad en el rango de los poros de diámetro entre 10 y 30 nm comparados con los lavados con ácido.

En resumen estos resultados de actividad sugieren que existen limitaciones de accesibilidad o difusionales del n-heptano por los materiales tratados hidrotérmicamente. De hecho Yan y Ma [26] encontraron resultados similares a los obtenidos en este trabajo.

CONCLUSIONES

- Se encontró que en el tratamiento hidrotérmico de zeolita Y, a mayor temperatura y tiempo del tratamiento disminuyen tanto el tamaño de unidad de celda como el área de microporosa del material. A su vez, el aumento de la severidad del tratamiento hidrotérmico incrementan la mesoporosidad de material. Sin embargo, el tratamiento hidrotérmico genera aluminio extra-red que bloque parcialmente la accesibilidad a los sitios activos.
- El lavado ácido a una concentración de 0.25 N es un tratamiento efectivo para retirar aluminio extra red de los sólidos que han sido tratados de manera hidrotérmica. Este lavado, además, extrae aluminio de la red y disminuye ligeramente el tamaño de unidad de celda
- La diferencia de actividad entre los sólidos lavados con ácido y los tratados hidrotermicamente se debe a la limitada accesibilidad del n-heptano en los materiales, es decir que la actividad está relacionada directamente con la porosidad de los materiales y no con la naturaleza de los sitios ácidos, ya que esta no cambia con la extracción del aluminio extra-red.

RECOMENDACIONES

Realizar una investigación donde las condiciones de tratamiento hidrotérmico sean más severas, para conocer en el punto crítico en el cual la zeolita deja de perder aluminio y se vuelve amorfa.

Conocer el comportamiento de las propiedades estructurales y actividad catalítica de la zeolita tipo Y al someterla a otros tipos de desaluminización o para el caso del lavado ácido, usar otro tipo de ácido para evaluar y comparar su comportamiento.

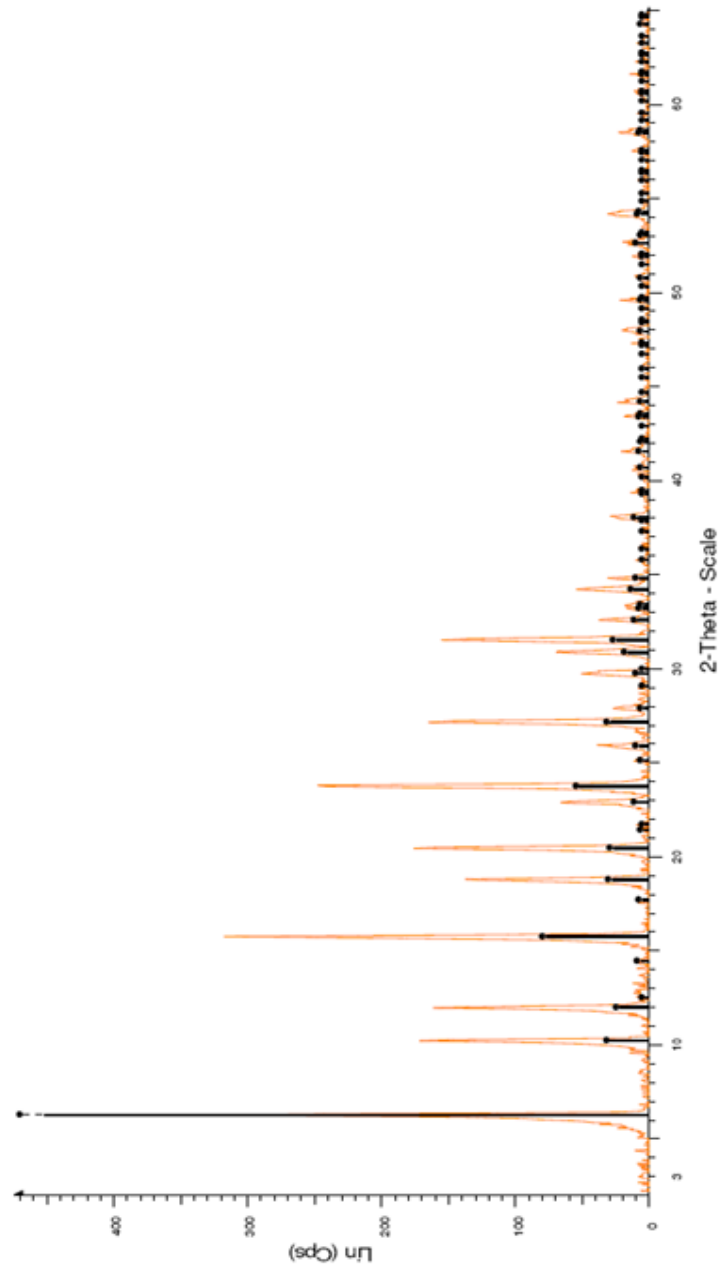
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. **ADDISON, S.** Appl. Catal. 45. 1988. P307.
2. **BRECK, D., W.**, Zeolites Molecular Sieves, Jhon Wiley and Sons, Inc., USA, Primera edición, 1974, 502-507.
3. **BRIEND-FAURE, M., CORNU., O., DELAFOSSE., D., MONQUE, R., and PLETRE, M. J.**, Appl. Catal. 38,71.
4. **BROEKHOVEN. Van**, "Zeolites, Facts, Figure, Future" Elsevier, Amsterdam. 1989, p.1291.
5. **CORMA. A.** "Zeolites, Facts, Figure, Future", Studies in Surface Science and Catalyst. Elsevier, Amsterdam. Vol 49. 1989, p 49.
6. **DUFRESNE Pierre, MALMAISON Rueil**, Hydrocracking Catalyst for The Production of Middle Distillates, United States Patent 4738941.
7. **HERNANDEZ, J. C.** Craqueo catalítico de n-Heptano sobre Zeolitas-Y Modificadas, Universidad de los Andes. Venezuela.1995.
8. **HERMANN K. BEYER**, Dealumination Techniques for Zeolites, Hungarian Academy of Sciences, Springer Berlin / Heidelberg; Volume 3/2002, 203-255.
9. **HIGALGO, C.V. and ITOH, H.**, Journal of Catal., 85, 1984 362-269.
10. **KUBELKOVA, L.BERAN, S.** Zeolites 9. 1988, p71.
11. **LOPEZ, R. DE RIVAS,B.** Characterisation of the textual properties of chemically dealuminated Y zeolites. Elsevier, Studies in Surface Science and Catalysis, 2002, 144. p 717.
12. **MAVODRINOVA, V. PENCHEV, V.** Zeolites 9, 1989. 203.
13. **OLGUIN M.**, Zeolitas Características y Propiedades, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, México, p 3.

14. **RABIN, M., K.**, Journal of Catal., 4, 1965, 310.
15. **RAY GJ, MEYERS BL, MARSHALL CL**, Zeolites 7:307 (1987)
16. **SALMAN, N. RÜSCHER, C.H.**, Effect of temperature and time in the hydrothermal treatment of HY Zeolite, ELSEVIER; Microporous and Mesoporous Materials 90 (2006) 339-346.
17. **SCHERZER, Julius**. Acid Dealuminated Y-Zeolite and Cracking process Employing the same. United States Patent 4477336
18. **SCHERZER**, Journal of Catal. Rev. 1989, 215.
19. **SMITH. J.** Adv. Chem. Ser., 101 1971,171.
20. **SUBHASH BHATIA** Zeolite Catalysis: Principles and Applications, India, 1990. p 7.
21. **SZOSTAK R.** Molecular Sieves Principles Of Synthesis And Identification, New York. 1989. p 3.
22. **VASSILAKIS, James. BEST, Donald**, Novel Zeolite Compositions Derived from Zeolite Y, United States Patent 5013699.
23. **WANG Q. L, GIANNETTO G.**, Dealumination of Zeolites, II Kinetic Study of Dealumination by Hydrothermal Treatment of a NH_4NaY Zeolite, Journal of Catalysis 130, 450-470 (1991)
24. **WANG Q. L, GIANNETTO G.**, Dealumination of Zeolites, III Effect of Extra-Framework Aluminum Species on the Activity, Selectivity, and Stability of Y Zeolites in n-Heptane. J. of Catal. 130, 471-482 (1991)
25. **WOLF F, John H**, Chem Tchn 58:946, (1973)
26. **YAN, Zhimin. MA, Ding. ZHUANG, Jianqin. LIU, Xianchun**. On the Acid-Dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation, ELSEVIER; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 194 (2003) 153-167.

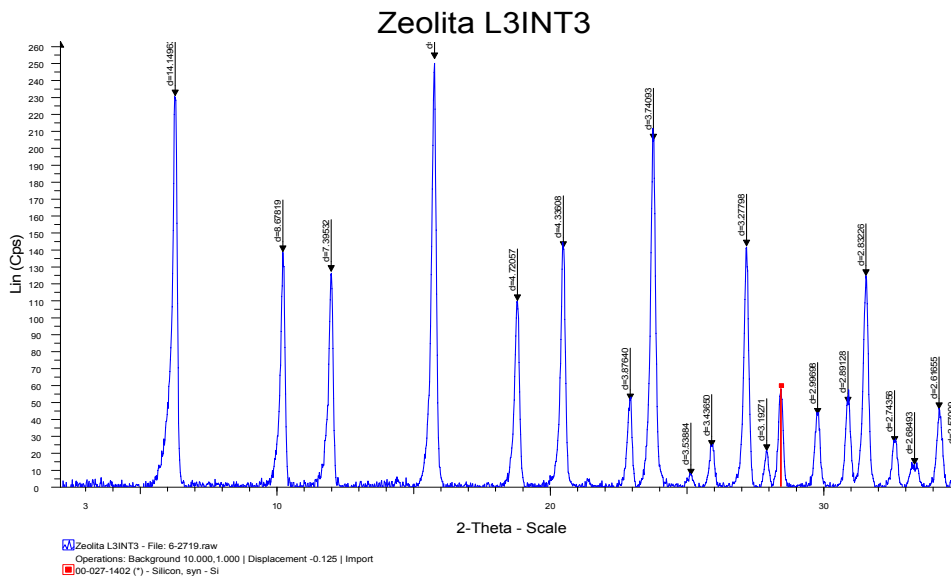
ANEXO A: RESULTADOS CARACTERIZACION ZEOLITA L3INT3

A.1. Difractograma Zeolita L3INT3

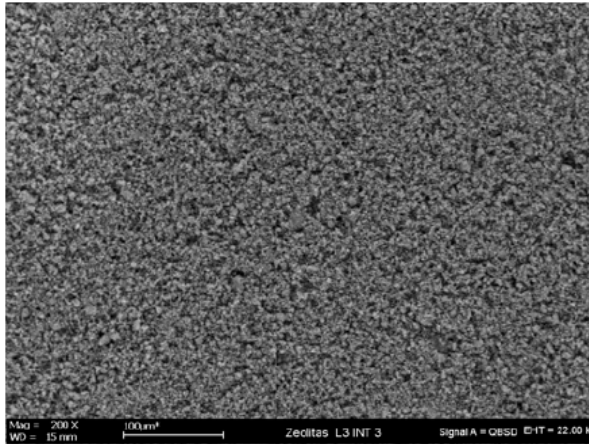


A.2. DRX L3INT3

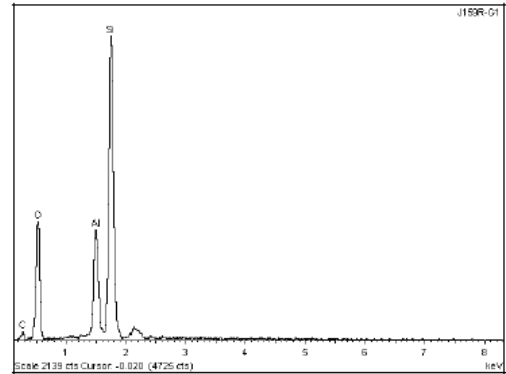
Angle	d value	Intensity	Intensity %
2-Theta °	Angstrom	Cps	%
6.241	14.14963	231.0	91.3
10.185	8.67819	139.0	54.9
11.958	7.39532	127.0	50.3
15.745	5.62401	253.0	100.0
18.783	4.72057	110.0	43.4
20.466	4.33608	141.0	55.8
22.924	3.87640	51.2	20.2
23.766	3.74093	205.0	81.0
25.144	3.53884	6.8	2.7
25.906	3.4365	23.7	9.4
27.182	3.27798	142.0	56.2
27.923	3.19271	21.2	8.4
29.787	2.99698	42.7	16.9
30.903	2.89128	49.3	19.5
31.564	2.83226	125.0	49.3
32.612	2.74356	26.1	10.3
33.345	2.68493	13.0	5.1
34.243	2.61655	46.0	18.2
34.881	2.57009	19.3	7.6



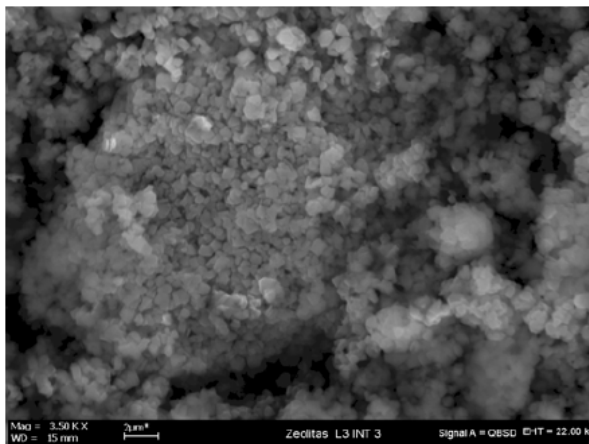
A.3. Caracterización microscópica Zeolita L3 INT3



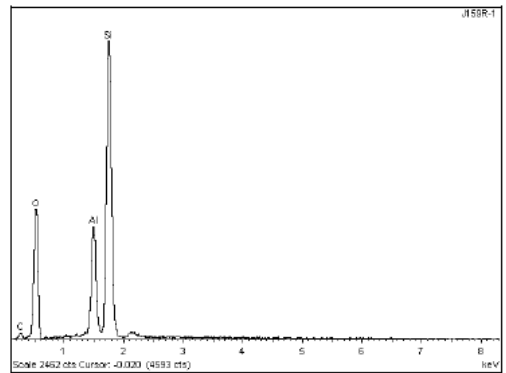
Aspecto General



Composición General



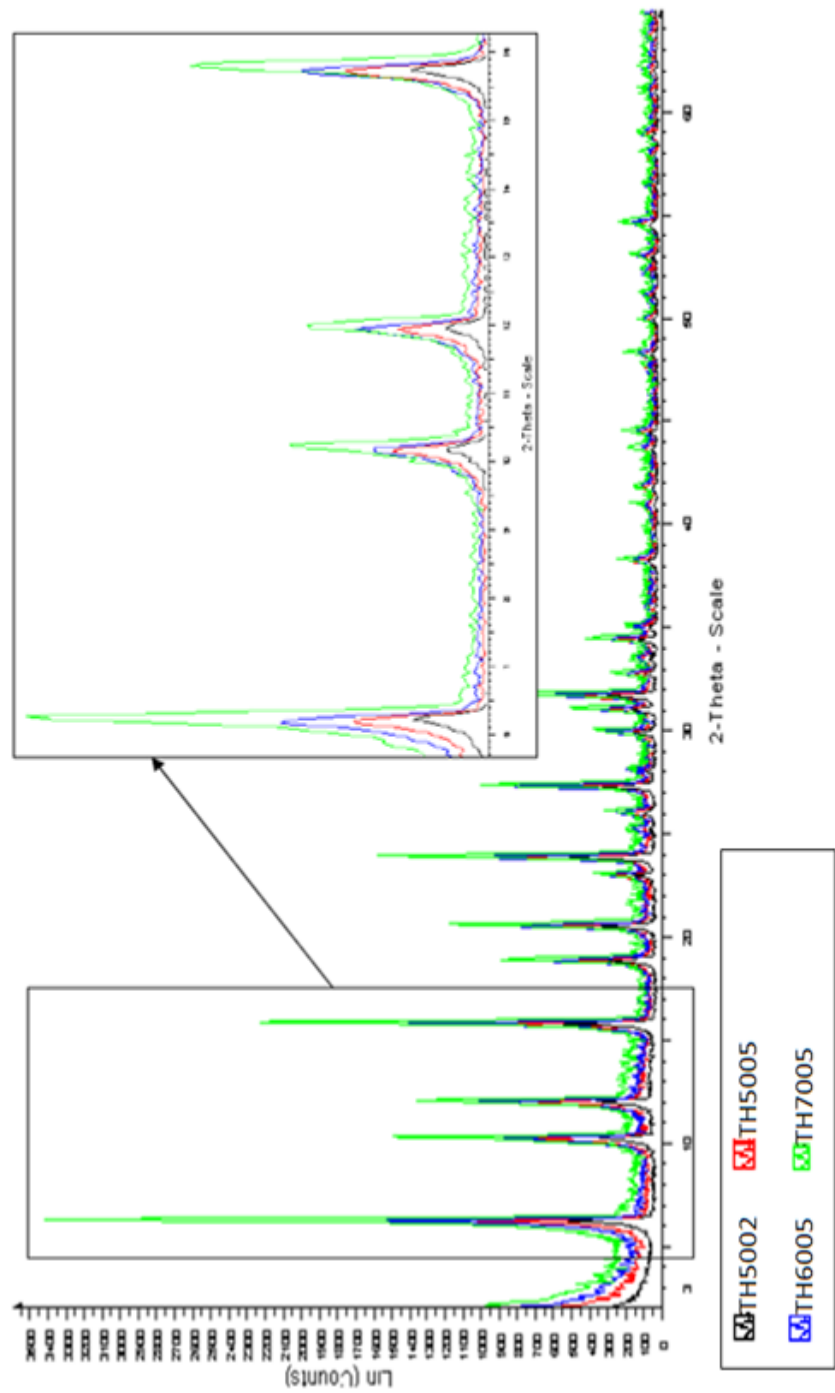
Detalle de las partículas



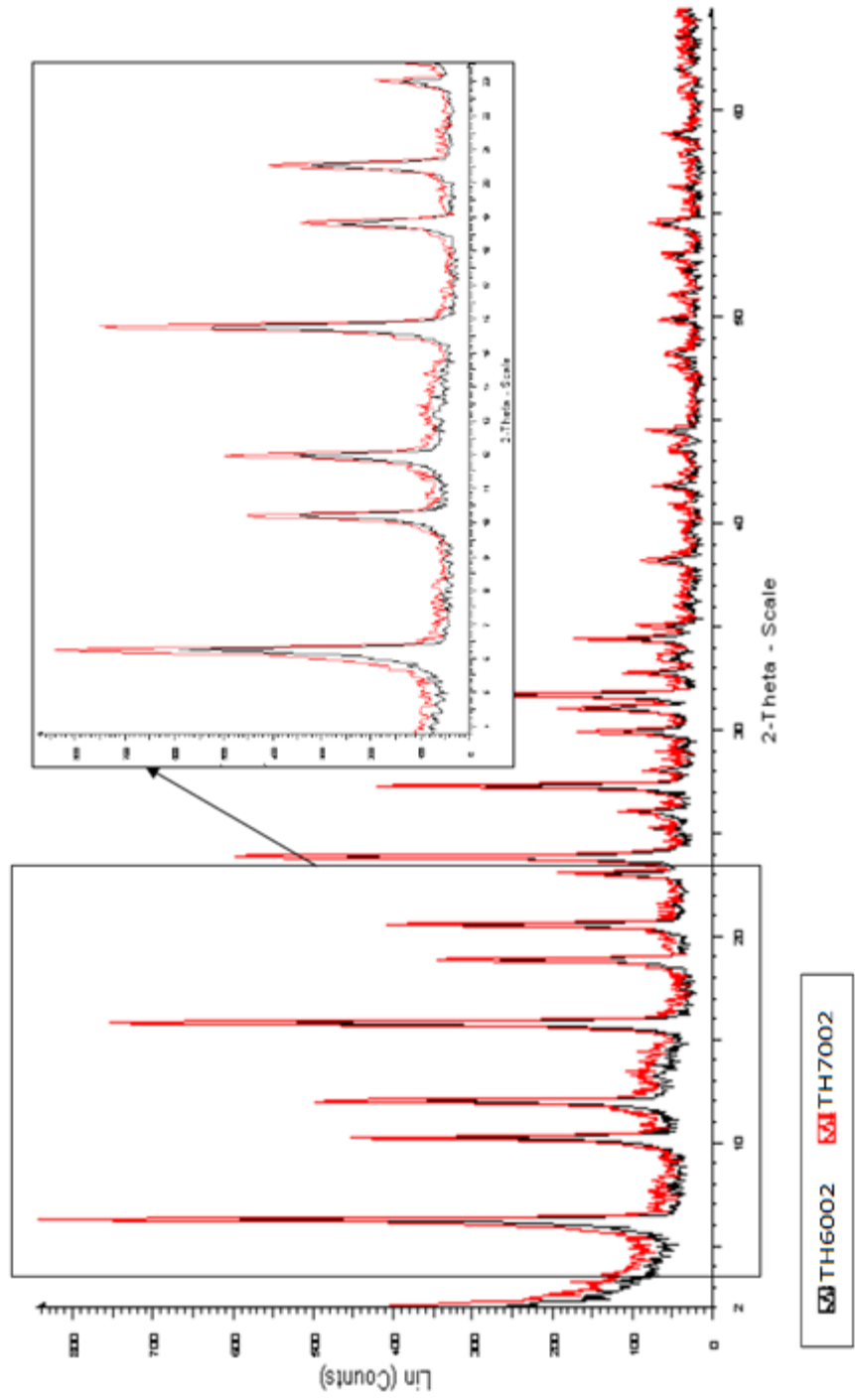
Composición General.

ANEXO B: RESULTADOS CARACTERIZACION ZEOLITAS TRATADAS HIDROTERMICAMENTE

B.1. Difractogramas Zeolitas TH5002, TH5005, TH6005, TH7005.



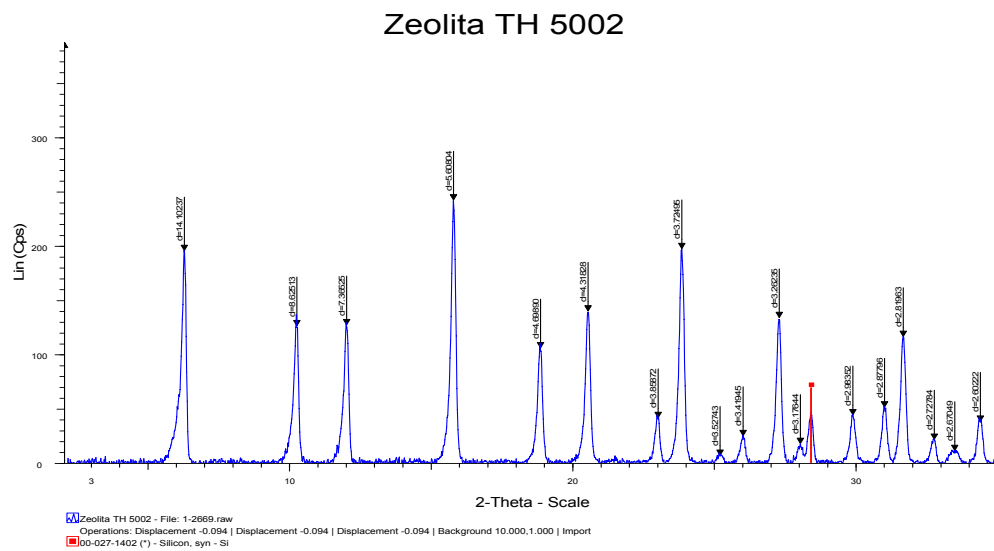
- Diffractograma zeolitas TH6002, TH7002



B.2. DRX Zeolitas Tratadas Hidrotérmicamente

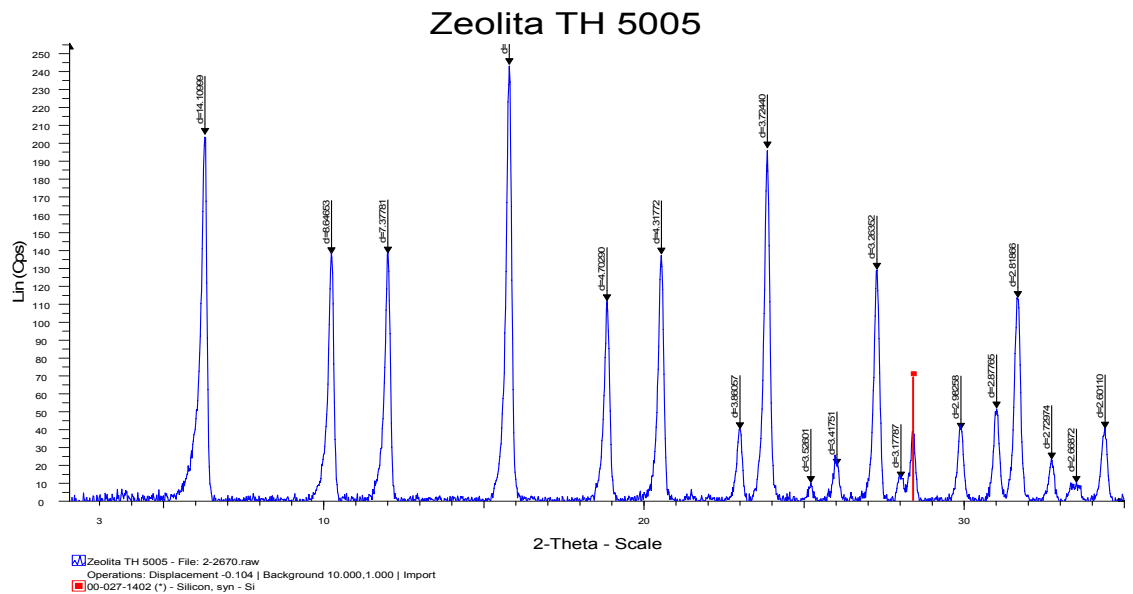
- Zeolita TH5002

Angle	d value	Intensity	Intensity
2-Theta °	Angstrom	Cps	%
6.262	14.10237	196.0	80.8
10.248	8.62513	127.0	52.1
12.007	7.36525	127.0	52.4
15.790	5.60804	243.0	100.0
18.870	4.69890	106.0	43.7
20.551	4.31828	140.0	57.7
23.030	3.85872	41.6	17.1
23.869	3.72495	198.0	81.5
25.227	3.52743	6.7	2.7
26.038	3.41945	24.9	10.2
27.315	3.26235	134.0	55.2
28.069	3.17644	17.6	7.2
29.925	2.98352	44.2	18.2
31.05	2.87796	51.4	21.2
31.709	2.81963	117	48
32.805	2.72784	21.5	8.9
33.53	2.67049	11.1	4.6
34.437	2.60222	38.2	15.7



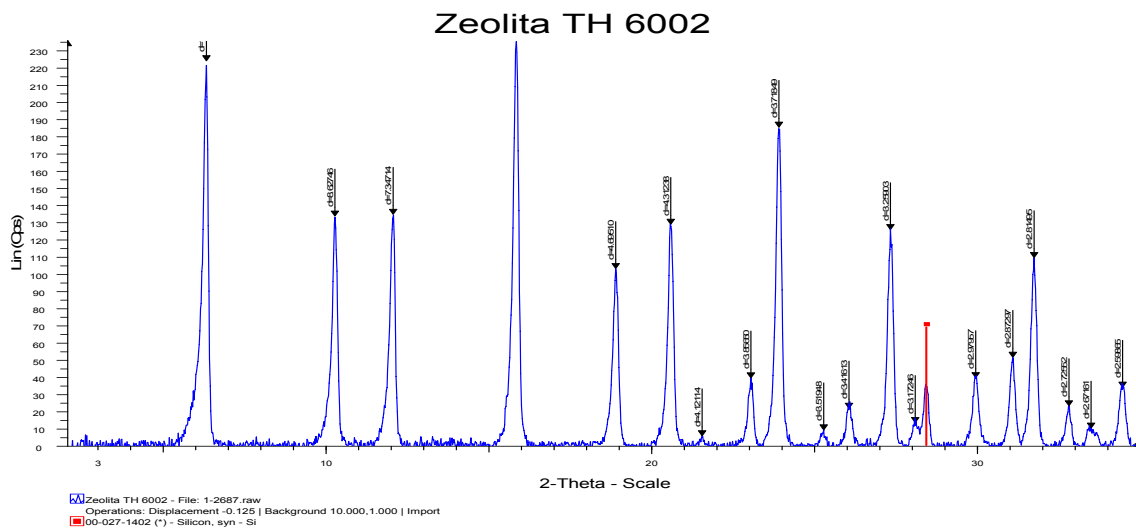
- DRX Zeolita TH5005

Angle	d value	Intensity	Intensity %
2-Theta °	Angstrom	Cps	%
6.259	14.10999	205.0	84.0
10.222	8.64653	138.0	56.6
11.986	7.37781	139.0	56.7
15.793	5.60687	244.0	100.0
18.854	4.70290	112.0	45.8
20.554	4.31772	138.0	56.5
23.019	3.86057	40.2	16.5
23.873	3.7244	198.0	80.8
25.237	3.52601	10.0	4.1
26.053	3.41751	19.7	8.1
27.305	3.26352	130.0	53.0
28.056	3.17787	12.6	5.1
29.934	2.98258	39.8	16.3
31.053	2.87765	51.8	21.2
31.72	2.81866	114	46.6
32.782	2.72974	23.1	9.5
33.553	2.66872	10.1	4.1
34.452	2.6011	40.5	16.6



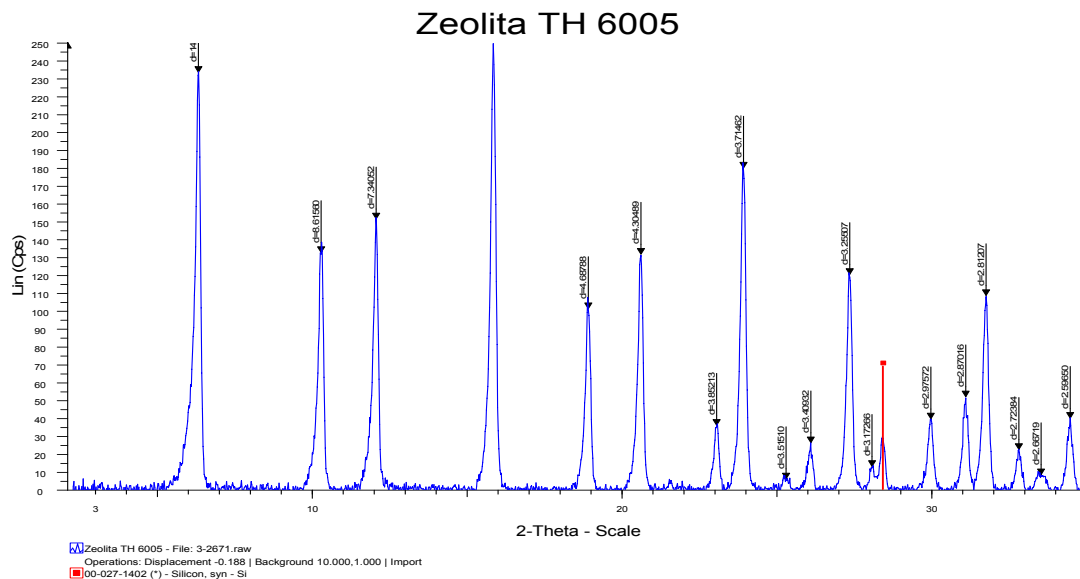
- DRX Zeolita TH6002

Angle	d value	Intensity	Intensity %
2-Theta °	Angstrom	Cps	%
6.285	14.05104	225.0	94.7
10.245	8.62746	134.0	56.5
12.036	7.34714	135.0	56.9
15.825	5.59562	237.0	100.0
18.886	4.69510	103.0	43.6
20.579	4.31238	129.0	54.5
21.546	4.12114	5.5	2.3
23.044	3.85650	39.4	16.6
23.911	3.71849	186.0	78.4
25.285	3.51948	9.0	3.8
26.063	3.41613	21.7	9.1
27.343	3.25903	126.0	53.2
28.105	3.17246	13.3	5.6
29.965	2.97957	39.5	16.7
31.105	2.87297	51.5	21.7
31.763	2.81495	110.0	46.3
32.834	2.72552	23.1	9.7
33.516	2.67161	10.1	4.3
34.486	2.59865	34	14.3



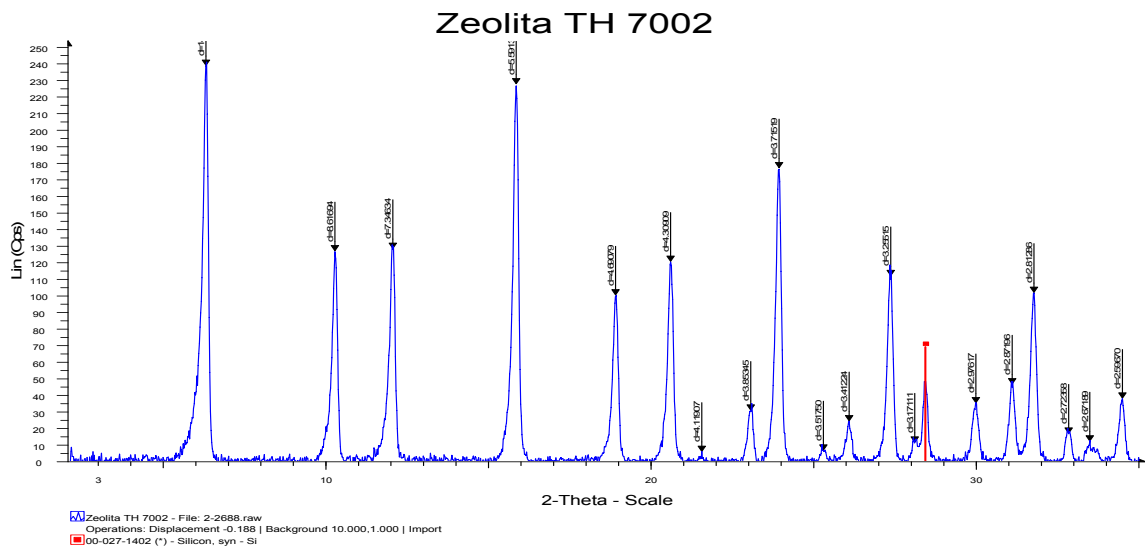
- DRX Zeolita TH6005

Angle	d value	Intensity	Intensity %
2-Theta °	Angstrom	Cps	%
6.289	14.04255	234.0	93.4
10.259	8.61560	133.0	53.0
12.047	7.34052	152.0	60.6
15.838	5.59112	251.0	100.0
18.915	4.68788	101.0	40.5
20.616	4.30489	132.0	52.7
23.07	3.85213	35.9	14.3
23.936	3.71462	181.0	72.0
25.317	3.5151	5.8	2.3
26.116	3.40932	26.1	10.4
27.377	3.25507	121.0	48.1
28.103	3.17266	12.8	5.1
30.005	2.97572	39.6	15.8
31.136	2.87016	51.9	20.7
31.796	2.81207	109	43.4
32.855	2.72384	22.4	8.9
33.573	2.66719	8.1	3.2
34.515	2.5965	39.8	15.9



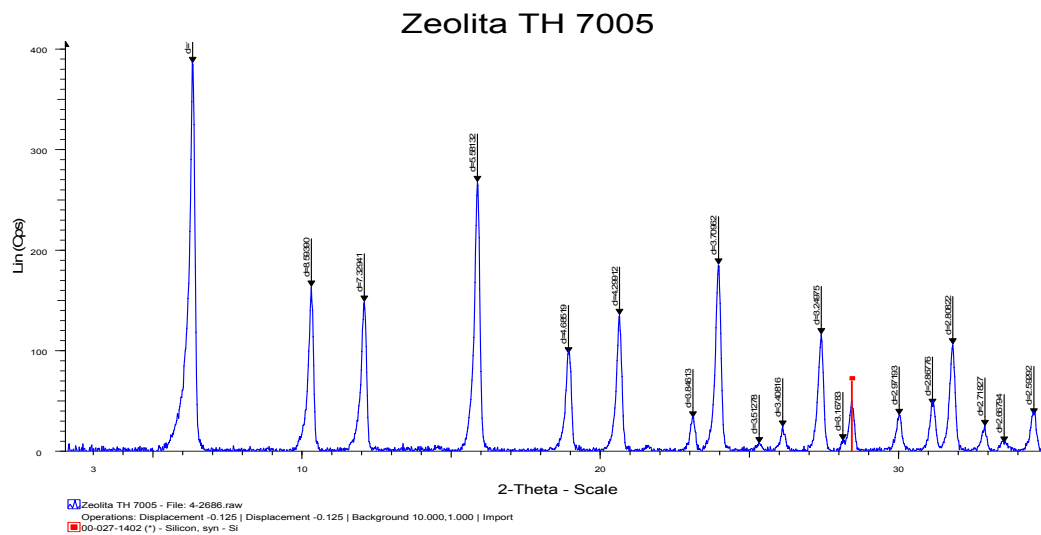
- DRX Zeolita TH7002

Angle	d value	Intensity	Intensity %
2-Theta °	Angstrom	Cps	%
6.280	14.06169	240.0	100.0
10.257	8.61694	127.0	53.1
12.038	7.34634	129.0	53.7
15.837	5.59137	228.0	95.3
18.903	4.69079	100.0	41.9
20.595	4.30909	121.0	50.4
21.556	4.11907	5.8	2.4
23.062	3.85345	30.7	12.8
23.933	3.71519	178.0	74.1
25.299	3.5175	6.5	2.7
26.093	3.41224	24.2	10.1
27.377	3.25515	112.0	46.8
28.117	3.17111	11.3	4.7
30	2.97617	35.2	14.7
31.116	2.87196	46.6	19.4
31.787	2.81286	102.0	42.6
32.858	2.72358	16.7	7
33.512	2.67189	12.1	5
34.513	2.5967	38	15.9



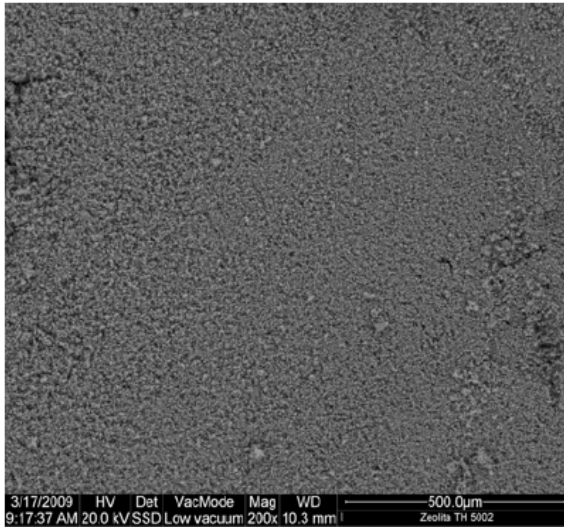
- DRX Zeolita TH7005

Angle	d value	Intensity	Intensity %
2-Theta °	Angstrom	Cps	%
6.295	14.02908	388	100
10.285	8.5939	164	42.3
12.066	7.32941	149	38.5
15.866	5.58132	269	69.3
18.926	4.68519	97.6	25.2
20.644	4.29912	136	35
23.107	3.84613	33.4	8.6
23.969	3.70962	186	48
25.334	3.51278	7.58	2
26.125	3.40816	24.2	6.2
27.423	3.24975	116	30
28.147	3.16783	10.5	2.7
30.044	2.97193	36	9.3
31.163	2.86776	46	11.9
31.841	2.80822	107	27.5
32.924	2.71827	25	6.4
33.563	2.66794	8.24	2.1
34.564	2.59292	36.3	9.4

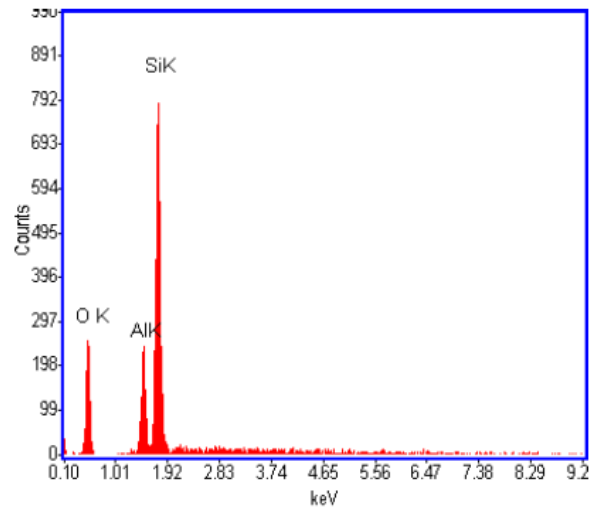


B.3. Determinación de Si y Al por microscopia electrónica de barrido.

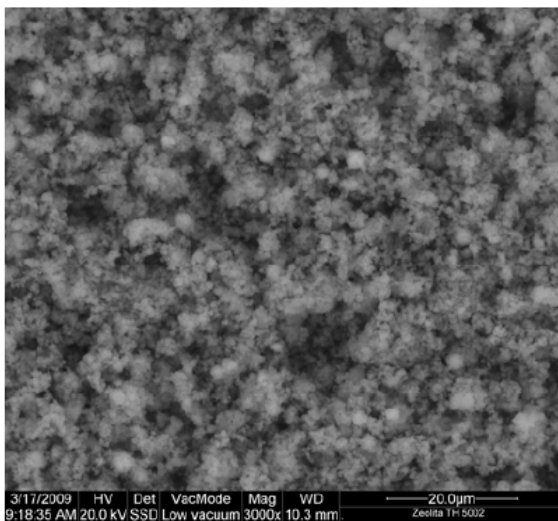
- Caracterización microscópica Zeolita TH5002



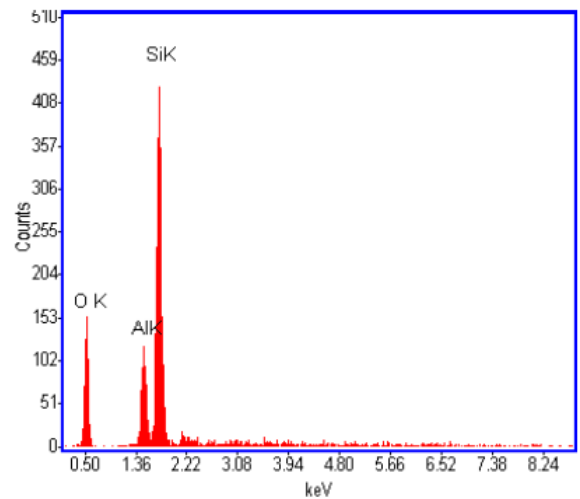
Aspecto General



Composición General

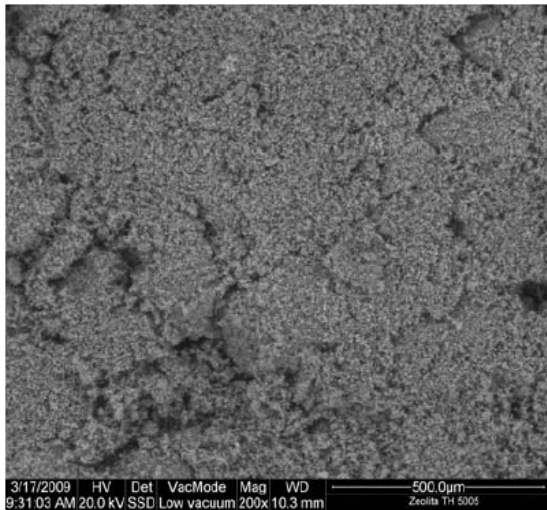


Detalle de la partícula

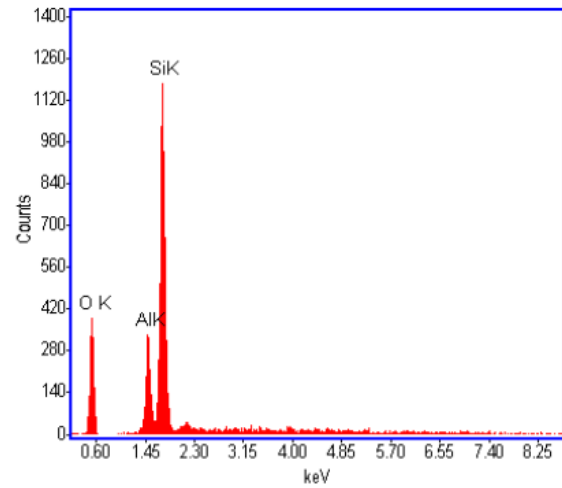


Composición General.

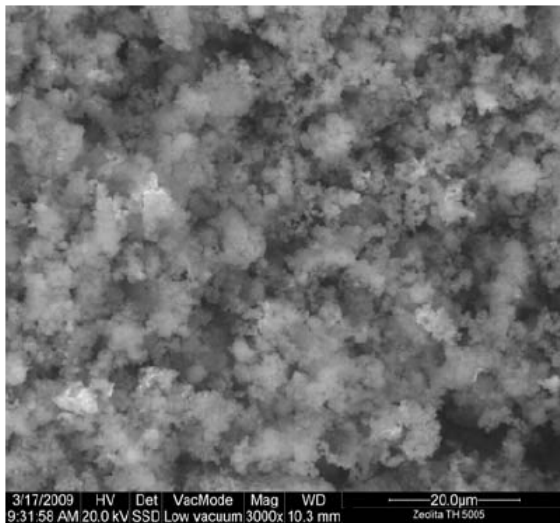
- Caracterización microscópica Zeolita TH5005



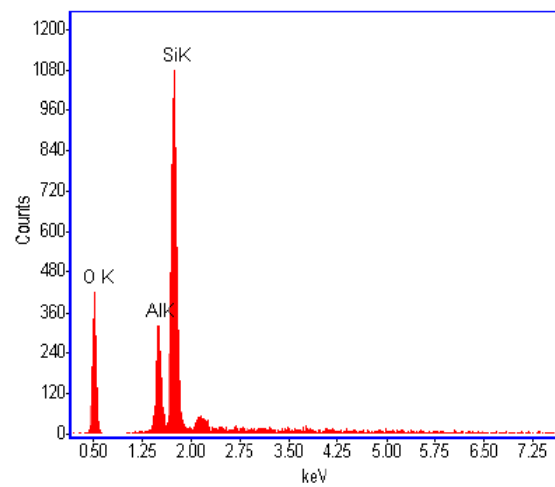
Aspecto General



Composición General

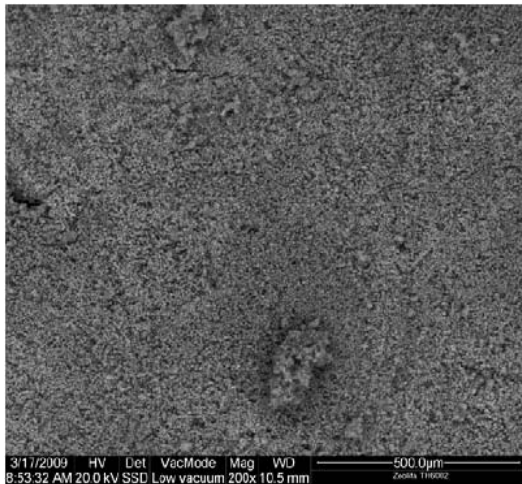


Detalle de las partículas

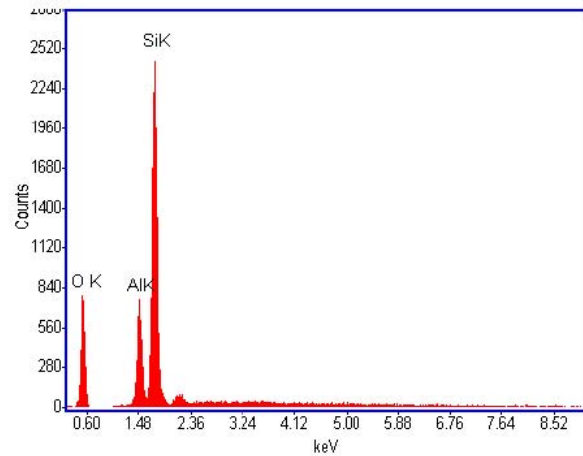


Composición General.

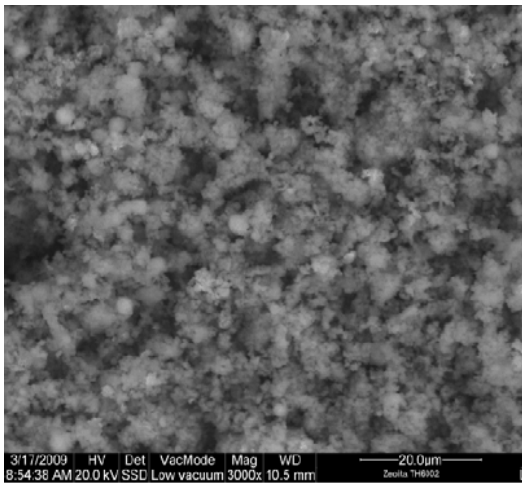
- Caracterización microscópica Zeolita TH6002



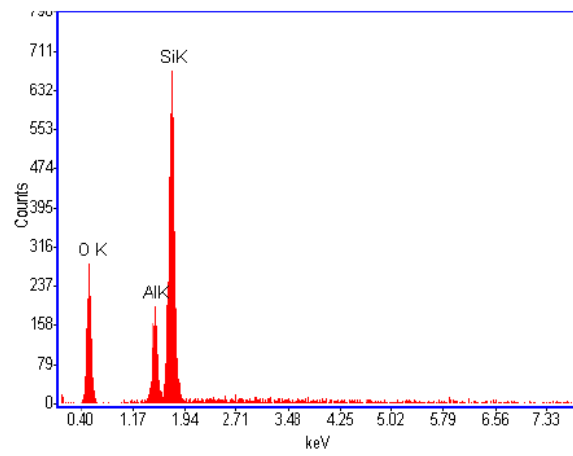
Aspecto General



Composición General

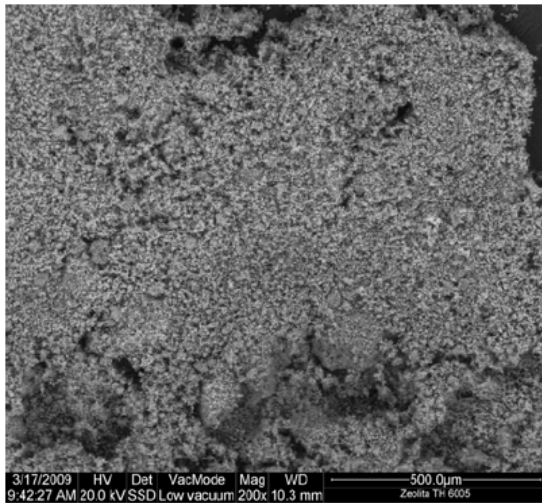


Detalle de las partículas

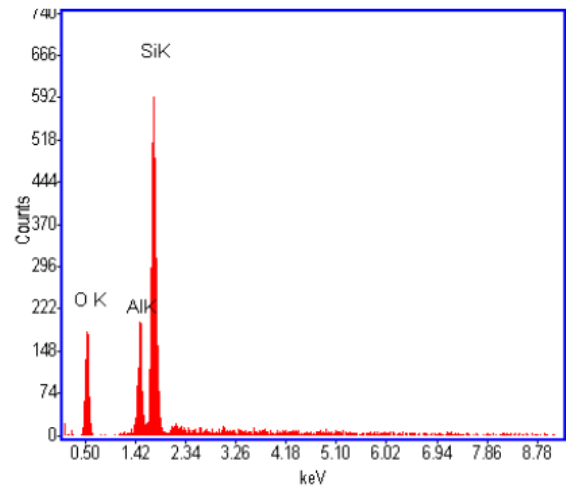


Composición General.

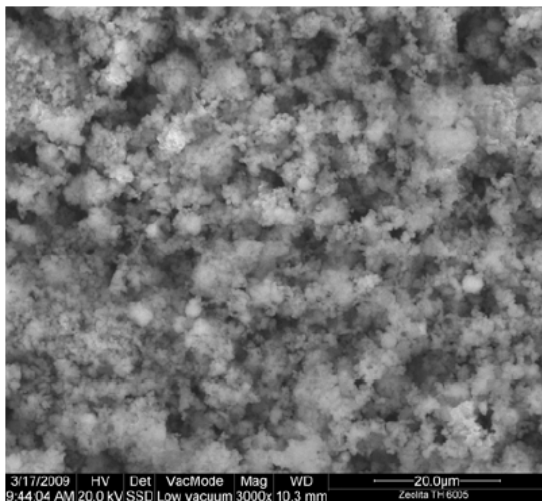
- Caracterización microscópica Zeolita TH6005



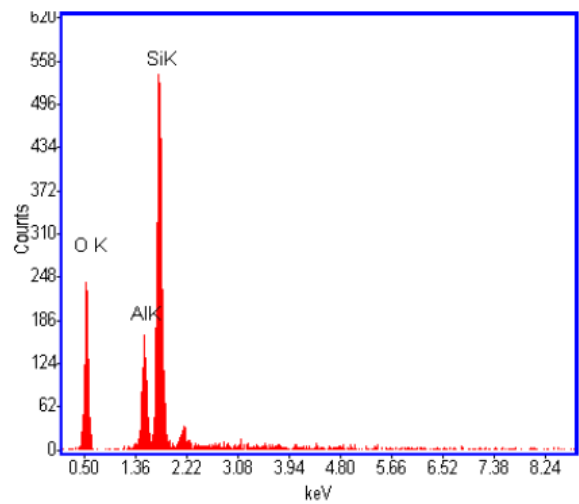
Aspecto General



Composición General

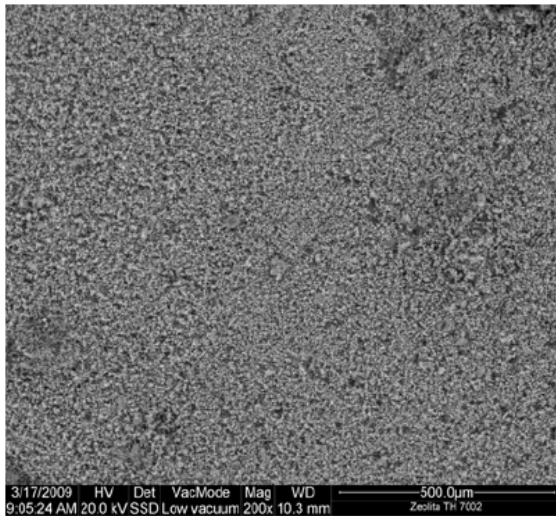


Detalle de las partículas

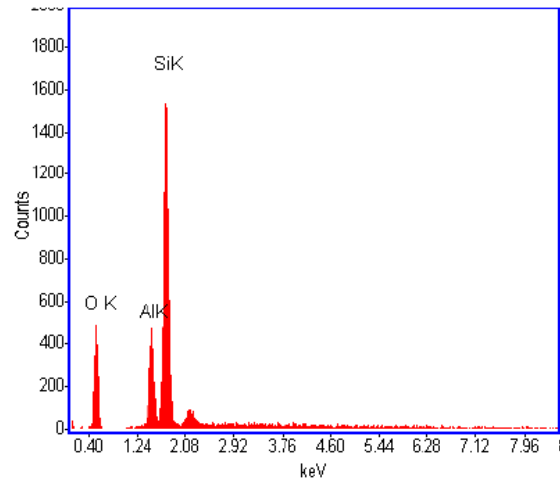


Composición General.

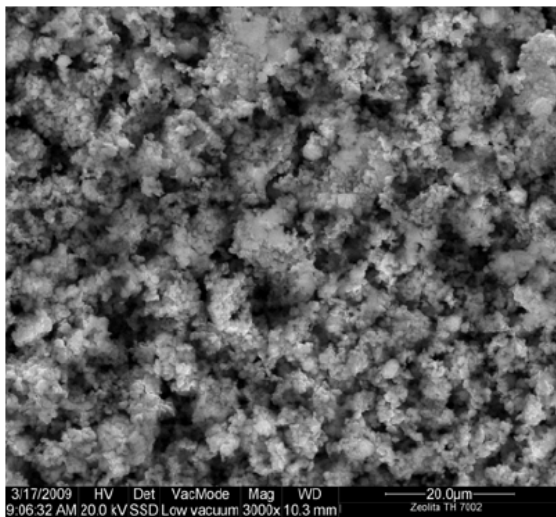
- Caracterización microscópica Zeolita TH7002.



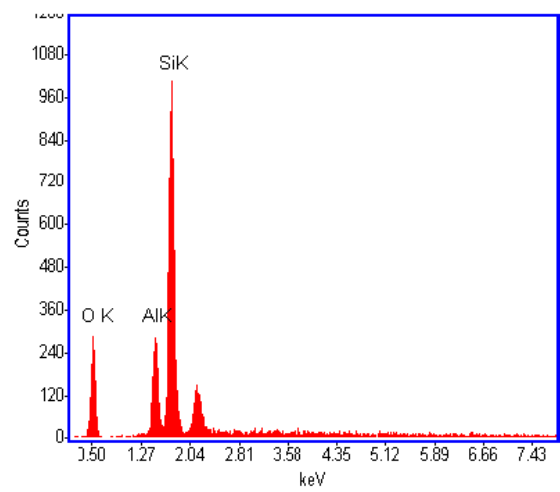
Aspecto General



Composición General

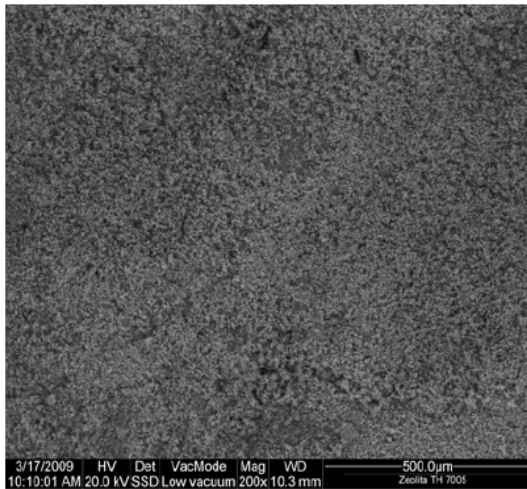


Detalle de las partículas

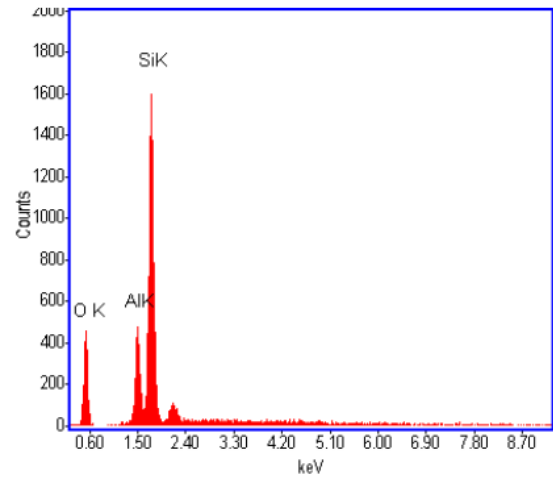


Composición General.

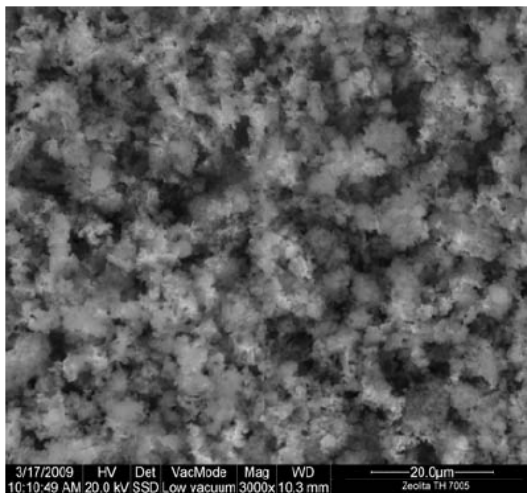
- Caracterización microscópica Zeolita TH7005.



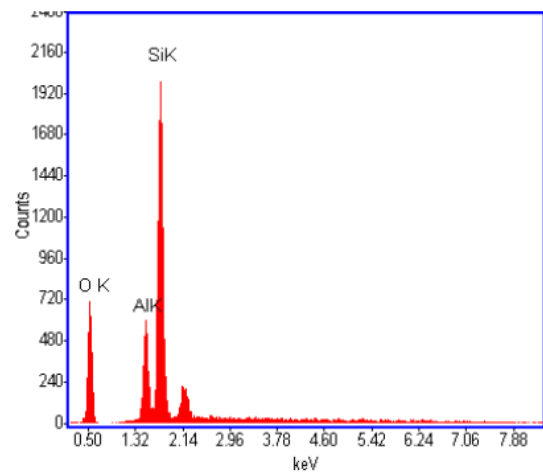
Aspecto General



Composición General



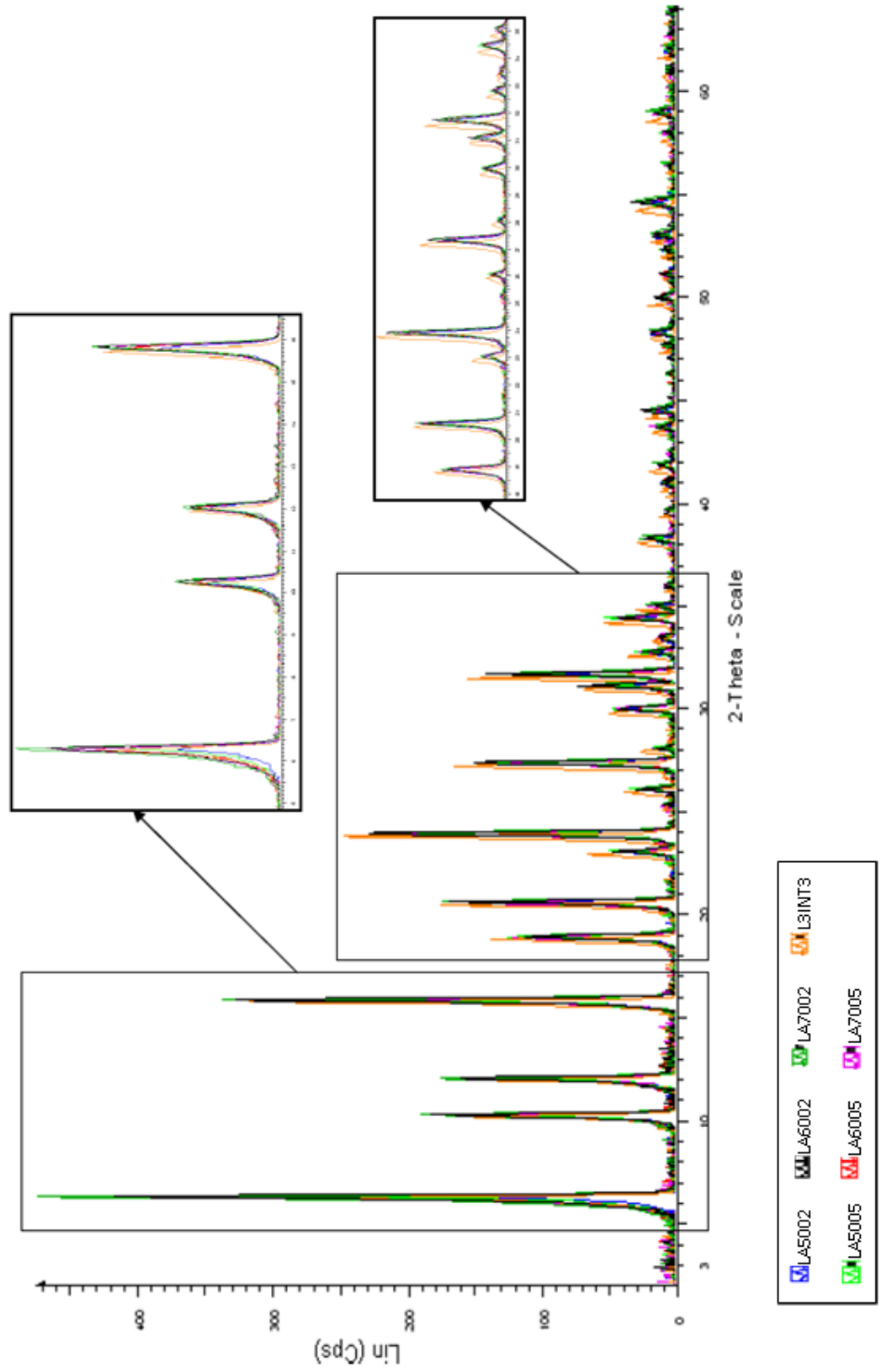
Detalle de las partículas



Composición General.

ANEXO C: RESULTADOS DE CARACTERIZACION LAVADOS ACIDOS.

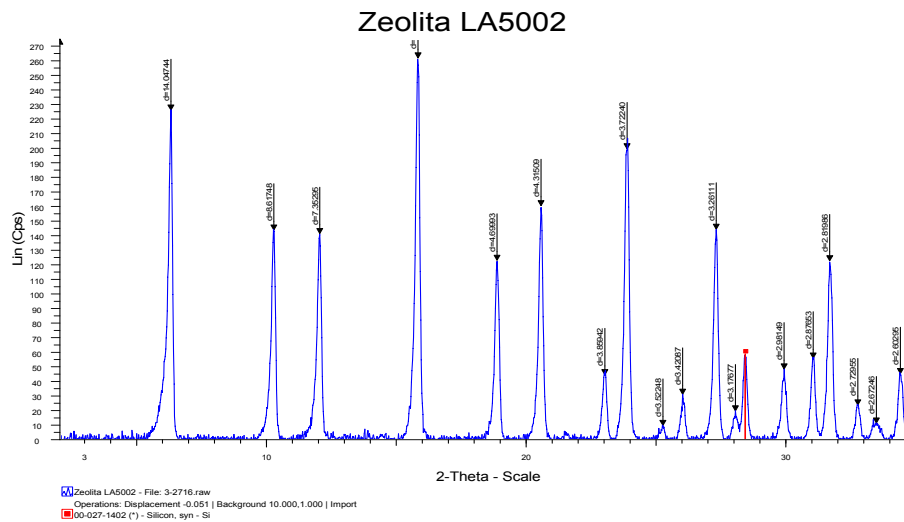
C.1. Difractogramas Zeolitas LA.



C.2. DRX Zeolitas lavadas con acido.

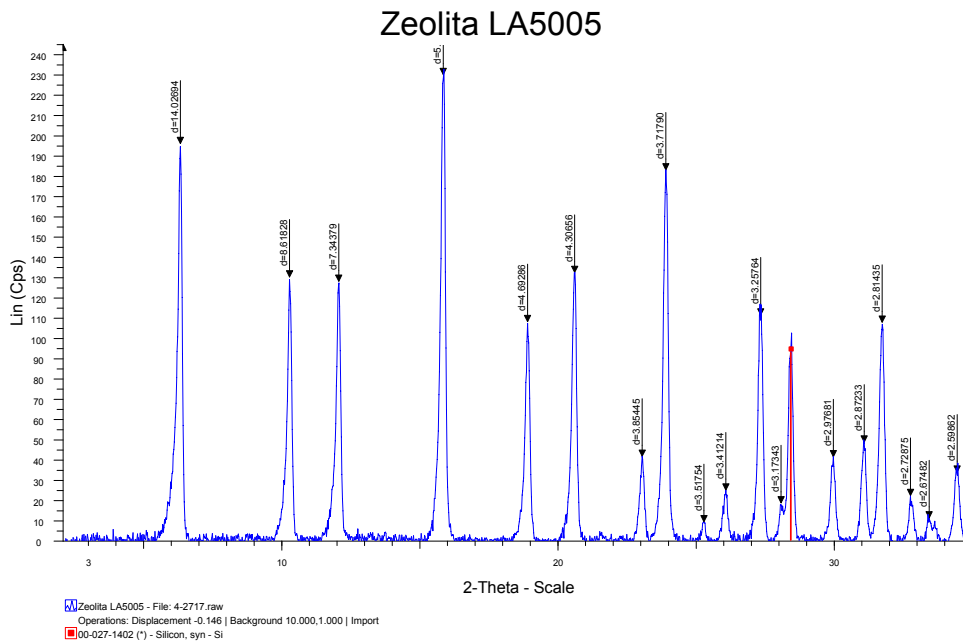
- DRX Zeolita LA5002

			Intensity %
2-Theta °	Angstrom	Cps	%
6.287	14.04744	227.0	86.3
10.257	8.61748	144.0	54.8
12.027	7.35295	141.0	53.9
15.822	5.59656	262.0	100.0
18.866	4.69993	123.0	46.9
20.566	4.31509	161.0	61.2
23.026	3.85942	44.2	16.8
23.886	3.7224	200.0	76.2
25.263	3.52248	9.3	3.5
26.027	3.42087	30.7	11.7
27.326	3.26111	144.0	55.0
28.066	3.17677	19.2	7.3
29.946	2.98149	48.1	18.3
31.065	2.87653	55.7	21.2
31.706	2.81986	123.0	46.8
32.784	2.72955	23.4	8.9
33.505	2.67246	10.8	4.1
34.427	2.60295	44.9	17.1



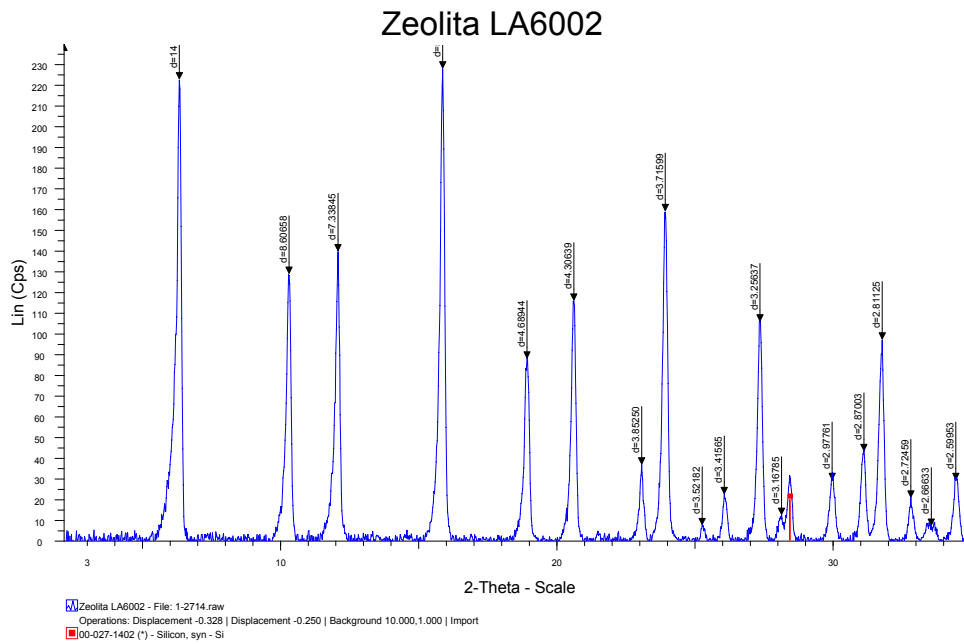
- DRX Zeolita LA5005

Angle	d value	Intensity	Intensity %
2-Theta °	Angstrom	Cps	%
6.296	14.02694	196.0	85.2
10.256	8.61828	130.0	56.5
12.042	7.34379	128.0	55.6
15.837	5.59151	231.0	100.0
18.895	4.69286	108.0	46.9
20.608	4.30656	133.0	57.5
23.056	3.85445	41.5	18.0
23.915	3.71790	183.0	79.5
25.299	3.51754	9.1	3.9
26.094	3.41214	24.8	10.8
27.355	3.25764	112.0	48.4
28.096	3.17343	18.4	8.0
29.994	2.97681	41.2	17.9
31.112	2.87233	48.5	21.1
31.77	2.81435	108.0	46.8
32.794	2.72875	22.0	9.6
33.474	2.67482	11.0	4.8
34.486	2.59862	33.7	14.6



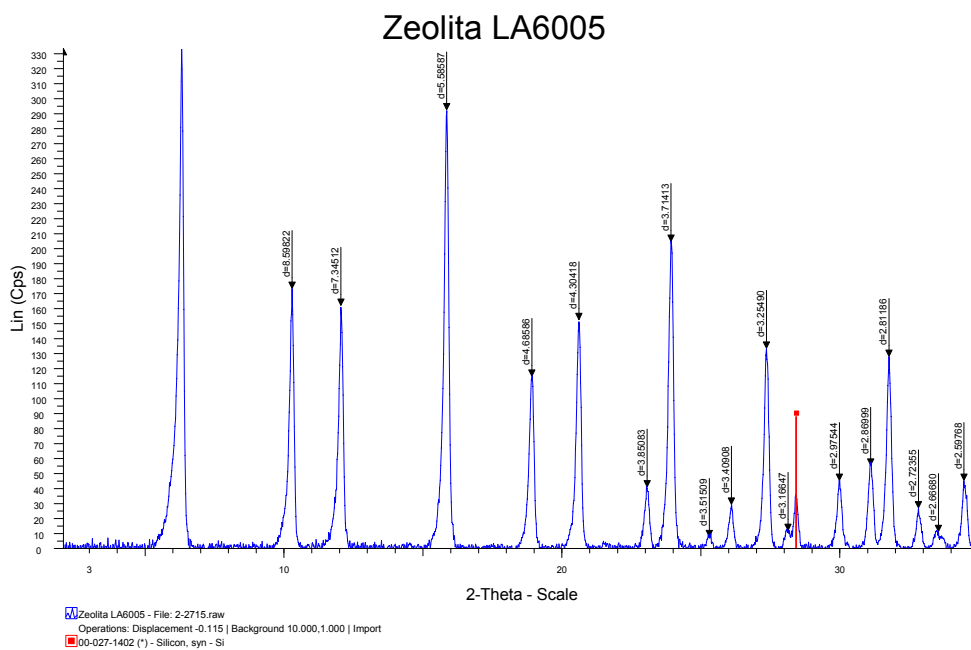
- DRX Zeolita LA6002

Angle	d value	Intensity	Intensity %
2-Theta °	Angstrom	Cps	%
6.291	14.03736	223.0	97.7
10.270	8.60658	129.0	56.5
12.051	7.33845	140.0	61.3
15.850	5.58675	229.0	100.0
18.909	4.68944	88.1	38.5
20.608	4.30639	116.0	50.8
23.068	3.85250	36.8	16.1
23.928	3.71599	160.0	69.8
25.268	3.52182	7.5	3.3
26.067	3.41565	22.5	9.8
27.366	3.25637	106.0	46.4
28.146	3.16785	12.4	5.4
29.986	2.97761	29.3	12.8
31.138	2.87003	43.4	19.0
31.806	2.81125	97.3	42.6
32.845	2.72459	20.8	9.1
33.584	2.66633	7.1	3.1
34.474	2.59953	29.3	12.8



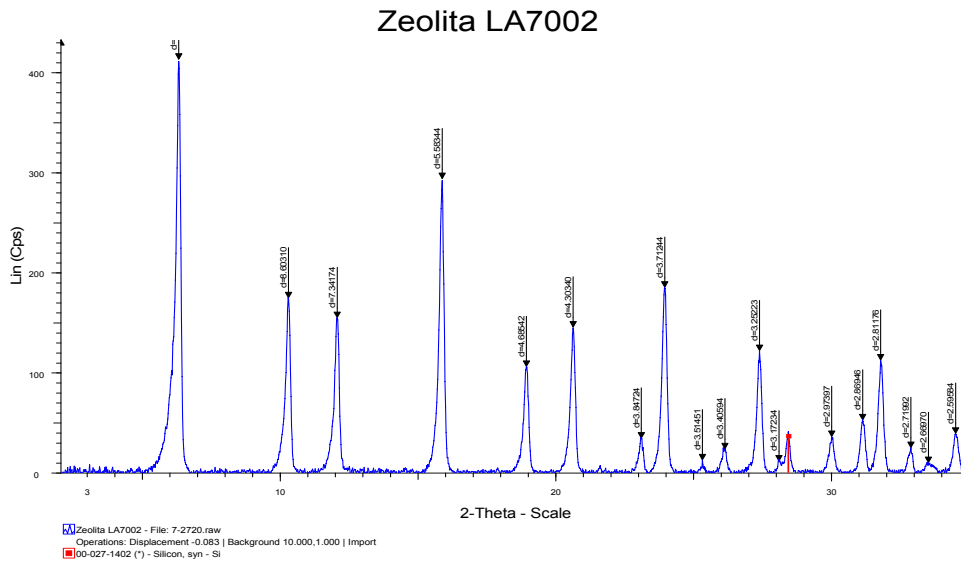
- DRX Zeolita LA6005

Angle 2-Theta °	d value Angstrom	Intensity Cps	Intensity %
6.301	14.01699	334.0	100.0
10.280	8.59822	173.0	51.9
12.040	7.34512	162.0	48.5
15.853	5.58587	293.0	87.7
18.923	4.68586	115.0	34.3
20.619	4.30418	152.0	45.6
23.078	3.85083	40.4	12.1
23.940	3.71413	205.0	61.3
25.317	3.51509	7.3	2.2
26.118	3.40908	28.9	8.6
27.379	3.2549	133.0	39.9
28.159	3.16647	11.4	3.4
30.008	2.97544	44.8	13.4
31.138	2.86999	55.0	16.5
31.798	2.81186	128.0	38.3
32.858	2.72355	26.4	7.9
33.578	2.6668	10.6	3.2
34.499	2.59768	44.8	13.4



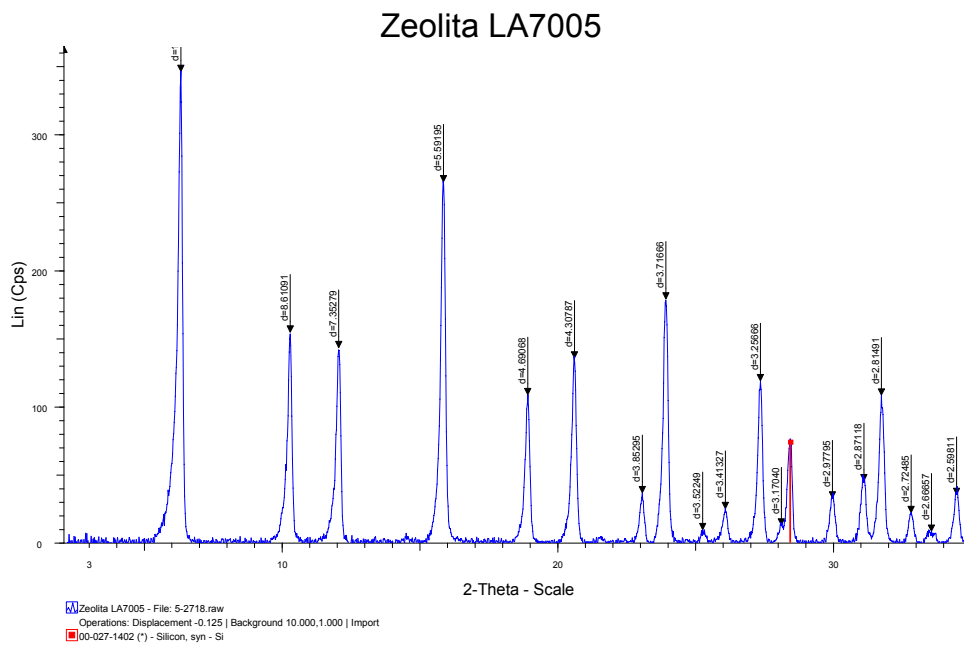
- DRX Zeolita LA7002

Angle	d value	Intensity	Intensity %
2-Theta °	Angstrom	Cps	%
6.283	14.05611	415.0	100.0
10.274	8.60310	175.0	42.2
12.045	7.34174	155.0	37.5
15.860	5.58344	295.0	71.1
18.925	4.68542	106.0	25.6
20.623	4.30340	146.0	35.1
23.100	3.84724	34.3	8.3
23.951	3.71244	186.0	44.8
25.321	3.51451	12.3	3.0
26.143	3.40594	23.4	5.6
27.402	3.25223	122.0	29.4
28.106	3.17234	11.3	2.7
30.023	2.97397	35.7	8.6
31.144	2.86946	52.5	12.7
31.800	2.81176	113.0	27.1
32.903	2.71992	24.7	6.0
33.540	2.6697	9.7	2.3
34.524	2.59584	39.1	9.4



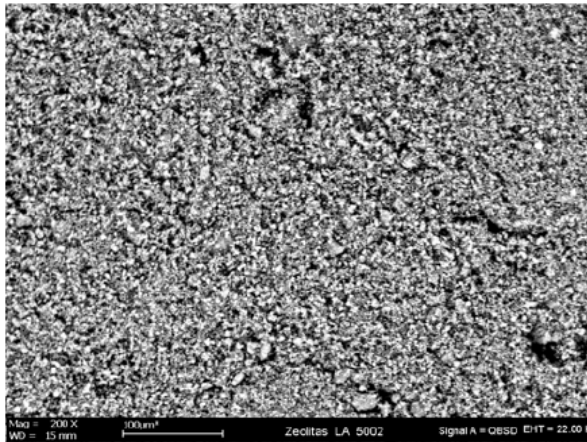
- DRX Zeolita LA7005

Angle 2-Theta °	d value Angstrom	Intensity Cps	Intensity %
6.285	14.05168	347.0	100.0
10.265	8.61091	155.0	44.6
12.027	7.35279	143.0	41.3
15.836	5.59195	266.0	76.5
18.904	4.69068	109.0	31.3
20.601	4.30787	136.0	39.1
23.065	3.85295	36.4	10.5
23.923	3.71666	179.0	51.7
25.263	3.52249	9.1	2.6
26.086	3.41327	24.8	7.1
27.364	3.25666	119	34.3
28.123	3.1704	12.6	3.6
29.982	2.97795	32.5	9.4
31.125	2.87118	45.2	13
31.763	2.81491	108	31.2
32.842	2.72485	21.8	6.3
33.581	2.66657	8.04	2.3
34.493	2.59811	35.2	10.1

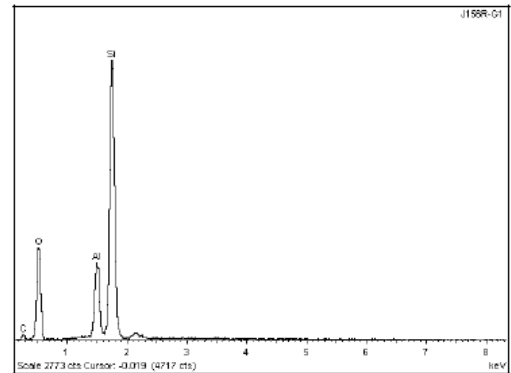


C.3. Determinación de Si y Al por microscopía electrónica de barrido.

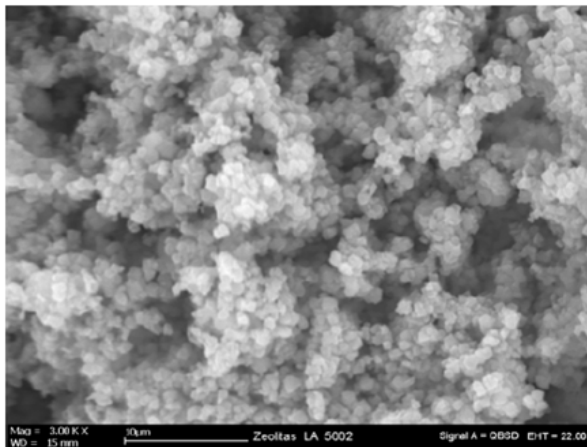
- Caracterización microscópica Zeolita LA5002



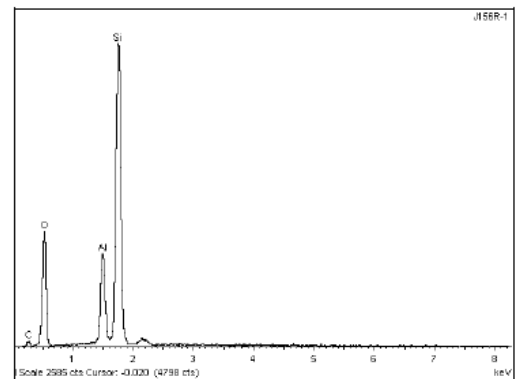
Aspecto General



Composición General

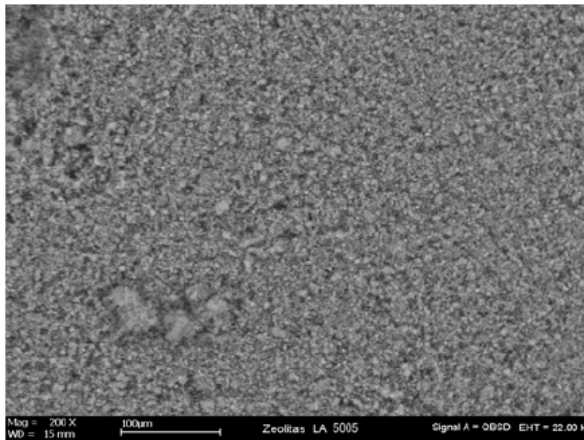


Detalle de las partículas

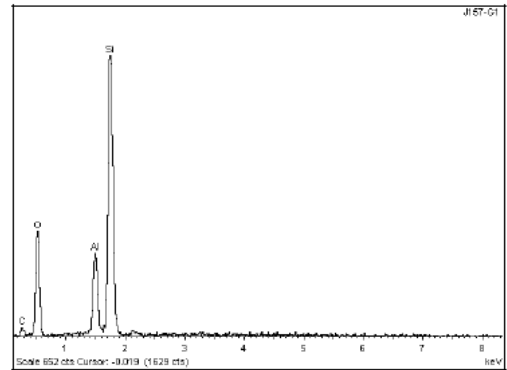


Composición General.

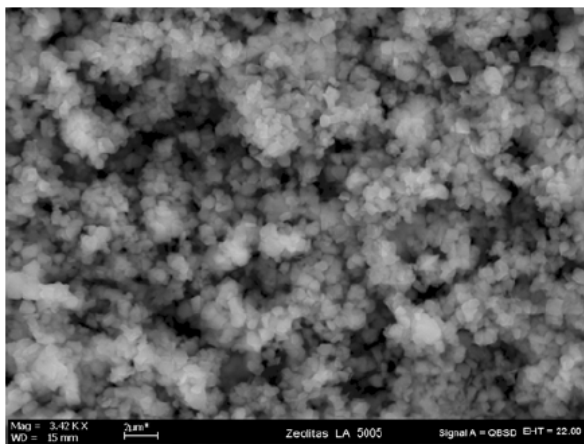
- Caracterización microscópica Zeolita LA5002.



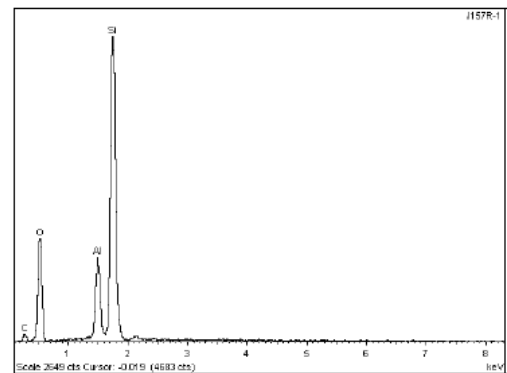
Aspecto General



Composición General

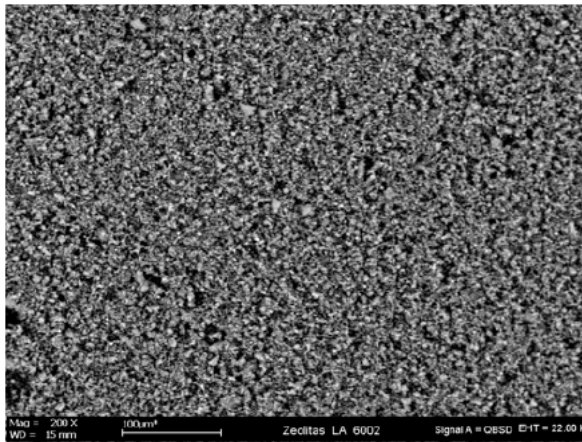


Detalle de las partículas

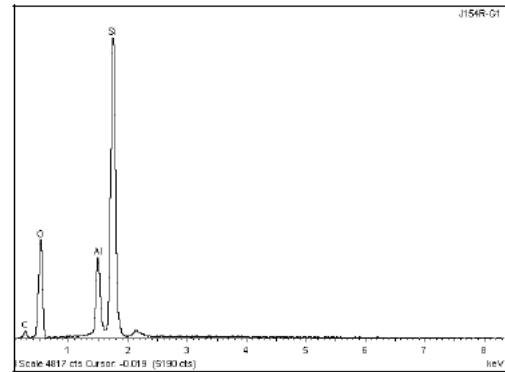


Composición General.

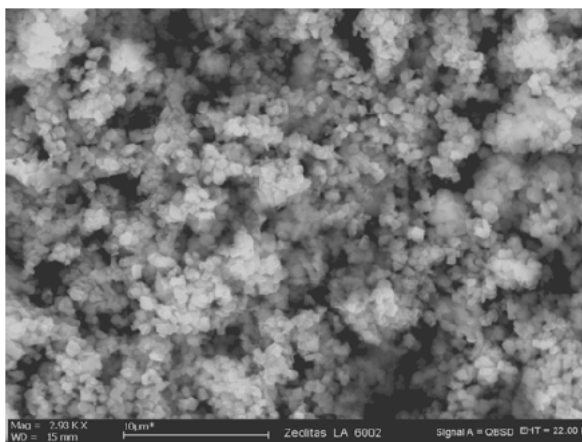
- Caracterización microscópica Zeolita LA6002.



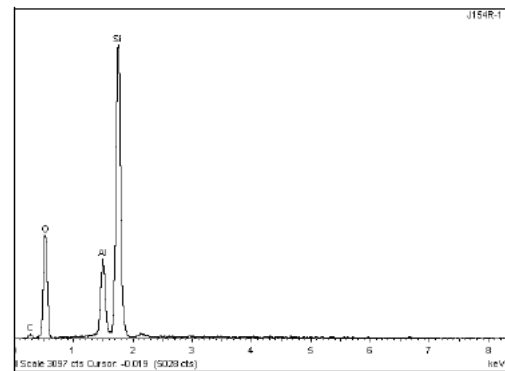
Aspecto General



Composición General

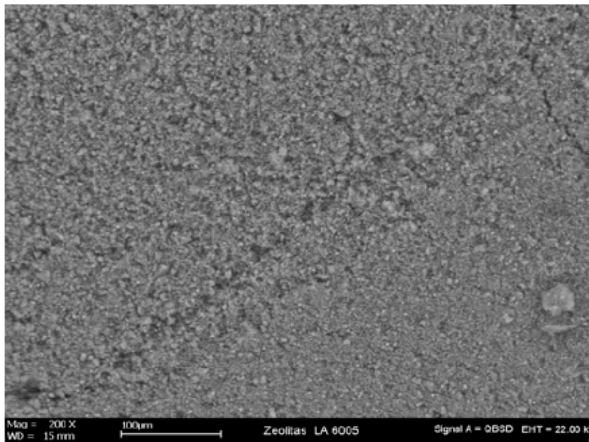


Detalle de las partículas

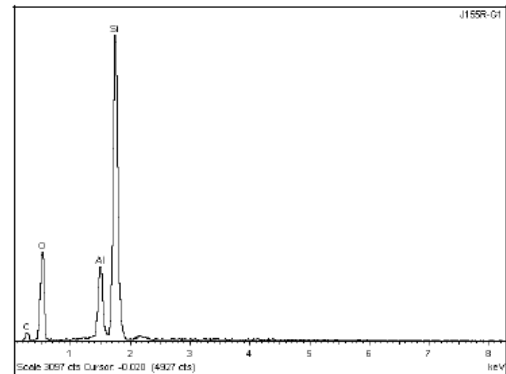


Composición General.

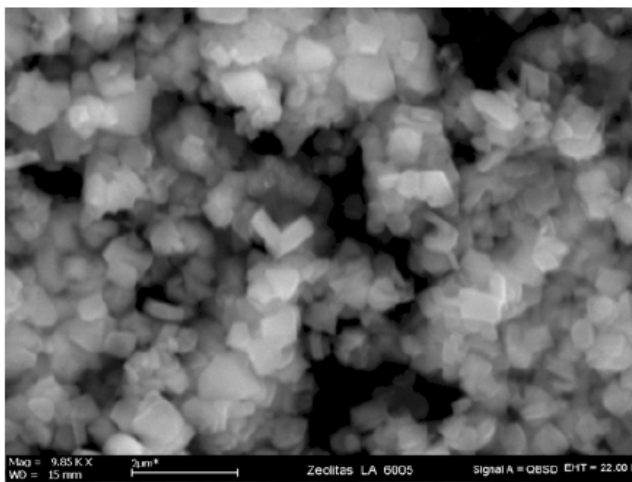
- Caracterización microscópica Zeolita LA6005



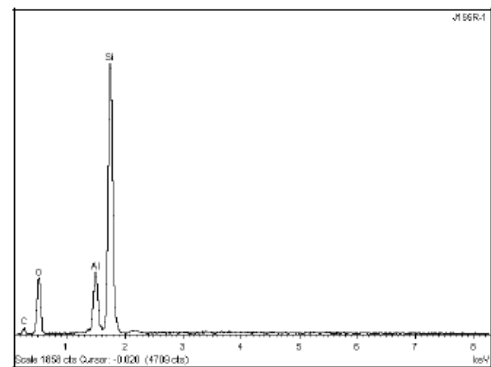
Aspecto General



Composición General

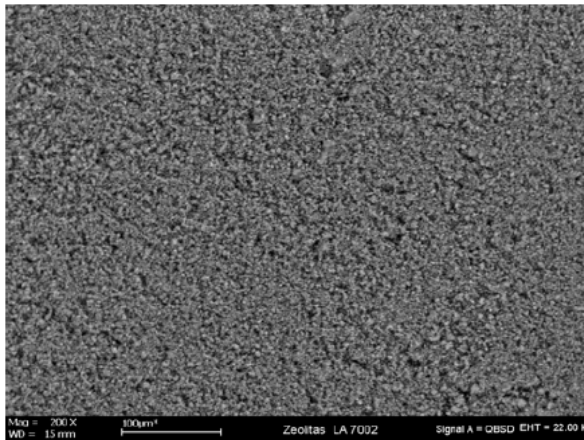


Detalle de las partículas

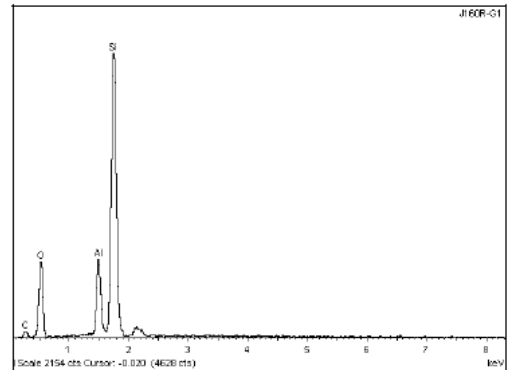


Composición General.

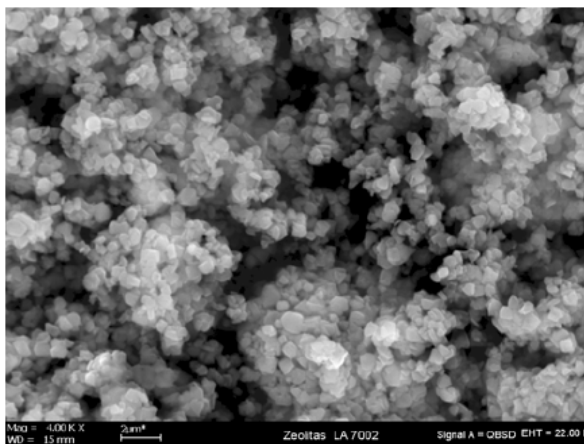
- Caracterización microscópica Zeolita LA7002



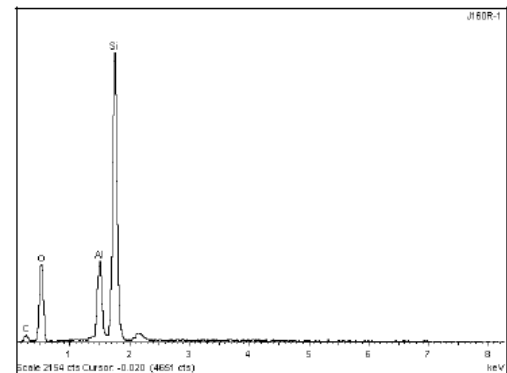
Aspecto General



Composición General

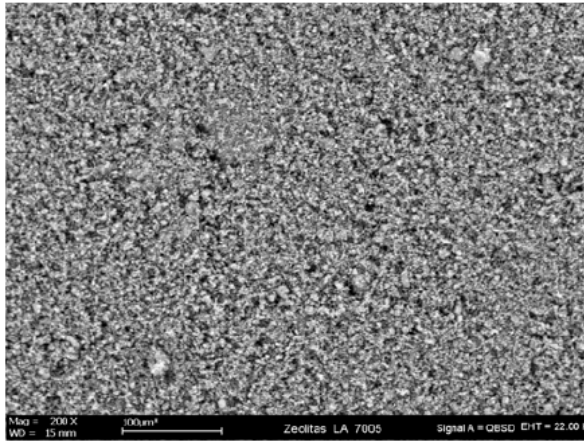


Detalle de las partículas

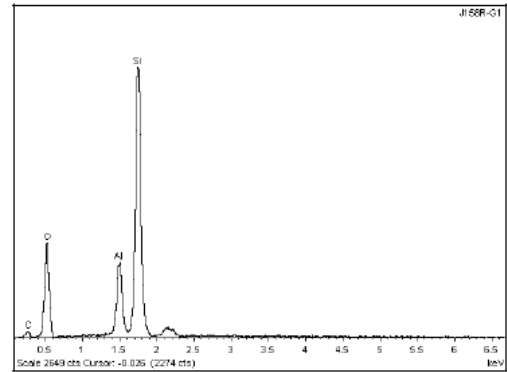


Composición General.

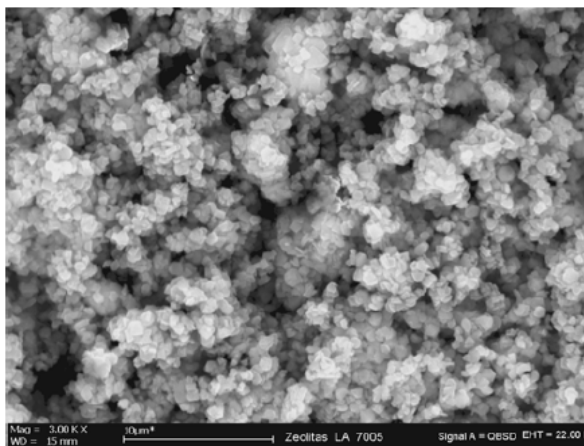
- Caracterización microscópica Zeolita LA7005



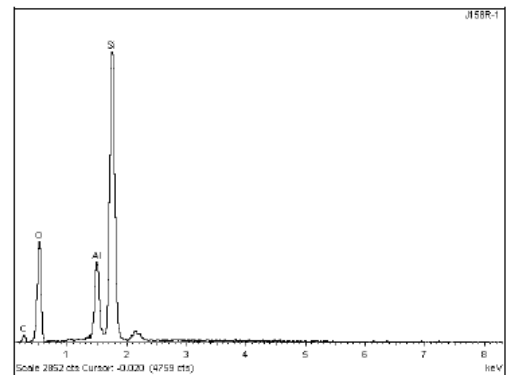
Aspecto General



Composición General



Detalle de las partículas



Composición General.

MUESTRA	GAS SECO						LPG						COQUE			CONVERSION BALANCE MAT			
	%REG		RENDIMIENTOS %FF				%REG		RENDIMIENTOS %FF				%m		%m		%		
	%m	%v	%m	%v	%m	%v	%m	%v	%m	%v	%m	%v	%m	%v	%m	%v	%m	%v	
L3INT3	1.01	2.41	0.13	0.25	76.63	82.87	9.78	12.39	5.44	15.23	99.98								
TH5002	0.94	2.16	0.17	0.33	81.44	86.22	14.69	18.57	2.93	17.62	99.04								
TH5005	0.98	2.2	0.21	0.41	82.06	86.55	17.81	22.52	3.7	21.51	99.39								
TH6002	1.03	2.43	0.17	0.34	80.17	85.25	13.5	17.08	3.08	16.58	99.76								
TH6005	0.88	2.04	0.09	0.18	79.99	85.45	8.09	10.25	2.44	10.53	99.11								
TH7002	1.43	3.98	0.11	0.23	73.5	79.61	5.6	7.09	1.46	7.06	98.22								
TH7005	0.75	1.61	0.05	0.1	76.64	83.55	5.38	6.82	1.52	6.9	99.18								
LA5002	1.17	2.81	0.24	0.48	85.21	88.18	17.73	22.42	4.23	21.96	98.44								
LA5005	0.95	2.15	0.25	0.49	84.43	88.13	22	27.79	4.33	26.33	91.34								
LA6002	1.14	2.59	0.21	0.41	81.39	85.92	14.66	18.55	2.8	17.46	99.26								
LA6005	1.28	3.17	0.17	0.35	79.21	83.98	10.77	13.61	2.32	13.09	95.3								
LA7002	1.11	2.72	0.17	0.33	79.17	84.25	11.85	14.96	2.06	13.92	98.82								
LA7005	1.17	3.17	0.15	0.3	79.48	84.21	9.72	12.31	2.16	11.89	92.95								

ANEXO D: REPORTE ACTIVIDAD CATALITICA (MAT) PARA CATALIZADORES PREPARADOS

RENDIMIENTOS %FF													
%m	TH5002	TH5005	TH6002	TH6005	TH7002	TH7005	LA5002	LA5005	LA6002	LA6005	LA7002	LA7005	LA7005
C3	5.445	6.873	5.181	3.155	2.096	2.509	6.945	8.478	5.779	4.020	4.310	3.933	3.933
C3=	0.877	0.771	0.756	0.508	0.405	0.594	0.627	0.709	0.689	0.572	0.743	0.557	0.557
C3's	6.322	7.645	5.936	3.663	2.501	3.103	7.572	9.187	6.467	4.593	5.053	4.490	4.490
iC4	6.863	8.292	6.222	3.718	2.579	2.934	8.231	10.504	6.688	5.069	5.522	4.678	4.678
nC4	1.207	1.638	1.120	0.588	0.413	0.456	1.726	2.079	1.312	0.937	1.032	0.862	0.862
C4=	0.260	0.234	0.217	0.123	0.110	0.147	0.201	0.226	0.190	0.174	0.244	0.157	0.157
Butadieno C4==	-	-	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C4's	8.331	10.164	7.561	4.429	3.102	3.538	10.158	12.809	8.189	6.179	6.798	5.697	5.697
LPG	14.653	17.809	13.497	8.092	5.603	6.641	17.730	21.996	14.656	10.772	11.852	10.186	10.186
iC5	0.760	1.010	0.641	0.357	0.236	0.266	0.971	1.218	0.777	0.574	0.637	0.481	0.481
nC5	0.109	0.165	0.092	0.045	0.031	0.035	0.173	0.196	0.128	0.085	0.100	0.073	0.073
C5=	0.008	0.009	0.009	0.003	-	0.005	0.013	-	0.009	0.008	0.011	0.005	0.005
C5's	0.877	1.185	0.743	0.406	0.267	0.307	1.157	1.414	0.914	0.667	0.747	0.559	0.559
C6+	2.298	2.496	2.409	1.509	1.644	1.728	1.657	2.394	2.147	1.986	2.204	1.824	1.824
C5+	3.175	3.680	3.152	1.915	1.912	2.035	2.814	3.808	3.061	2.654	2.951	2.383	2.383
C6	0.877	1.185	0.743	0.406	0.267	0.307	1.157	1.414	0.914	0.667	0.747	0.559	0.559
olefinas	1.145	1.014	0.982	0.634	0.515	0.747	0.841	0.935	0.887	0.754	0.998	0.719	0.719
parafinas	14.385	17.979	13.257	7.863	5.355	6.201	18.046	22.475	14.684	10.685	11.601	10.026	10.026
O/P	0.080	0.056	0.074	0.081	0.096	0.120	0.047	0.042	0.060	0.071	0.086	0.072	0.072

D.1. Rendimientos líquidos en %masa de la conversión del n-heptano.