

**EFFECTO DE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR DE FCC Y LA CARGA SOBRE EL
RENDIMIENTO Y LA CALIDAD DEL ACEITE LIVIANO DE CICLO (ALC)**

TANIA MIREYA CHANAGÁ QUIROZ.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
Convenio UIS-ICP
Bucaramanga, 2008**

**EFFECTO DE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR DE FCC Y LA CARGA SOBRE EL
RENDIMIENTO Y LA CALIDAD DEL ACEITE LIVIANO DE CICLO (ALC)**

AUTORA:
Ing. TANIA MIREYA CHANAGÁ QUIROZ.

Trabajo de investigación, presentado como requisito parcial para optar al título
de Magíster en Ingeniería Química.

CODIRECTOR UIS:
PhD. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE.

CODIRECTOR ICP:
PhD. LUIS OSWALDO ALMANZA RUBIANO.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
Convenio UIS-ICP
Bucaramanga, 2008**

AGRADECIMIENTOS

A Dios por el valioso don de la vida que es el que me ha permitido vivir, conocer, alcanzar y gozar de mis logros. A mi familia, esposo y amigos que siempre me han apoyado en los momentos difíciles.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	5
2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	5
2.1.1 Catalizadores Serie A.	7
2.1.2 Catalizadores Series B, D y E.	8
2.1.3 Catalizadores Serie C	9
2.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	10
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX).	10
2.2.2 Ensayo para presión capilar por el método de inyección de mercurio.	10
2.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).	11
2.2.4 Determinación áreas específicas, microporosas y mesoporosas.	11
2.3 DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO.	12
2.3.1 Desactivación hidrotérmica.	12
2.3.2 Actividad catalítica.	12
2.3.2.1 Análisis de carbón (LECO).	14
2.3.2.2 Evaluación del efluente líquido del MAT (REL).	14
2.3.2.3 Evaluación del efluente gaseoso del MAT (REG).	14
2.4 EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL CORTE DE ALC.	15
3. RESULTADOS	17
3.1 EFECTO DE LA VARIACIÓN EN LA RELACIÓN ZEOLITA/MATRIZ Y EL TIPO DE LIGANTE SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.	17
3.1.1 Propiedades físicas.	17
3.1.2 Distribución de tamaño de poro	19
3.1.2.1 Catalizadores serie A, Ligante Sílice	19
3.1.2.2 Catalizadores serie B, Ligante Sílice-alúmina	20
3.1.2.3 Catalizadores serie C, Ligante Alúmina	21
3.1.3 Comportamiento catalítico	22
3.1.4 Calidad del ALC	25
3.2 EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL CONTENIDO DE Al_2O_3, EN CATALIZADORES DE SÍLICE-ALÚMINA SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.	30
3.2.1 Propiedades físicas.	31
3.2.2 Comportamiento catalítico	32
3.2.3 Calidad del ALC	36
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	42
4.1 Análisis del efecto de la variación en la relación zeolita/matriz y el tipo de ligante sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.	42
4.1.1 Análisis del efecto de la variación en la relación zeolita/matriz y el tipo de ligante sobre las propiedades físicas de los catalizadores.	42
4.1.2 Análisis del efecto de la variación en la relación zeolita/matriz y el tipo de ligante sobre el desempeño catalítico de los catalizadores.	43

4.1.3 Análisis del efecto de la variación en la relación zeolita/matriz sobre la calidad del ALC.	45
4.2 Análisis del efecto de la variación de Al₂O₃ en el ligante sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.	46
4.2.1 Análisis del efecto de la variación de Al ₂ O ₃ en el ligante sobre las propiedades físicas de los catalizadores.	46
4.2.2 Análisis del efecto de la variación de Al ₂ O ₃ en el ligante sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores.	47
4.2.3 Análisis del efecto de la variación de Al ₂ O ₃ en el ligante sobre la calidad del ALC.	48
5. CONCLUSIONES	49
6. RECOMENDACIONES	50
7. BIBLIOGRAFÍA	56

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DE LOS PRECURSORES UTILIZADOS EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES. _____	6
TABLA 2. COMPOSICIÓN NOMINAL EN PESO DE LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES A, B, C, D Y E. _____	7
TABLA 3. CARACTERÍSTICAS TEXTURALES DE LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES A, B Y C. ____	18
TABLA 4. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS CATALIZADORES SERIES A, B Y C. _____	18
TABLA 5. CARACTERÍSTICAS TEXTURALES DE LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES D Y E. _____	31
TABLA 6. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS CATALIZADORES SERIES D Y E. _____	32

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO, CATALIZADORES DE LA SERIE A. _____	19
FIGURA 2. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO, CATALIZADORES DE LA SERIE B. _____	20
FIGURA 3. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO, CATALIZADORES DE LA SERIE C. _____	21
FIGURA 4. RELACIÓN ENTRE LA CONVERSIÓN TOTAL Y LA RELACIÓN ZEOLITA/MATRIZ PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES A, B Y C CON LOS GASÓLEOS PARAFÍNICO Y NAFTÉNICO. _____	22
FIGURA 5. RENDIMIENTOS A GAS SECO, OBTENIDOS AL EVALUAR LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES A, B Y C CON LOS GASÓLEOS PARAFÍNICO Y NAFTÉNICO. _____	23
FIGURA 6. RENDIMIENTOS A GLP, OBTENIDOS AL EVALUAR LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES A, B Y C CON LOS GASÓLEOS PARAFÍNICO Y NAFTÉNICO. _____	23
FIGURA 7. RELACIÓN ENTRE LOS RENDIMIENTOS A GASOLINA Y LA CONVERSIÓN TOTAL PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES A, B Y C CON LOS GASÓLEOS PARAFÍNICO Y NAFTÉNICO. _____	24
FIGURA 8. RELACIÓN ENTRE LOS RENDIMIENTOS A ALC Y LA CONVERSIÓN TOTAL EN LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES A, B Y C CON LOS GASÓLEOS PARAFÍNICO Y NAFTÉNICO. _____	25
FIGURA 9. RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE PARAFINAS EN EL ALC Y LA CONVERSIÓN TOTAL PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES A, B Y C CON LOS GASÓLEOS PARAFÍNICO Y NAFTÉNICO. _____	26
FIGURA 10. RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE MONOCICLOPARAFINAS EN EL ALC Y LA CONVERSIÓN TOTAL PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES A, B Y C CON EL GASÓLEO NAFTÉNICO Y PARAFÍNICO. _____	27
FIGURA 11. RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE POLICICLOPARAFINAS EN EL ALC Y LA CONVERSIÓN TOTAL PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES A, B Y C CON EL GASÓLEO NAFTÉNICO Y PARAFÍNICO. _____	27
FIGURA 12. RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE MONOAROMÁTICOS EN LA FRACCIÓN DE ALC Y LA CONVERSIÓN TOTAL PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES A, B Y C CON LOS GASÓLEOS PARAFÍNICO Y NAFTÉNICO. _____	28
FIGURA 13. RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE DIAROMÁTICOS EN LA FRACCIÓN DE ALC Y LA CONVERSIÓN TOTAL PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES A, B Y C CON LOS GASÓLEOS PARAFÍNICO Y NAFTÉNICO. _____	29
FIGURA 14. RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE TIOFENOAROMÁTICOS EN LA FRACCIÓN DE ALC Y LA CONVERSIÓN TOTAL PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES A, B Y C CON LOS GASÓLEOS PARAFÍNICO Y NAFTÉNICO. _____	29
FIGURA 15. RELACIÓN ENTRE EL ÍNDICE DE CETANO Y LA CONVERSIÓN TOTAL PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES A, B Y C CON LOS GASÓLEOS PARAFÍNICO Y NAFTÉNICO. _____	30
FIGURA 16. RELACIÓN ENTRE LA CONVERSIÓN TOTAL Y EL CONTENIDO DE Al_2O_3 EN EL LIGANTE, OBTENIDOS AL EVALUAR LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES D Y E CON LOS GASÓLEOS PARAFÍNICO Y NAFTÉNICO. _____	33
FIGURA 17. RENDIMIENTOS A GAS SECO, OBTENIDOS AL EVALUAR LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES D Y E CON LOS GASÓLEOS PARAFÍNICO Y NAFTÉNICO. _____	34
FIGURA 18. RENDIMIENTOS A GLP, OBTENIDOS AL EVALUAR LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES D Y E CON LOS GASÓLEOS PARAFÍNICO Y NAFTÉNICO. _____	34
FIGURA 19. RENDIMIENTOS A GASOLINA, OBTENIDOS AL EVALUAR LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES D Y E CON LOS GASÓLEOS PARAFÍNICO Y NAFTÉNICO. _____	35
FIGURA 20. RENDIMIENTOS A ALC, OBTENIDOS AL EVALUAR LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES D Y E CON LOS GASÓLEOS PARAFÍNICO Y NAFTÉNICO. _____	36
FIGURA 21. RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE PARAFINAS EN EL ALC Y EL CONTENIDO DE Al_2O_3 EN EL LIGANTE PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES D Y E. _____	37

FIGURA 22. RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE MONOCICLOPARAFINAS EN EL ALC Y EL CONTENIDO DE Al_2O_3 EN EL LIGANTE PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES D Y E.	37
FIGURA 23. RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE POLICICLOPARAFINAS EN EL ALC Y EL CONTENIDO DE Al_2O_3 EN EL LIGANTE PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES D Y E.	38
FIGURA 24. RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE MONOAROMÁTICOS EN EL ALC Y EL CONTENIDO DE Al_2O_3 EN EL LIGANTE PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES D Y E.	39
FIGURA 25. RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE DIAROMÁTICOS EN EL ALC Y EL CONTENIDO DE Al_2O_3 EN EL LIGANTE PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES D Y E.	40
FIGURA 26. RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE TIOFENOAROMÁTICOS EN EL ALC Y EL CONTENIDO DE Al_2O_3 EN EL LIGANTE PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES D Y E.	41
FIGURA 27. RELACIÓN ENTRE EL ÍNDICE DE CETANO DEL ALC Y EL CONTENIDO DE Al_2O_3 EN EL LIGANTE PARA LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES D Y E.	41

TÍTULO: EFECTO DE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR DE FCC Y LA CARGA SOBRE EL RENDIMIENTO Y LA CALIDAD DEL ACEITE LIVIANO DE CICLO (ALC)*

AUTORA: TANIA MIREYA CHANAGÁ QUIROZ **

PALABRAS CLAVES: ZEOLITA, MATRIZ, ALC, RENDIMIENTOS, CALIDAD.

DESCRIPCIÓN:

En la presente investigación se utilizaron cargas de diferentes características fisicoquímicas, un gasóleo con características parafínicas y otro con características nafténicas. Estas cargas se evaluaron con catalizadores de diferentes composiciones, los cuales fueron preparados a partir del método sol-gel. Al evaluar estos catalizadores se obtuvo de manera general que al evaluarse con el gasóleo parafínico se obtienen mayores conversiones y rendimientos a aceite liviano de ciclo (ALC), al igual que altos contenidos de parafinas, monocicloparafinas, policicloparafinas y diaromáticos en el corte de ALC, adicionalmente se obtienen mayores índices de cetano, que los obtenidos al evaluar estos sólidos con el gasóleo nafténico. Se evaluó la influencia de la variación en el contenido de zeolita sobre la selectividad a productos, obteniéndose que al aumentar en los catalizadores el contenido de zeolita y al evaluarlos con el gasóleo parafínico disminuyen los rendimientos a ALC y las calidades del corte en lo que se refiere a mayores contenidos de aromáticos y menores contenidos de saturados.

Finalmente, se estudio el impacto de la relación Si/Al en la matriz del catalizador, sobre los rendimientos a productos, en especial el ALC, para esto se modificó el contenido de alúmina en las matrices de sílice/alúmina, obteniéndose aumentos en los rendimientos a gas licuado del petróleo (GLP) y gasolina y disminuciones en rendimientos a ALC y *slurry* a medida que se incrementa el contenido de Al₂O₃ en la matriz.

* Trabajo de investigación

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química, Directores:
Sonia Azucena Giraldo y Luis Oswaldo Almanza

TITLE: EFFECTS OF CATALYSTS PROPERTIES OF FCC PROCESS AND FEEDSTOCK OVER YIELDS AND QUALITY OF LIGHT CYCLE OIL (LCO)*.

OTHOR: TANIA MIREYA CHANAGÁ QUIROZ **

KEY WORDS: ZEOLITE, MATRIX, LCO, YIELDS, QUALITY.

DESCRIPTION:

In the present investigation we work with two different feedstocks, a gasoil with an aliphatic characteristics and a gasoil with naphthenic characteristics. These feedstocks were evaluated with catalysts with different composition; these catalysts were prepared with a sol-gel method. When we evaluated these catalysts, we obtained in a general way with an aliphatic gasoil more conversions, and light cycle oil (LCO) yields, at the same time high contents of paraffins, monocycloparaffins, polycycloparaffin and diaromatics in the LCO; additionally, high cetane index, that present with we evaluated these catalysts with a naphthenic gasoil.

The influence over the selectivity of products for the variation of zeolite/matrix ratio was studied; we obtained when we increased the quantity of zeolite in the catalyst and when we evaluated these catalysts with an aliphatic gasoil the LCO yields and qualities decreased.

Finally, we studied the impact of the ratio Si/Al in the matrix of catalysts, over the distribution of products, in special LCO, for that we modified the alumina content in the matrix of silice-alumine, we obtained increased in LPG and gasoline and decreases in LCO and slurry yields when we increased the content of Al_2O_3 in the matrix.

* Trabajo de investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química, Directores: Sonia Azucena Giraldo y Luis Oswaldo Almanza

1. INTRODUCCIÓN

La demanda de combustible diesel en nuestro país ha venido presentando un alto crecimiento, por encima de los pronósticos de venta y de la capacidad de producción de las refinerías nacionales. Esta situación ha llevado a Ecopetrol a importar grandes volúmenes de diesel para suplir la demanda, y a buscar alternativas que le permitan ser autosuficiente.

El diesel es obtenido en las refinerías por destilación atmosférica y de vacío [1]; entre los procesos secundarios utilizados con este fin, están el *hydrocracking*, el cual es un proceso que aún no ha sido implementado en ninguna refinería colombiana y el craqueo catalítico fluidizado (FCC); en éste último, el producto de interés es el aceite liviano de ciclo (ALC); sin embargo, esta fracción de ALC tiene altos contenidos de aromáticos, compuestos azufrados y bajo índice de cetano [2].

El ALC en Ecopetrol se mezcla con el diesel en proporciones que alcanzan hasta un 5% en peso, esta adición está limitada por la calidad del corte de ALC y la estabilidad final de la mezcla combustible [3, 4]. Actualmente se busca alcanzar una adición de 15% en peso de ALC al corte de diesel, mediante el hidrotratamiento del ALC, razón por la cual se justifica y hace necesario aumentar la producción de ALC, preferiblemente acompañada de mejoramiento en su calidad.

Al utilizar las unidades de FCC con el objeto de mejorar los rendimientos a ALC, se debe tener en cuenta las características del catalizador y el tipo de carga que son las variables más importantes y de mayor impacto en la calidad y rendimientos a productos [3, 5].

Un catalizador de FCC, está compuesto por una zeolita USY, la cual se encuentra soportada en una matriz [6]. La zeolita Y es un material cristalino poroso, presenta selectividad de forma por tener los sitios más activos localizados en la estructura microporosa [7, 8]. Todos los tipos de zeolitas contienen sitios ácidos Brønsted y Lewis.

La acidez Brönsted es debida a la presencia de grupos -OH enlazados con tetraedros de Si y Al unidos a la estructura ó enlazados con el aluminio no estructural. La acidez Lewis, es atribuida principalmente al aluminio no estructural, originado por tratamientos térmicos superiores a 500 °C. La acidez de la zeolita permite que se lleve a cabo las reacciones de ruptura catalítica [9]. El otro componente que conforma el catalizador es la matriz, la cual es la parte amorfa de la partícula que sostiene el pequeño cristal de zeolita. Los componentes de la matriz tienen un fuerte efecto en las propiedades físicas del catalizador, aunque pueden tener un rol catalítico [10, 11].

Catalíticamente, las matrices son activas o inactivas, las matrices inactivas están formadas fundamentalmente por sílice amorfa y arcilla, su impacto sobre la actividad y selectividad es bajo, las matrices activas están compuestas por alúmina o sílice-alúmina y la actividad del catalizador es determinada por la matriz y la zeolita, la actividad catalítica se debe a la presencia de sitios ácidos de Brönsted y de Lewis, los cuales están influenciados por el contenido de Al_2O_3 . Las matrices activas tienen las siguientes funciones catalíticas: mejorar el craqueo de cargas pesadas y la calidad del ALC debido al incremento del contenido de saturados, actúa como trampa para iones de Na^+ y N y algunos metales contenidos en las cargas, como Ni y V [10].

Diversos estudios se han realizado con el objeto de determinar la influencia de la acidez de las matrices sobre los rendimientos y selectividades a productos, Otterstedt y col. [11], modificaron la acidez de la matriz mediante la variación de la relación alúmina-sílice, utilizando cargas pesadas de FCC. Los resultados obtenidos al evaluar estos catalizadores con una carga pesada, indican que trabajar con relaciones alúmina/sílice 90:10 y 70:30 mejora los rendimientos a gasolina y ALC y aumenta el número de octano. Cuando se trabaja con un gasóleo parafínico liviano los rendimientos a gasolina y el número de octanos son poco dependientes de la relación alúmina/sílice.

Una adecuada actividad en la relación zeolita/matriz, es importante para obtener el mejor balance en los rendimientos, si ésta relación aumenta, la selectividad del catalizador es determinada por la zeolita, mientras que si disminuye, el

comportamiento del catalizador es dominado por la actividad de la matriz. Gilbert y col. [12], realizaron una investigación donde modifican la cantidad de zeolita Y en el catalizador, mientras mantienen las proporciones de ligante. Obtuvieron como resultado, reducciones en la concentración de aromáticos en los productos líquidos finales, gasolina y ALC de 47% a 43% en peso, cuando el catalizador contiene proporciones bajas de zeolita, adicionalmente se disminuyen los rendimientos a coque y a gas seco.

El trabajo realizado por Gilbert permite analizar la influencia de la relación zeolita/matriz y a su vez corrobora lo reportado por otros autores [10], que establecen que disminuciones en la relación zeolita/matriz genera incrementos en los rendimientos a ALC y gas seco y mejoramiento de la calidad del ALC.

Como se había descrito anteriormente, el proceso de ruptura catalítica está fuertemente influenciado por el catalizador y las propiedades de las cargas de alimentación, los catalizadores de FCC no presentan el mismo comportamiento con todas las cargas, existen relaciones entre las propiedades de las cargas, las propiedades catalíticas y los rendimientos y calidades de los productos.

Se han realizado investigaciones utilizando cargas de diferentes propiedades para determinar la relación entre rendimientos y calidades con la composición molecular de las cargas; los estudios realizados por Corma y col. [13] utilizan para el proceso FCC cargas de diferentes propiedades y un catalizador comercial. Los resultados muestran que al trabajar con catalizadores convencionales, las cargas parafínicas tienen una tendencia a dar altas conversiones, bajos rendimientos a ALC de alta calidad. Con las cargas aromáticas se mejoran los rendimientos a ALC y la calidad disminuye; al aumentar los anillos nafténicos de las cargas, la calidad de los productos resultantes se disminuye. La principal limitante de la investigación realizada por Corma se encuentra en el uso de un único catalizador para analizar las cargas de diferentes propiedades fisicoquímicas.

En la presente investigación se utilizaron cargas de diferentes características fisicoquímicas, un gasóleo con características parafínicas y otro con características nafténicas. Estas cargas se evaluaron con catalizadores de diferentes composiciones, obteniéndose con el gasóleo parafínico mayores conversiones y rendimientos a ALC, acompañado por altos contenidos de parafinas, monocicloparafinas, policicloparafinas y diaromáticos en el corte de ALC. Se evaluó la influencia de la variación en el contenido de zeolita sobre la selectividad a productos, obteniéndose con el gasóleo parafínico que el contenido de zeolita disminuye los rendimientos a ALC y las calidades del corte en lo que se refiere a mayores contenidos de aromáticos y menores contenidos de saturados.

Finalmente, se estudio el impacto de la relación Si/Al en la matriz del catalizador, sobre los rendimientos a productos, en especial el ALC, para esto se modificó el contenido de alúmina en las matrices de sílice/alúmina, obteniéndose aumentos en los rendimientos a gas licuado del petróleo (GLP) y gasolina y disminuciones en rendimientos de ALC y *slurry* a medida que se incrementa el contenido de Al_2O_3 en la matriz.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En éste capítulo se describen los precursores y métodos utilizados tanto en la preparación de los catalizadores empleados en este estudio, como en su caracterización físico-química y su evaluación catalítica.

Éste capítulo se ha dividido en cuatro partes:

- a) Preparación de catalizadores.
- b) Técnicas de caracterización física.
- c) Comportamiento catalítico.
- d) Calidad del ALC.

2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores preparados están constituidos básicamente por una matriz y una zeolita Y. La matriz del catalizador consta de un ligante que puede ser sílice, sílice-alúmina o alúmina y un componente natural como el caolín.

Para la preparación de los catalizadores se utilizaron los siguientes precursores:

- Silica coloidal comercial, LUDOX (30% en peso SiO_2) como fuente de SiO_2 .
- Cristales de nitrato de aluminio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, de 99,3% de pureza, suministrado por J. T Baker, como fuente de Al_2O_3 .
- Clorhidróxido de aluminio (clorhydrol) en polvo con 99.9% de pureza, suministrado por Reheis Inc. como fuente de Al_2O_3 , la fórmula empírica de este reactivo es $[\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}]_x$, con $x=2$ a 4. Este reactivo contiene 47% en peso de Al_2O_3 , 16.6% en peso de cloro y un pH de solución al 15% en peso de 4.3.
- Caolín, Kaolin colloidal BP 80 powder, como componente natural,
- Zeolita Y ultraestable con bajo contenido de sodio, suministrada por Zeolyst co.

En la Tabla 1 se presenta las características fisicoquímicas de los diferentes precursores utilizados para la preparación de catalizadores; la composición química del caolín se

determinó por medio de la metodología ICP-MS, las técnicas utilizadas para la determinación de áreas superficiales y tamaño de unidad de celda (TUC), serán descritas posteriormente.

Tabla 1. Características fisicoquímicas de los precursores utilizados en la preparación de catalizadores.

	Silica comercial	[Al ₂ (OH) ₅ Cl] _x Clorhydrol	Caolín	Zeolita USY
Densidad 25 °C (g/ml)	1.21			
Área Específica (m ² /g)	220	47.65	19.88	722.33
Área Microporosa (m ² /g)		0.53	2.82	481.56
Área Mesoporosa (m ² /g)		47.12	17.06	240.77
Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃				60
TUC (Å)				24.24
Metales (ppm)				
Na ₂ O				300
Titanio			3604.89	
Magnesio			998.07	
Hierro			7947.56	
Fósforo			15.21	
Cobre			4.27	
Ce+Re+La+Pr+Nd+Sm			61.16	

Se prepararon caracterizaron y evaluaron tres series de catalizadores a los cuales se les modificó la relación zeolita/matriz (variando el contenido de zeolita) y el tipo de ligante: sílice (Serie A), sílice-alúmina (Serie B) y alúmina (Serie C) con el objeto de estudiar la influencia de la variación zeolita/matriz sobre los rendimientos y calidades de los productos en especial el ALC. En las tres series de catalizadores se modifica el contenido de zeolita entre 0 y 30% en peso y se mantiene constante la relación entre caolín y ligante de 3/1.

Con el fin de estudiar la influencia del contenido de Al₂O₃ en la matriz sobre los rendimientos y calidades de los productos, en especial el ALC, se prepararon adicionalmente dos series de catalizadores: D y E, en las cuales se modifica el contenido de alúmina en el ligante de sílice-alúmina entre 0 y 70% en peso, la serie D contiene 20% en peso de zeolita USY, la serie E no contiene zeolita. La relación entre caolín y ligante es de 3/1 y se mantiene constante para todos los catalizadores de

estas series. En la Tabla 2, se presenta la composición nominal de los catalizadores de las series A, B, C, D y E.

Tabla 2. Composición nominal en peso de los catalizadores de las series A, B, C, D y E.

SERIE A. Catalizadores con ligante de Sílice					
Componentes	% Peso				
Zeolita	0	10	20	30	-
Caolín	75	67.5	60	52.5	-
SiO ₂	25	22.5	20	17.5	-
SERIE B. Catalizadores con ligante de Sílice-Alúmina					
Componentes	% Peso				
Zeolita	0	10	20	30	40
Caolín	75	67.5	60	52.5	45
SiO ₂	22.5	20	18	15.75	13.5
Al ₂ O ₃	2.5	2.25	2	1.75	1.5
SERIE C. Catalizadores con ligante de Alúmina					
Componentes	% Peso				
Zeolita	-	10	20	30	-
Caolín	-	67.5	60	52.5	-
Al ₂ O ₃	-	22.5	20	17.5	-
SERIE D. Catalizadores con ligante de Sílice-Alúmina					
Componentes	% Peso				
Zeolita	20	20	20	20	20
Caolín	60	60	60	60	60
SiO ₂	20	18	14	12	10
Al ₂ O ₃	0	2	6	8	10
SERIE E. Catalizadores con ligante de Sílice-Alúmina					
Componentes	% Peso				
Caolín	75	75	75	75	75
SiO ₂	25	22.5	20	17.5	15
Al ₂ O ₃	0	2.5	5	7.5	10

Los procesos de preparación de catalizadores utilizados en ésta investigación, dependen del tipo de ligante utilizado en la fabricación de la matriz, a continuación se describen las metodologías utilizadas para la producción de los catalizadores con ligante de sílice, sílice-alúmina y alúmina.

2.1.1 Catalizadores Serie A.

- a. Se preparó una solución acuosa al 15% en peso de sílica comercial LUDOX, para mejorar la manipulación de la suspensión [14]. Esta solución debe ser agitada

fuertemente el tiempo suficiente para que el pH se estabilice, este pH está alrededor de 9.6.

- b. Se agrego suficiente ácido nítrico (HNO_3) al 20% en peso para obtener y controlar el pH en 3.5 y evitar la gelificación del sol.
- c. Se adicionó caolín (en base seca) al sol obtenido en el paso (b) con agitación intensa.
- d. Se adicionó una suspensión acuosa de Zeolita USY, para que la zeolita sea fácilmente dispersada dentro de la suspensión ligante-caolín sin formación de grumos.
- e. El contenido total de sólidos suspendidos en la solución de catalizador debe estar entre 30 y 35% en peso, para mejorar la resistencia a la atrición y la mesoporosidad de la matriz del catalizador [14]. El pH de la solución final debe estar entre 3 y 3.5, debido a que un pH menor de 3 destruiría la zeolita.
- f. Una vez obtenida la solución de catalizador, se somete a un proceso de secado por atomización para obtener partículas de tamaños entre 20 y 100 μm .
- g. Posteriormente el catalizador se lava con agua desionizada caliente para remover las sales solubles y posibles impurezas; se seca a 150 °C por un periodo de 1 h y se calcina a 600 °C por 2 h. Todas las muestras de catalizadores son sometidas a las mismas condiciones de secado y calcinación anteriormente descritas, debido a la influencia que tiene la temperatura y tiempo de calcinación sobre la estructura final de poros [12]. El catalizador obtenido después del proceso de calcinación se denomina catalizador fresco.

2.1.2 Catalizadores Series B, D y E.

- a. Se preparó una solución acuosa al 15% en peso de sílice comercial, para mejorar la manipulación de la suspensión [14]. Esta solución debe ser agitada fuertemente el tiempo suficiente para que el pH se estabilice, este pH está alrededor de 9.6.
- b. Se mezcló $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ con agua desionizada hasta obtener una solución al 15% en peso, ésta solución se agrego a la solución acuosa de sílice comercial para así obtener la solución de sílice-alúmina, la solución se agita fuertemente hasta estabilización del pH alrededor de 2.2.

- c. Se ajustó y controló el pH a 3.5, agregando $\text{NH}_4(\text{OH})$ para evitar la gelificación del sol.
- d. Se adicionó caolín al sol obtenido con agitación intensa.
- e. Para los catalizadores de las series B y D, se adiciona una suspensión acuosa de Zeolita USY, para que la zeolita sea fácilmente dispersada dentro de la suspensión ligante-caolín sin formación de grumos.
- f. El contenido total de sólidos suspendidos en la solución de catalizador debe estar entre 30 y 35% en peso. El pH de la solución final debe estar entre 3 y 3.5, debido a que un pH menor de 3 destruiría la zeolita.
- g. Una vez obtenida la solución de catalizador, se somete a un proceso de secado por atomización.
- h. Posteriormente el catalizador se lava con agua desionizada caliente para remover las sales solubles y posibles impurezas; se seca a 150 °C por un periodo de 1 h y se calcina a 600 °C por 2 h.

2.1.3 Catalizadores Serie C

- a. Se preparó una solución acuosa al 15% en peso de $[\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}]_x$. Esta solución debe ser agitada fuertemente el tiempo suficiente para que el pH se estabilice, este pH esta alrededor de 4.
- b. Se ajustó y controló el pH a 3.5, agregando HNO_3 y se agito fuertemente por un periodo de 30 minutos, tiempo durante el cual se realiza la polimerización [15, 16].
- c. Se adicionó caolín a la solución obtenida en el paso (b) con agitación intensa.
- d. Se adicionó una suspensión acuosa de Zeolita USY.
- e. El contenido total de sólidos suspendidos en la solución de catalizador debe estar entre 30 y 35% en peso. El pH de la solución final debe estar entre 3 y 3.5.
- f. Una vez obtenida la solución de catalizador, se somete a un proceso de secado por atomización.
- g. Posteriormente el catalizador se lava con agua desionizada caliente para remover las sales solubles y posibles impurezas; se seca a 150 °C por un periodo de 1 h y se calcina a 600 °C por 2 h.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Todos los catalizadores se analizaron físicamente utilizando las siguientes técnicas de caracterización:

- Difracción de rayos X (DRX).
- Presión capilar por el método de inyección de mercurio.
- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).
- Determinación áreas específicas, microporosas y mesoporosas.

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

Esta técnica se realizó con el objetivo de calcular el tamaño de unidad de celda (TUC) de la zeolita y los catalizadores preparados. Las muestras fueron colocadas en el portamuestra del equipo sin ningún tratamiento. Para el manejo de los datos se utilizó el software Philips Analytical X-Ray. Para el cálculo del TUC los picos fueron indexados con base en los índices de Miller y alimentados al software Lapod.

El aparato utilizado fue un difractómetro en polvo marca SIEMENS D5000, que utiliza como fuente de radiación la línea $K\alpha$ del Cu y utiliza como filtro para asegurar la monocromaticidad una lámina de Ni. El análisis defleca los ángulos de difracción para valores de 2θ dentro del intervalo de 50 a 60 °.

2.2.2 Ensayo para presión capilar por el método de inyección de mercurio.

Con ésta técnica puede determinarse el tamaño y el volumen de poros y la distribución de diámetro de poros [17]. Este procedimiento desarrolla la curva de presión capilar contra saturación de aire usando la técnica de inyección de mercurio.

La prueba se llevó a cabo utilizando el porosímetro de intrusión y extrusión de mercurio AUTOPORE II 9220, el cual está equipado con cuatro cámaras de baja presión, donde básicamente se realiza el llenado del portamuestras con el mercurio y se determinan los primeros puntos de presión capilar de la muestra. Cuenta también con dos cámaras de alta presión donde se efectúa la inyección de mercurio hasta una presión

de 60.000 psi, para evaluar el resto de la curva de presión capilar y la porosidad. El procedimiento técnico utilizado está soportado por la norma ASTM D 4404-84.

2.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

El aspecto general estructural de las superficies de sólidos, así como el tamaño medio de las partículas que constituyen los catalizadores se determinó en un microscopio electrónico Leo 1450VP, equipado con sistema de rayos X por energía dispersa OXFORD INCA. Se trabajó sobre las muestras recubiertas con oro. Las imágenes observadas, se obtienen usando un detector de electrones retrodispersos (BSE), los contrastes de intensidad que se observan dependen principalmente del número atómico promedio. Las zonas más claras en BSE corresponden a un número atómico promedio elevado, en tanto que las oscuras pertenecen a números atómicos bajos. El tipo de detector EDX empleado permite detectar todos los elementos que se encuentren en la zona analizada, en una concentración superior al 0.2% en peso.

2.2.4 Determinación áreas específicas, microporosas y mesoporosas.

Una característica estructural de gran importancia en el diseño de un catalizador es el área específica, para calcularla se utilizó el método BET. Este método determina las áreas específicas de los catalizadores, a partir del análisis de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno gaseoso a la temperatura del nitrógeno líquido, usando el equipo GEMINI 2375. El principio del método está dado por la medida de las diferencias de presión causados por la introducción de un volumen fijo de nitrógeno a un catalizador desgasificado en el equipo de prueba.

Las áreas mesoporosa y microporosa se calcularon a partir de las ecuaciones propuestas por Harkins y Jura. El Método empleado para esta determinación se denomina método BJH. La incertidumbre de los resultados son: área microporosa ± 5 m²/g y área mesoporosa ± 3 m²/g.

Las áreas totales presentadas por los catalizadores antes y después del proceso de desactivación, permiten determinar la estabilidad térmica e hidrotérmica de los

mismos, la estabilidad térmica es evidenciada por el % de retención, el cual se determinó por la ecuación 1.

$$\% \text{ Retención} = \frac{\text{Área.Despues.Desactivación}}{\text{Área.Antes.Desactivación}} * 100 \quad (1)$$

2.3 DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO.

El comportamiento catalítico de los catalizadores se estudió partiendo de:

- Tratamiento de desactivación hidrotérmica.
- Evaluación de la actividad catalítica.

2.3.1 Desactivación hidrotérmica.

Con el objeto de simular el proceso de envejecimiento que sufre el catalizador en el regenerador de las unidades de ruptura catalítica, todos los catalizadores frescos fueron sometidos a un proceso de desactivación hidrotérmica a 760° C, durante un período de 4 h en una atmósfera 100% vapor de agua. El catalizador obtenido después del proceso de desactivación hidrotérmica se denomina catalizador desactivado.

2.3.2 Actividad catalítica.

La actividad de los catalizadores desactivados hidrotérmicamente se determinó en la unidad de microactividad (MAT), utilizando dos cargas de alimentación con propiedades fisicoquímicas diferentes, un gasóleo liviano parafínico proveniente de la destilación del crudo Cusiana en el intervalo 321 a 427 °C, y un gasóleo liviano nafténico proveniente de la destilación del crudo LCT en el intervalo 321 a 427 °C, las propiedades fisicoquímicas de estos gasóleos se encuentran reportadas en el **Anexo A**.

El procedimiento utilizado en este ensayo MAT se sustenta en la Norma ASTM D5154-03. Para el estudio del desempeño catalítico de los diferentes catalizadores preparados, se fijaron condiciones operacionales que han sido evaluadas previamente en el ICP. Las condiciones operacionales de la unidad MAT establecidas son:

- Temperatura de reacción: 505 °C
- Peso de catalizador en el reactor: 5.0 g.
- Cantidad de carga: 1.0 g.
- Tiempo de inyección: 75 s.

El efluente líquido de la reacción (REL) se analizó por destilación simulada, el producto gaseoso (REG) se recogió y se envió para cromatografía de gases, finalmente, se determinó la cantidad de carbón producido durante la reacción, que está depositado sobre el catalizador. La cantidad de carga inyectada, los productos líquidos, gaseosos y el contenido de carbón, permitieron realizar el balance de masa de la reacción. Para que el ensayo sea confiable, el balance de masa debe estar entre 96 y 103 % peso.

El análisis de los productos del MAT permite establecer el balance masa, la conversión, los rendimientos o selectividad de cada una de las siguientes fracciones de la reacción:

Gas seco	:	H ₂ , C ₁ , C ₂ , C ₂₌ y H ₂ S
GLP	:	C ₃ y C ₄ , olefinas y parafinas
Gasolina	:	C ₅ olefinas y parafinas e hidrocarburos hasta 220 °C.
ALC	:	Hidrocarburos entre 221-342 °C.
Coque	:	Carbón depositado sobre el catalizador.
<i>Slurry</i>	:	Hidrocarburos con puntos de ebullición superiores a 342 °C, presentes en el efluente líquido de la reacción, que comprenden principalmente los productos pesados que constituyen la carga de alimentación y que no reaccionan durante el ensayo MAT.

La relación de conversión total (ecuación 2), indica el porcentaje de carga que ha sido convertida a productos, y se expresa de la siguiente manera:

$$\text{Conv Total} = 100 - \text{slurry} (\% \text{peso}) \quad (2)$$

A continuación se describen los diferentes métodos analíticos requeridos para un análisis completo de microactividad MAT.

2.3.2.1 Análisis de carbón (LECO).

El objetivo de éste análisis era determinar la cantidad de carbón depositado sobre el catalizador durante la reacción de ruptura catalítica. Este resultado permitió calcular el rendimiento de coque producido por el catalizador a las condiciones del ensayo catalítico. En este ensayo, una muestra de 0.05-0.25 g de catalizador se mezcló en un crisol de cerámica con aceleradores de Fe y Cu para garantizar la total combustión del carbón en un horno de inducción a 1366 K en corriente de oxígeno puro. El CO₂ producido se cuantificó en un detector infrarrojo. Para cada muestra se realizaron dos análisis, cuya diferencia debía ser inferior de $\pm 0.02\%$.

2.3.2.2 Evaluación del efluente líquido del MAT (REL).

El análisis del REL del MAT, se realizó por destilación simulada, siguiendo el procedimiento estandarizado en el laboratorio de cromatografía del ICP. El sistema cromatográfico se compone de:

- Cromatógrafo de Gases HP 6890 y un HP5890 II, con un puerto de inyección tipo On colon para destilación simulada, detector de ionización de llama - FID. Inyector Automático. Los volúmenes de inyección deben estar entre 0.1 y 1 μl para no sobrecargar la columna de separación.
- Columna Megabore: Metil silicona (10 m x 0.53 mm x 2.65 μm). El gas de arrastre es He a un flujo 15 ml/min y al detector FID, una mezcla aire (300 o 450 ml/min), Hidrógeno (30 ml/min).

Las condiciones cromatográficas empleadas fueron: temperatura inicial 308 K, velocidad de calentamiento 12 °C/min, temperatura final 648 K, tiempo final 17 min, temperatura del detector 663 K y temperatura del inyector 373– 648 K (20 °C/min).

2.3.2.3 Evaluación del efluente gaseoso del MAT (REG).

El REG se analizó en un cromatógrafo de gases Varian Start 3600 configurado para estudiar muestras típicas de gas de refinería con una concentración de H₂ $\leq 25\%$. Este

equipo tiene dos sistemas analíticos independientes, uno utiliza nitrógeno como gas de arrastre y el otro helio.

2.4 EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL CORTE DE ALC.

La calidad del ALC producido en FCC se mejora a medida que se incrementa la longitud de la cadena de sus componentes y el contenido de saturados, sin embargo es afectado negativamente con el aumento en el contenido de aromáticos, en especial de los diaromáticos debido a que estos compuestos afectan la combustión y disminuyen la autoignición del combustible. Letzsch y col. [5] presentan una correlación inversa entre el número de cetano y los aromáticos presentes en el corte de ALC.

Restricciones ambientales en el contenido de S presente en los combustibles líquidos, exige controlar el contenido de compuestos azufrados en el ALC, una porción de los aromáticos azufrados presentes en la carga terminan en el corte de ALC como tiofenoaromáticos y son estos los que determinan la cantidad de S presente en el corte de ALC.

Para el análisis de la calidad de ALC en lo que respecta a contenido total de saturados, aromáticos y tiofenoaromáticos se combinó la espectrometría de masas de baja resolución acoplada a la cromatografía de gases para evaluar los cambios que, en la composición química tipo hidrocarburo del corte de ALC, producía las variaciones en las características del catalizador y las propiedades fisicoquímicas de la carga. Se definió el corte de ALC en el intervalo de 221 a 342 °C; los compuestos identificados que lo limitaban fueron el naftaleno (217,9°C) y el antraceno (342°C), y fue entre este intervalo que se determinó el espectro promedio, utilizando un peso molecular promedio constante previamente definido, se determinó con ayuda del método INT101, desarrollado por INTEVEP S.A, la distribución volumétrica de componentes, es decir la composición de la mezcla en el intervalo de interés. Los resultados obtenidos con el método permitieron cuantificar la cantidad de saturados, monoaromáticos, diaromáticos, etc. presentes en la muestra. Por este procedimiento se obtuvo en forma general información acerca de la composición química del ALC, la

cual es alimentada a una correlación que permite predecir a partir de esta información el índice de cetano.

3. RESULTADOS

En este capítulo se presentan y analizan los resultados, los cuales se encuentran divididos en dos aspectos fundamentales: el análisis del efecto de la variación de la relación zeolita/matriz y el análisis del efecto de la variación del contenido de Al_2O_3 en el ligante.

3.1 EFECTO DE LA VARIACIÓN EN LA RELACIÓN ZEOLITA/MATRIZ Y EL TIPO DE LIGANTE SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.

En ésta sección se presenta los resultados obtenidos con los catalizadores de las series A, B y C evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico. Para mayor claridad en su presentación se ha dividido en tres secciones:

- Propiedades físicas de los catalizadores.
- Comportamiento catalítico de los catalizadores.
- Calidad del ALC.

3.1.1 Propiedades físicas.

En la Tabla 3 se presenta los datos de áreas específicas: totales, microporosas y mesoporosas de los catalizadores de las series A, B y C, medidas antes y después del proceso de desactivación hidrotérmica. En esta tabla se observa una relación directa entre el contenido de zeolita, las áreas totales, microporosas y mesoporosas obtenidas tanto antes como después del proceso de desactivación; a iguales contenidos de zeolita los catalizadores de la serie A presentan las mayores áreas totales y mesoporosas pero reportan las áreas microporosas más bajas, mientras los catalizadores de la serie C presentan mayores áreas microporosas. Adicionalmente, se observa que las áreas totales, microporosas y mesoporosas disminuyen después del proceso de desactivación hidrotérmica.

Tabla 3. Características texturales de los catalizadores de las series A, B y C.

Zeolita %peso	Relación Z/M	Á. Microporosa (m ² /g)		Á. Mesoporosa (m ² /g)		Á. Total (m ² /g)	
		AD ¹⁾	DD ²⁾	AD ¹⁾	DD ²⁾	AD ¹⁾	DD ²⁾
SERIE A. Catalizador de Sílice (100% SiO₂)							
0	0	-	-	68.01	52.99	68.01	52.99
10	0.43	35.35	32.69	96.12	77.00	131.47	109.69
20	0.96	83.60	74.43	112.83	77.68	196.42	152.11
30	1.24	121.65	125.72	120.87	101.14	242.53	226.86
SERIE B. Catalizador de Sílice-Alúmina (90% SiO₂-10% Al₂O₃)							
0	0	-	-	58.53	43.97	58.53	43.97
10	0.70	39.94	35.76	71.69	50.94	111.62	86.70
20	1.06	82.72	69.78	83.74	65.73	166.46	135.51
30	1.42	123.85	107.28	101.11	75.48	224.96	182.76
SERIE C. Catalizador de Alúmina (100% Al₂O₃)							
10	0.91	46.48	34.55	41.14	37.91	87.63	72.46
20	1.34	97.23	82.99	70.60	61.82	167.82	144.81
30	1.98	143.90	114.80	67.70	58.03	211.60	172.83

¹⁾ AD: Antes de desactivación

²⁾ DD: Después de desactivación.

La Tabla 4 relaciona la variación en la relación zeolita/matriz con el % de retención de área específica, el volumen de poro y la densidad aparente medida a los catalizadores antes del proceso de desactivación hidrotérmica.

Tabla 4. Propiedades físicas de los catalizadores Series A, B y C.

Relación zeolita/matriz	%Ret. ¹⁾ A. Total	Volumen poro (mL)	Densidad aparente(g/mL)
SERIE A. Catalizador de Sílice			
0	77.91	-	-
0.425	83.44	0.1483	0.6351
0.958	77.44	0.1620	0.5748
1.243	93.54	0.1842	0.5352
SERIE B. Catalizador de Sílice-Alúmina			
0	75.13	0.1165	0.7512
0.702	77.68	0.1314	0.6907
1.062	81.41	0.1553	0.6135
1.421	81.24	0.1845	0.5425
SERIE C. Catalizador de Alúmina			
0.911	82.69	0.1432	0.6824
1.343	86.29	0.1701	0.6002
1.978	85.72	0.1781	0.5638

¹⁾% Ret. A. Total: % Retención (Ecuación 1) para las áreas totales.

En la Tabla 4 se observa aumentos en el volumen de poros y disminuciones en la densidad aparente a medida que se incrementa la relación zeolita/matriz en los catalizadores de las series A, B y C. Adicionalmente, el % de retención de áreas totales supera en todos los catalizadores el 70%, siendo un indicador bastante positivo de la estabilidad térmica e hidrotérmica de los catalizadores analizados.

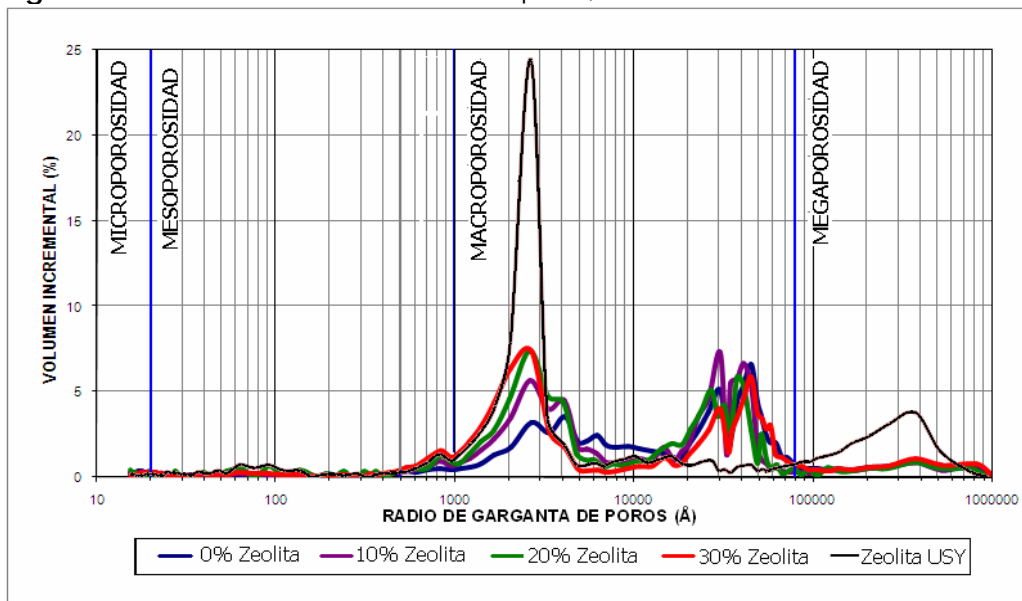
3.1.2 Distribución de tamaño de poro

Se presenta la distribución de tamaño de poro de los catalizadores en el intervalo de 0 a 1000000 Å. Se muestran los resultados para cada una de las series de catalizadores preparadas.

3.1.2.1 Catalizadores serie A, Ligante Sílice

En la Figura 1 se presenta la distribución de tamaño de poro, para los catalizadores de la serie A.

Figura 1. Distribución de tamaño de poro, catalizadores de la serie A.



En los catalizadores analizados en la Figura 1, presentan de manera general tendencias parecidas, los picos de mayor intensidad se presentan en la zona de 1000 a 80000 Å, la cual se denomina zona de macroporosidad y se incrementa la intensidad del primero

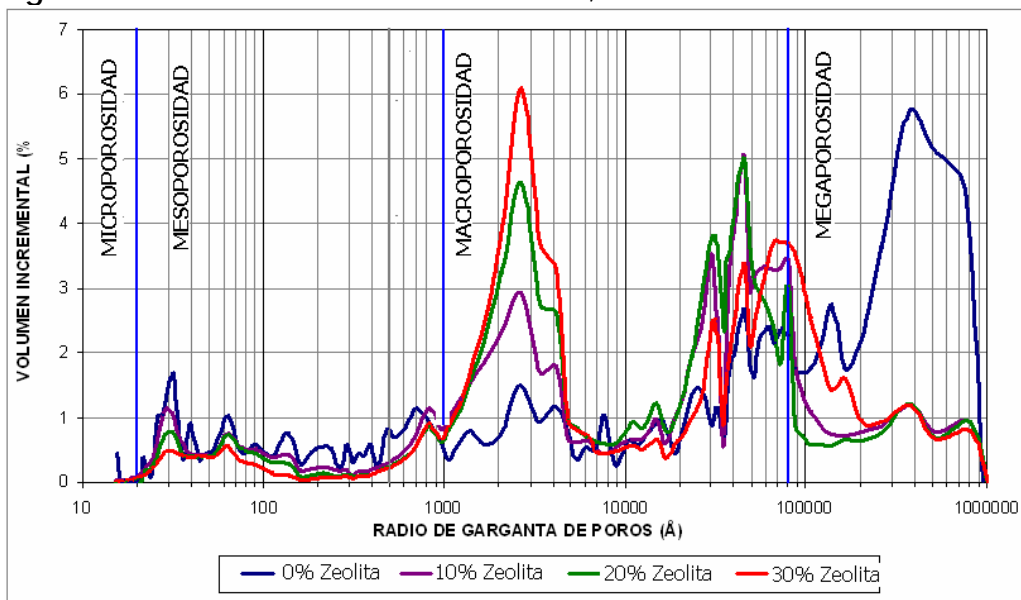
de estos picos a medida que se aumenta la relación zeolita/matriz. En esta zona la zeolita USY presenta únicamente un pico siendo este de gran intensidad en el intervalo de 2000 a 3000 Å. De acuerdo a esta observación se puede deducir que la zeolita aporta macroporosidad a los catalizadores.

En la zona de microporosidad, es decir de 0 a 20 Å no se encuentran picos de gran intensidad. En la zona mesoporosa, es decir de 20 a 1000 Å, la cual aporta una importante actividad catalítica [18], el aumento en el contenido de zeolita incrementa ligeramente la intensidad del pico ubicado entre 700 y 1000 Å. En la zona megaporosa, 80000 Å en adelante, los catalizadores presentan un comportamiento semejante, pero esta zona no es de real importancia para el craqueo catalítico.

3.1.2.2 Catalizadores serie B, Ligante Sílice-alúmina

En la Figura 2 se presenta la distribución de tamaño de poro, para los catalizadores de la serie B.

Figura 2. Distribución de Tamaño de Poro, catalizadores de la serie B.



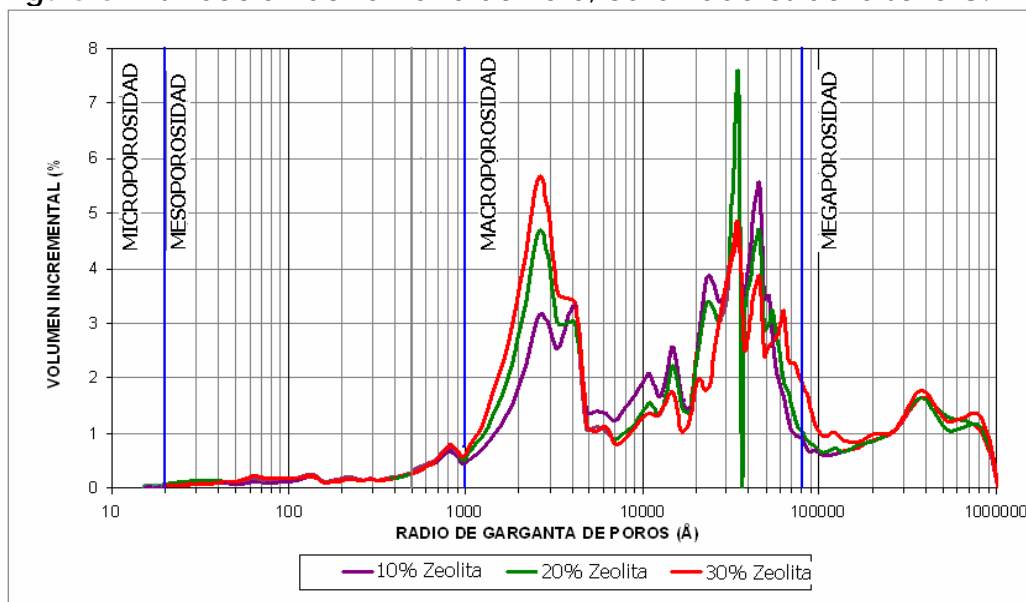
Los catalizadores presentados en la Figura 2, presentan en la zona de macroporosidad tendencias parecidas, el primero de los picos aumenta su intensidad a medida que se

incrementa la relación zeolita/matriz. En la zona de mesoporosidad se observa que la intensidad de los picos disminuye con el aumento de la relación zeolita/matriz, esto es atribuido al aporte significativo en mesoporos de la matriz del catalizador.

3.1.2.3 Catalizadores serie C, Ligante Alúmina

En la Figura 3 se presenta la distribución de tamaño de poro, para los catalizadores de la serie C.

Figura 3. Distribución de Tamaño de Poro, catalizadores de la serie C.



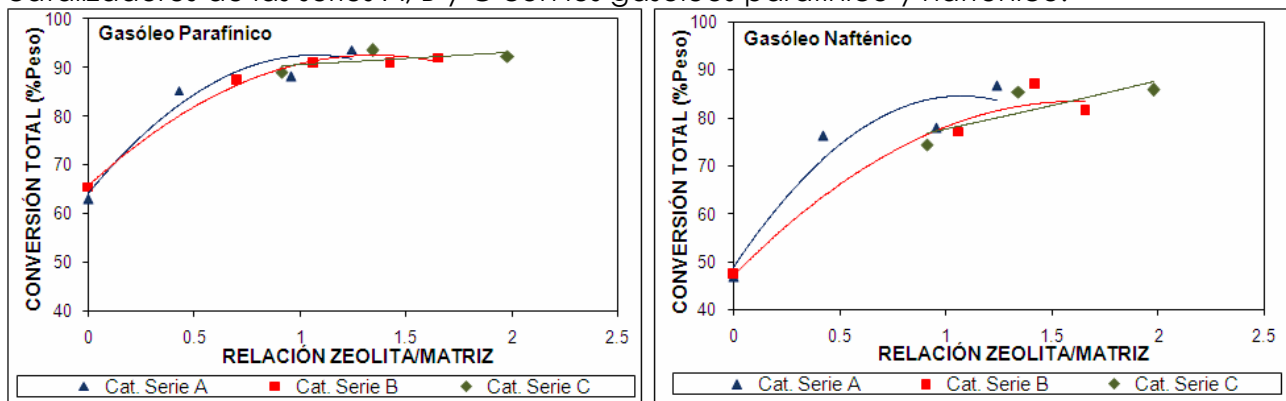
En la Figura 3 se observa que los catalizadores de la serie C se comportan de una manera similar en las zonas mesoporosa y megaporosa y no se registran incrementos considerables en la intensidad de los picos. En la zona de macroporosidad se observan dos picos de diferente intensidad cuando se modifica el contenido de zeolita. Al igual que los catalizadores de las series A y B, estos catalizadores aumentan la intensidad del primero de los picos en la zona macroporosa a medida que se incrementa la relación zeolita/matriz, confirmando el aporte de macroporos realizado por la zeolita.

3.1.3 Comportamiento catalítico

En esta sección se presenta los rendimientos a productos más importantes del proceso de ruptura catalítica, obtenidos al evaluar los catalizadores de las series A, B y C desactivados, con los gasóleos nafténico y parafínico. El **Anexo B**, contiene tablas con la información completa de los rendimientos obtenidos con estos catalizadores, en las cuales están basadas las siguientes figuras.

En la Figura 4 se observa el impacto que ejerce el contenido de zeolita sobre la conversión total, para las tres series de catalizadores evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico.

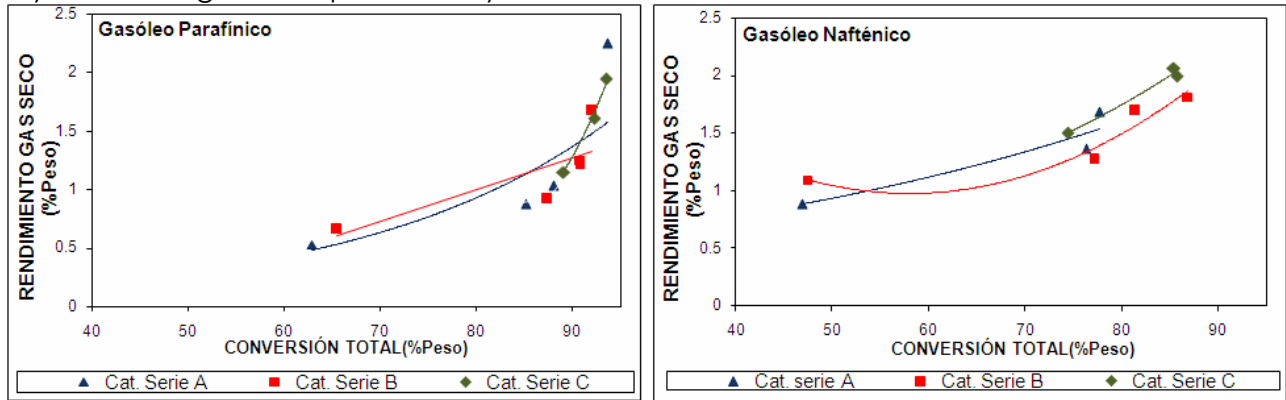
Figura 4. Relación entre la conversión total y la relación zeolita/matriz para los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico.



En la Figura 4 se observa tendencias generales al aumento en la conversión total con el incremento en el contenido de zeolita; los catalizadores evaluados con el gasóleo parafínico presentan mayores conversiones totales en todos los casos; adicionalmente, con el gasóleo nafténico los catalizadores de la serie C presentan mayores conversiones totales.

La Figura 5 muestra el perfil de rendimientos en peso a gas seco para los catalizadores de las series A, B y C.

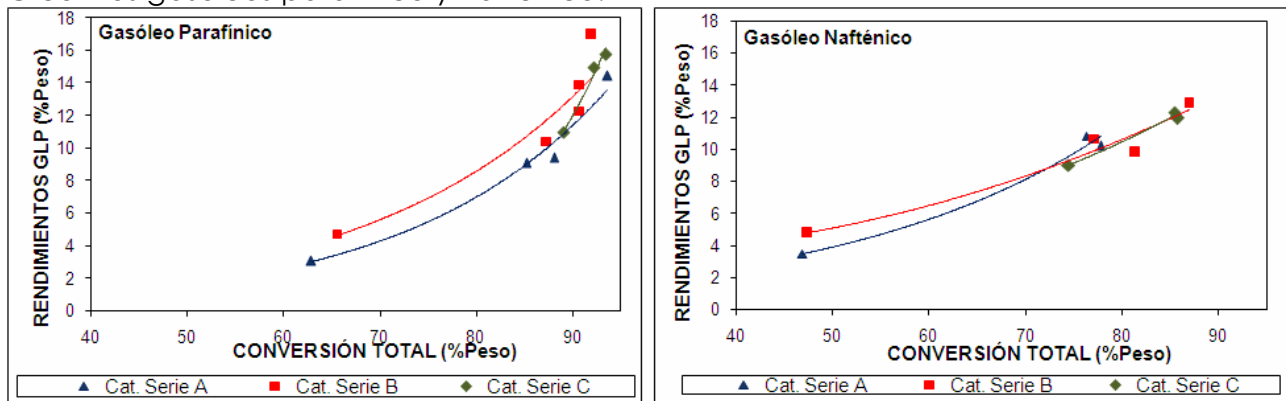
Figura 5. Rendimientos a gas seco, obtenidos al evaluar los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico.



En la Figura 5 se observa que aumentos en la conversión total incrementa los rendimientos a gas seco; con el gasóleo parafínico se obtienen mayores rendimientos a gas seco para las tres series de catalizadores; con el gasóleo nafténico los catalizadores de la serie C presentan mayores rendimientos a gas seco.

La Figura 6 muestra el perfil de rendimientos en peso a GLP para los catalizadores de las series A, B y C.

Figura 6. Rendimientos a GLP, obtenidos al evaluar los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico.

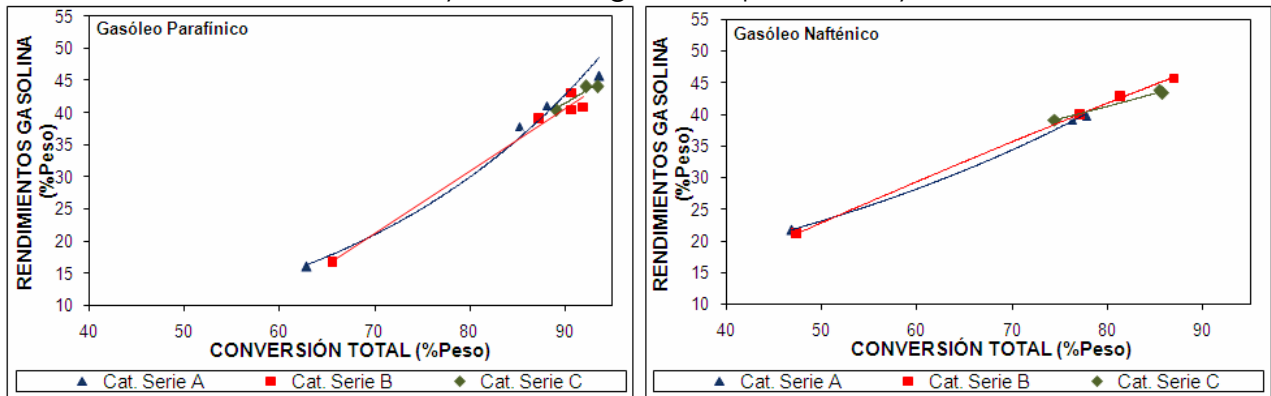


En la Figura 6 se observa que los rendimientos a GLP aumentan con el incremento en la conversión total, obteniéndose en general mayores rendimientos a GLP con el gasóleo parafínico, esta diferencia en rendimientos a GLP de los gasóleos se disminuye a

medida que disminuye la conversión total, es decir los contenidos de zeolita en el catalizador.

En la Figura 7 se relaciona los rendimientos a gasolina y la conversión total de los catalizadores de las series A, B y C, con los gasóleos parafínico y nafténico.

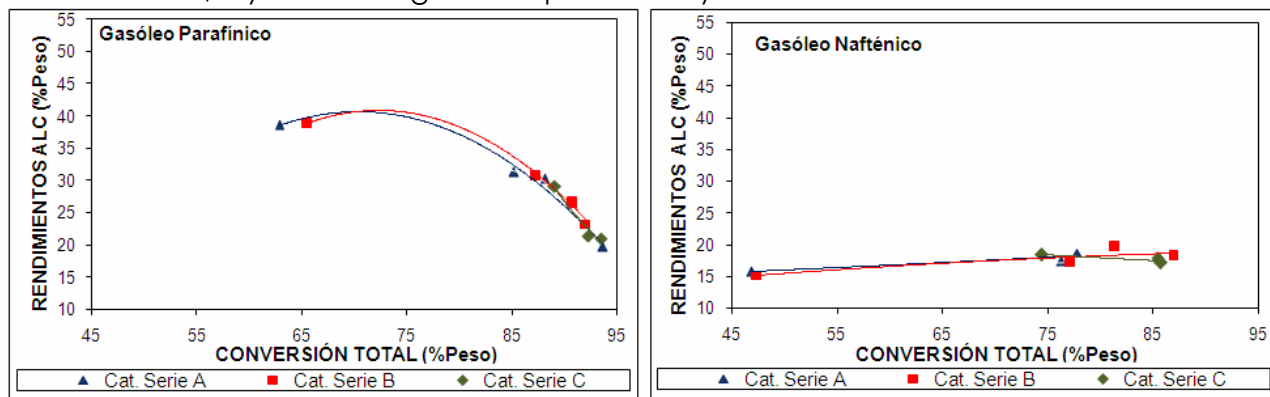
Figura 7. Relación entre los rendimientos a gasolina y la conversión total para los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico.



En la Figura 7 se observan aumentos en los rendimientos a gasolina con el incremento en la conversión total. Adicionalmente, se alcanzan mayores rendimientos a gasolina con el gasóleo nafténico; la diferencia en rendimientos a gasolina obtenidos con los gasóleos nafténico y parafínico disminuye con el aumento en la conversión total.

En la Figura 8 se relacionan los rendimientos a ALC y la conversión total, obtenidos al evaluar los catalizadores de las series A, B y C.

Figura 8. Relación entre los rendimientos a ALC y la conversión total en los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico.



En la Figura 8 se observa que los catalizadores de las tres series presentan tendencias inversas cuando se evalúan los rendimientos a ALC con las cargas parafínica y nafténica, con el gasóleo parafínico se obtienen rendimientos a ALC superiores al 35% en peso cuando el contenido de zeolita en el catalizador es nulo, a medida que los contenidos de zeolita aumentan los rendimientos a ALC disminuyen rápidamente, caso contrario se da cuando estos catalizadores son evaluados con el gasóleo nafténico; en este caso, los rendimientos a ALC aumentan discretamente a medida que se incrementa la conversión total.

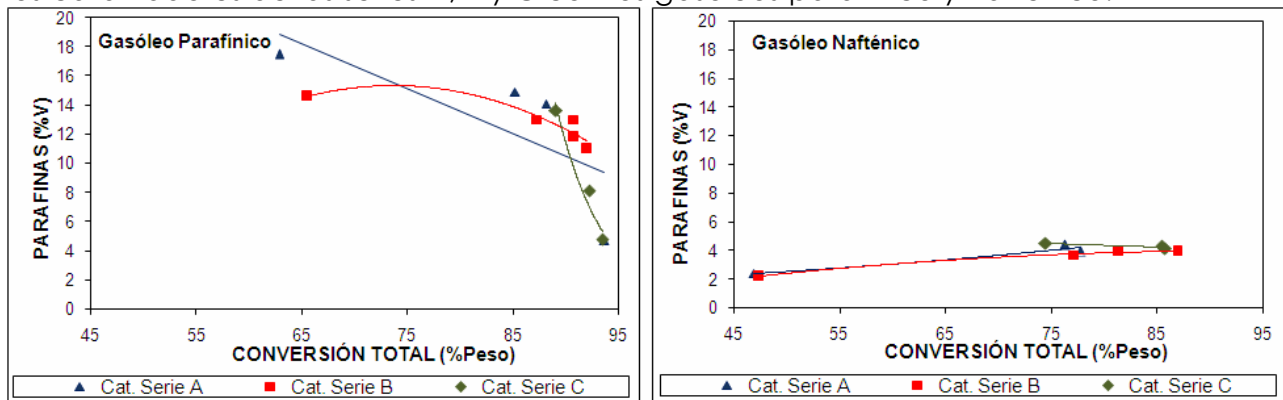
Al analizar los catalizadores de la serie C, se observa que los rendimientos a ALC obtenidos al evaluar estos catalizadores con el gasóleo nafténico se mantienen prácticamente constantes, con el gasóleo parafínico los rendimientos a ALC disminuyen en general con el aumento en la conversión total. Adicionalmente, se destaca que para los catalizadores de las tres series analizadas se obtienen mayores rendimientos a ALC con el gasóleo parafínico.

3.1.4 Calidad del ALC

A continuación se presenta el análisis de la calidad del corte de ALC, obtenido como efluente de la reacción de ruptura catalítica con los catalizadores de las series A, B y C con las cargas parafínica y nafténica. Las tablas que contienen la información con la cual se construyeron las figuras que se van a analizar se encuentran en el **Anexo B**.

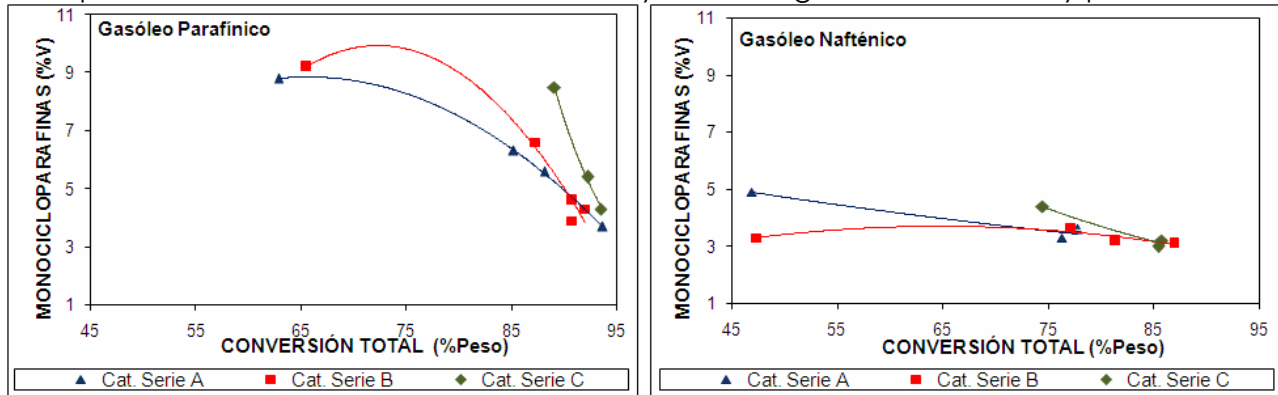
En la Figura 9 se presenta la relación entre el contenido de parafinas que constituyen el corte de ALC obtenidos al evaluar los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico y la conversión total. En esta figura se observa que con el gasóleo parafínico se obtiene en general disminuciones en el contenido de parafinas presentes en el ALC a medida que se incrementa la conversión total, obteniéndose con los catalizadores de la serie C los menores contenidos de parafinas; con el gasóleo nafténico los catalizadores de las series A y B presentan leves aumentos en el contenido de parafinas con el incremento en la conversión total, en el caso de los catalizadores de la serie C no se observan cambios. Los catalizadores de la serie A presentan con el gasóleo parafínico mayores contenidos de parafinas en el ALC; con el gasóleo nafténico el contenido de parafinas en el ALC es significativamente inferior a los obtenidos con el gasóleo parafínico.

Figura 9. Relación entre el contenido de parafinas en el ALC y la conversión total para los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico.



En la Figura 10 se presenta la relación entre el contenido de monocicloparafinas que constituyen el corte de ALC y la conversión total.

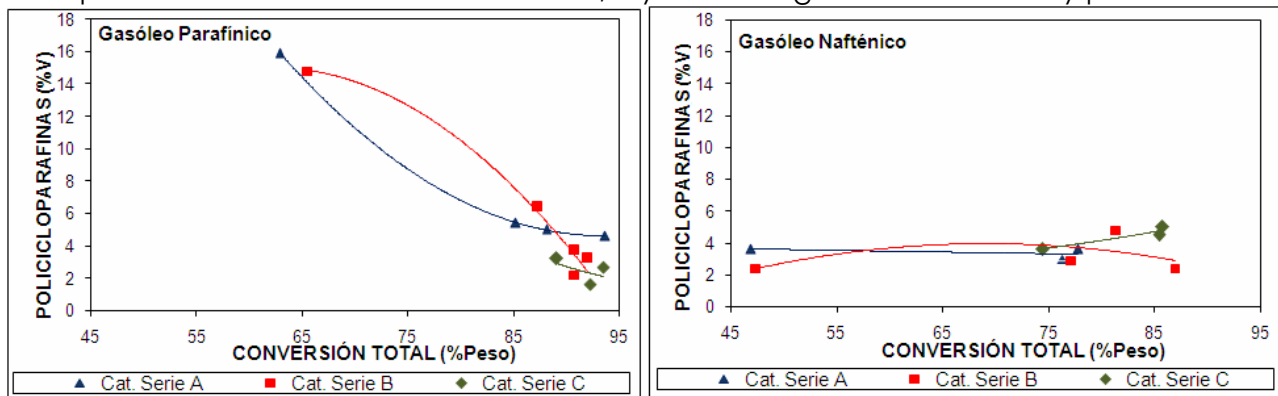
Figura 10. Relación entre el contenido de monocicloparafinas en el ALC y la conversión total para los catalizadores de las series A, B y C con el gasóleo nafténico y parafínico.



La Figura 10 muestra que los contenidos de monocicloparafinas son en general disminuidos con el aumento en la conversión total, esta tendencia es más pronunciada con los catalizadores de la serie C evaluados con el gasóleo parafínico, con este gasóleo se obtienen mayores contenidos de monocicloparafinas comparados con los obtenidos con el gasóleo nafténico.

La Figura 11 presenta la relación entre el contenido de policicloparafinas que constituyen el corte de ALC, obtenidos al evaluar los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico.

Figura 11. Relación entre el contenido de policicloparafinas en el ALC y la conversión total para los catalizadores de las series A, B y C con el gasóleo nafténico y parafínico.

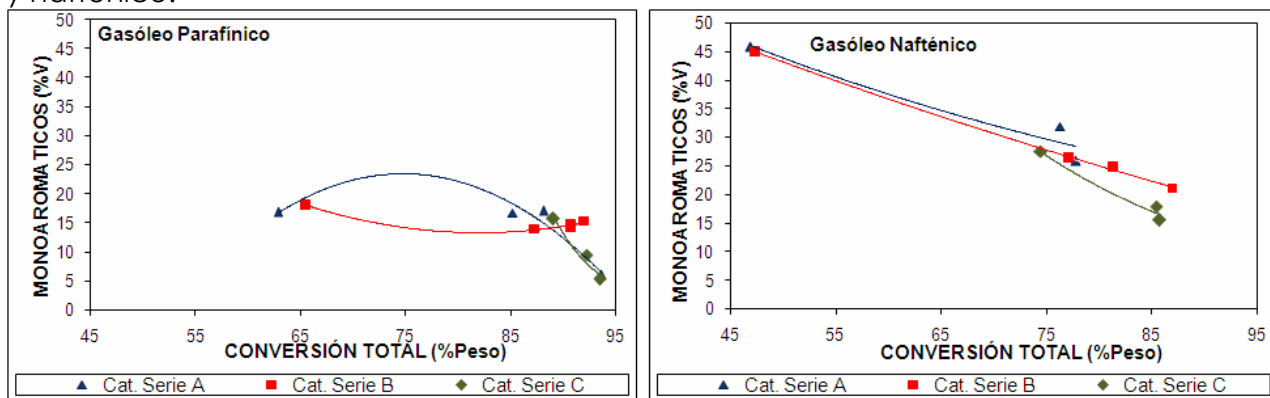


Los contenidos de policicloparafinas presentes en el ALC disminuyen de manera general con el aumento en la conversión total; adicionalmente, el contenido de

policicloparafinas obtenidos con la carga parafínica son superiores a los obtenidos con el gasóleo nafténico. Los catalizadores de la serie A presentan mayores contenidos de policicloparafinas con el gasóleo parafínico, y estos contenidos se vuelven constantes a conversiones totales superiores al 85% en peso; con el gasóleo nafténico, son los catalizadores de la serie C los que presentan mayores contenidos de policicloparafinas.

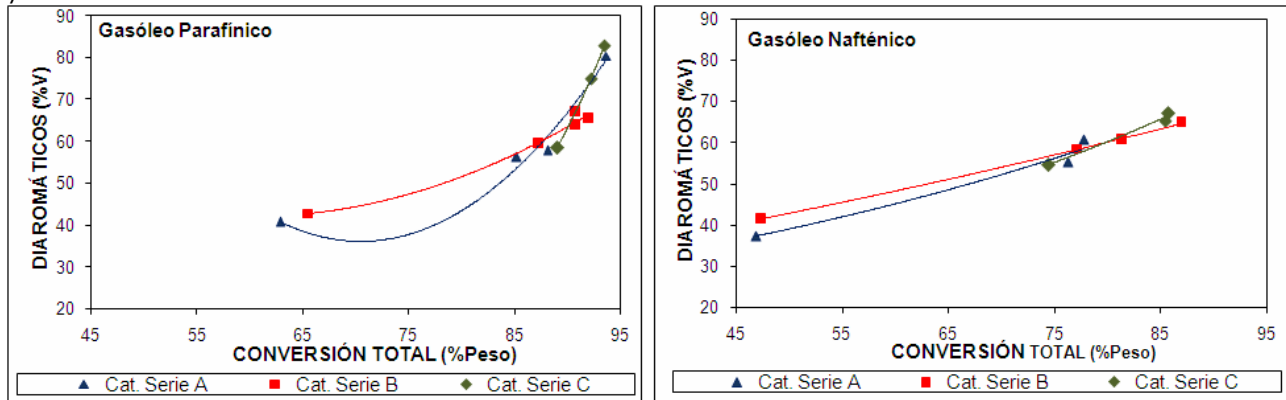
La Figura 12 presenta la relación entre el contenido de monoaromáticos que constituyen el corte de ALC, obtenidos al evaluar los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico. En esta figura se observa que los contenidos de monoaromáticos disminuyen con el aumento en la conversión total, al evaluar estos catalizadores con el gasóleo nafténico se presenta un perfil de descenso mayor que el obtenido con el gasóleo parafínico; con el gasóleo nafténico se obtienen mayores contenidos de diaromáticos en el ALC. Adicionalmente, los catalizadores de la serie C presentan los menores rendimientos de monoaromáticos, tanto al ser evaluados con el gasóleo parafínico como con el gasóleo nafténico.

Figura 12. Relación entre el contenido de monoaromáticos en la fracción de ALC y la conversión total para los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico.



La Figura 13 presenta la relación entre el contenido de diaromáticos que constituyen el corte de ALC, obtenidos al evaluar los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico.

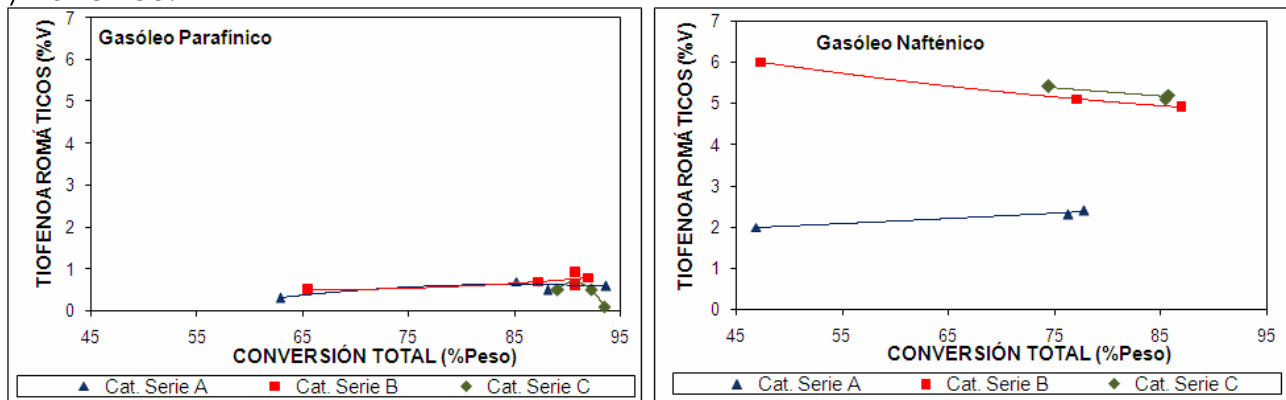
Figura 13. Relación entre el contenido de diaromáticos en la fracción de ALC y la conversión total para los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico.



En la Figura 13 se observa que aumentos en la conversión total aumenta los contenidos de diaromáticos en el ALC; al evaluar los catalizadores con el gasóleo parafínico se obtienen mayores contenidos de diaromáticos en el ALC. Los catalizadores de la serie C presentan mayores contenidos de diaromáticos cuando son evaluados con el gasóleo parafínico.

La Figura 14 presenta la relación entre el contenido de tiofenoaromáticos que constituyen el corte de ALC, obtenidos al evaluar los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico.

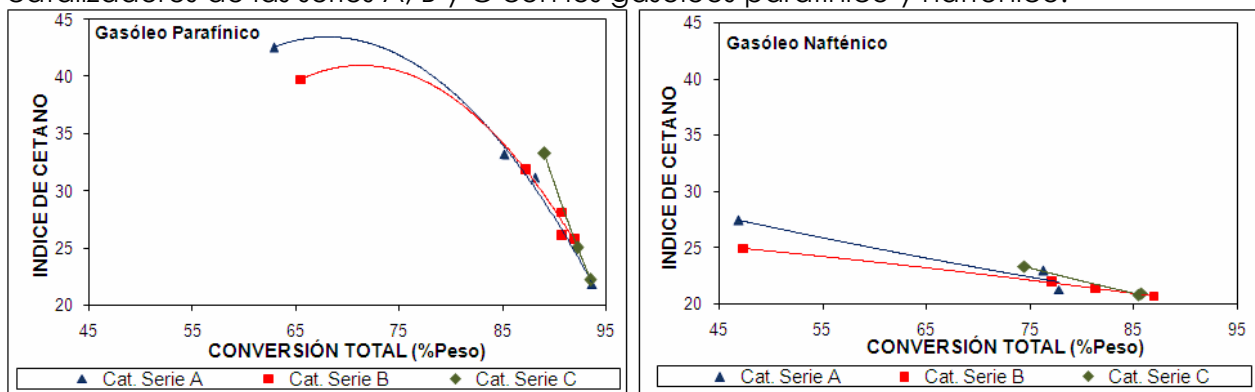
Figura 14. Relación entre el contenido de tiofenoaromáticos en la fracción de ALC y la conversión total para los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico.



En la Figura 14 se observa que al evaluar los catalizadores de la serie A con el gasóleo parafínico se presenta significativamente menores contenidos de tiofenoaromáticos que los obtenidos al evaluar estos catalizadores con el gasóleo nafténico. Al evaluar los catalizadores con el gasóleo nafténico los tiofenoaromáticos disminuyen con el aumento en la conversión total, presentándose con los catalizadores de la serie C los mayores contenidos de tiofenoaromáticos.

La Figura 15 presenta la relación entre el índice de cetano y la conversión total, obtenidos al evaluar los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico. En esta figura se observa al evaluar los catalizadores con el gasóleo parafínico aumentos en la conversión total disminuye el índice de cetano, los catalizadores de la serie A presentan mayores índices de cetano, adicionalmente, con este gasóleo se obtienen los mayores índices de cetano. Al evaluar los catalizadores con el gasóleo nafténico aumentos en la conversión total disminuyen el índice de cetano y los catalizadores de la serie C presentan mayores índices de cetano.

Figura 15. Relación entre el índice de cetano y la conversión total para los catalizadores de las series A, B y C con los gasóleos parafínico y nafténico.



3.2 EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL CONTENIDO DE Al_2O_3 , EN CATALIZADORES DE SÍLICE-ALÚMINA SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS.

En esta parte del trabajo se presenta los resultados obtenidos con los catalizadores de las series D y E, en los cuales se modifica el contenido de Al_2O_3 en el ligante entre 0 y

70% en peso. Los catalizadores de la serie D, contienen 20% de zeolita USY y los catalizadores de la serie E no tienen zeolita.

3.2.1 Propiedades físicas.

La Tabla 5 presenta los datos de áreas totales, microporosas y mesoporosas de los catalizadores de las series D y E, medidas antes y después del proceso de desactivación hidrotérmica. De esta tabla se destacan las altas áreas específicas y mesoporosas presentadas por los catalizadores de la serie D; con estos catalizadores se obtiene un mínimo en áreas mesoporosas cuando el contenido de Al_2O_3 en el ligante es de 30% en peso. En los catalizadores de la serie E, el aumento en el contenido de Al_2O_3 , disminuye las áreas específicas y mesoporosas.

Tabla 5. Características texturales de los catalizadores de las series D y E.

% Al_2O_3	Á. Total (m ² /g)		Á. microporosa(m ² /g)		Á. mesoporosa(m ² /g)	
	AD ¹⁾	DD ²⁾	AD ¹⁾	DD ²⁾	AD ¹⁾	DD ²⁾
SERIE D. Catalizadores ligante Sílice-Alúmina (20% Zeolita)						
0	196.42	152.11	83.60	74.43	112.83	77.68
10	175.56	133.83	88.73	74.89	86.83	58.94
30	168.81	127.71	88.03	74.49	80.78	53.23
50	182.57	137.10	87.65	69.51	98.32	67.60
70	187.83	133.80	83.53	62.17	104.30	71.62
SERIE E. Catalizadores ligante Sílice-Alúmina (0% Zeolita)						
0	68.01	52.99	-	-	68.01	52.99
10	58.53	43.97	-	-	58.53	43.97
30	51.35	39.54	-	-	51.35	39.54
50	43.61	34.37	-	-	43.61	34.37
70	44.00	30.52	-	-	44.00	30.52

(¹⁾) AD: Antes de desactivación

(²⁾) DD: Después de desactivación.

La Tabla 6, relaciona la variación del % Al_2O_3 en el ligante y el % de retención de área total, volumen de poro y la densidad aparente antes del proceso de desactivación, para los catalizadores de la serie D y E.

Tabla 6. Propiedades físicas de los catalizadores Series D y E.

% Al ₂ O ₃	%Ret ⁽¹⁾ A. Total	Volumen poro (mL)	Densidad aparente (g/mL)
SERIE D. Catalizadores ligante Sílice-Alúmina			
0	77.44	0.1612	0.5748
10	76.23	-	-
30	75.65	0.1685	0.6038
50	75.09	0.2051	0.5447
70	71.24	0.1446	0.6408
SERIE E. Catalizadores ligante Sílice-Alúmina			
0	77.91	0.1529	0.6297
10	75.13	0.1165	0.7512
30	77	0.1231	0.7601
50	78.81	0.1504	0.6567
70	69.37	0.1097	0.8161

(¹)% Ret. A. total: % Retención (Ecuación 1) para las áreas totales.

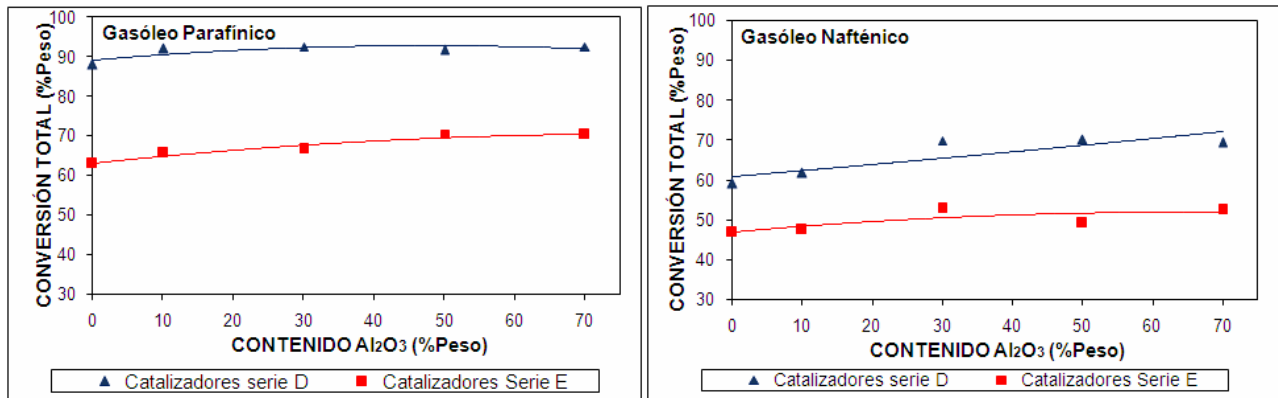
En la Tabla 6 se observa que los catalizadores de la serie E presentan densidades aparentes superiores, pero menores volúmenes de poro que los reportados con el catalizador de la serie D. Adicionalmente, los catalizadores de las series D y E presentan % de retención superiores a un 70%, siendo este un buen indicador de la estabilidad térmica e hidrotérmica de estos catalizadores.

3.2.2 Comportamiento catalítico

En esta sección se analizan los rendimientos a los productos más importantes del proceso de ruptura catalítica obtenidos al evaluar los catalizadores de las series D y E, con los gasóleos nafténico y parafínico. El **Anexo B** contiene tablas con la información completa de los rendimientos obtenidos con los catalizadores de las series D y E, en las cuales están basadas las siguientes figuras.

La Figura 16 relaciona las conversiones totales y el contenido de muestra el perfil de Al₂O₃ en el ligante, para los catalizadores de las series D y E, evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico.

Figura 16. Relación entre la conversión total y el contenido de Al_2O_3 en el ligante, obtenidos al evaluar los catalizadores de las series D y E con los gasóleos parafínico y nafténico.



En la Figura 16 se observa que los catalizadores de la serie D evaluados con el gasóleo parafínico presentan conversiones totales alrededor de 90% en peso, con un rango de variación de ± 2 ; estos catalizadores evaluados con el gasóleo nafténico presentan aumento en la conversión total con el incremento del contenido de Al_2O_3 en el ligante, estabilizándose la conversión alrededor de 88% en peso en el intervalo de 30 a 70% en peso de Al_2O_3 en el ligante.

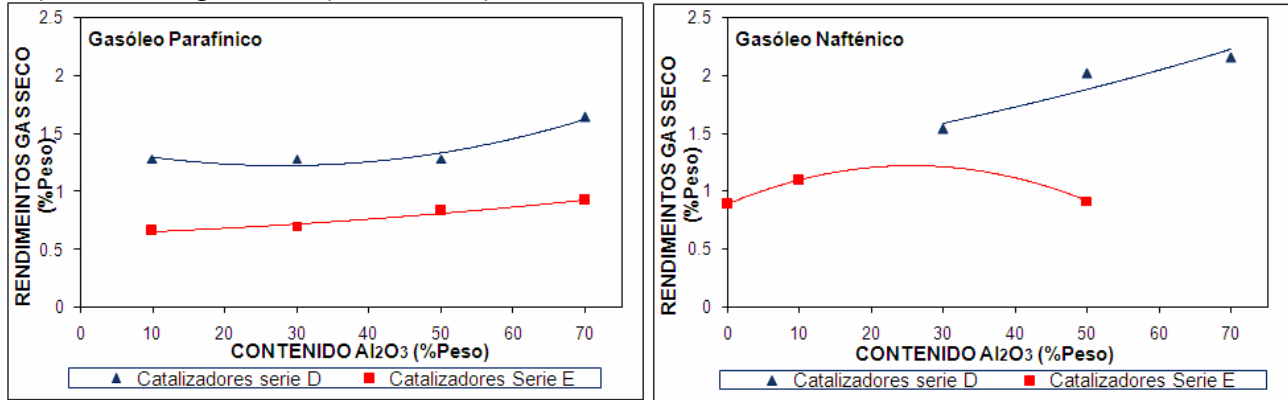
Para los catalizadores de la serie E se obtienen aumentos en la conversión total con el incremento en el contenido de Al_2O_3 en el ligante; al evaluar estos catalizadores con el gasóleo parafínico se obtiene un intervalo de conversión constante entre 30 y 70% en peso de Al_2O_3 en el ligante y la conversión esta alrededor de 70% en peso; la evaluación con el gasóleo nafténico presenta conversiones similares en las muestras con contenido de Al_2O_3 en el ligante de 0, 10, 50 y 70% en peso, esta conversión total es 49% en peso ± 2 .

Los análisis de rendimientos y calidades presentados a continuación se realizaron teniendo en cuenta los intervalos de igual conversión mostrados en la Figura 16, para cada una de las series de catalizadores y de los gasóleos evaluados.

La Figura 17 muestra el perfil de rendimientos en peso a gas seco de los intervalos de iguales conversiones y sus variaciones con la modificación en el contenido de Al_2O_3 en

el ligante para los catalizadores de las series D y E, evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico.

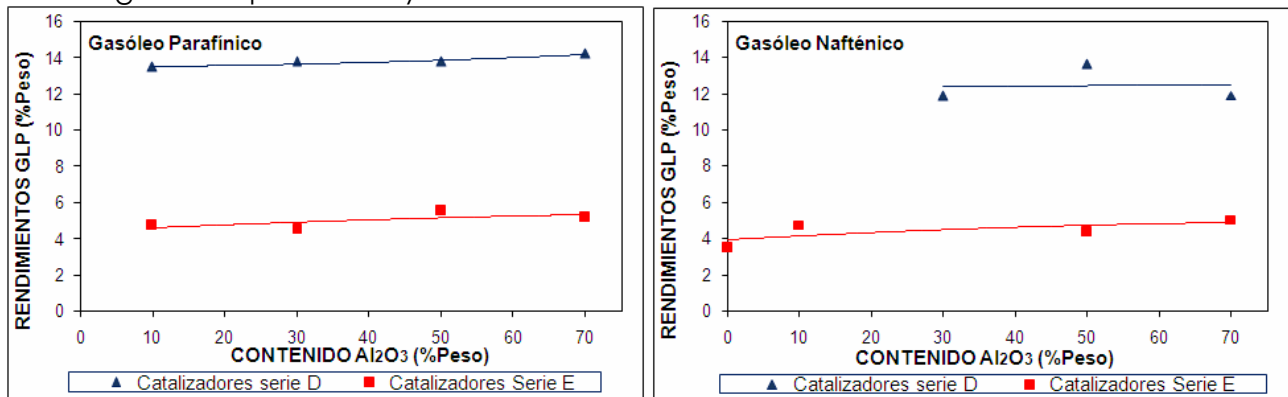
Figura 17. Rendimientos a gas seco, obtenidos al evaluar los catalizadores de las series D y E con los gasóleos parafínico y nafténico.



En la Figura 17 se observa que al analizar los rendimientos de gas seco obtenidos con cada una de las series de catalizadores a iguales conversiones totales se obtiene aumentos en estos rendimientos con el aumento en el contenido de Al₂O₃ en el ligante, los catalizadores de la serie E evaluados con el gasóleo nafténico se desvían de esta tendencia. Para las dos series de catalizadores se obtiene mayores rendimientos a gas seco cuando son evaluadas con el gasóleo nafténico.

La Figura 18 muestra el perfil de rendimientos en peso a GLP a conversiones iguales y sus variaciones con la modificación en el contenido de Al₂O₃ en el ligante para los catalizadores de las series D y E, evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico.

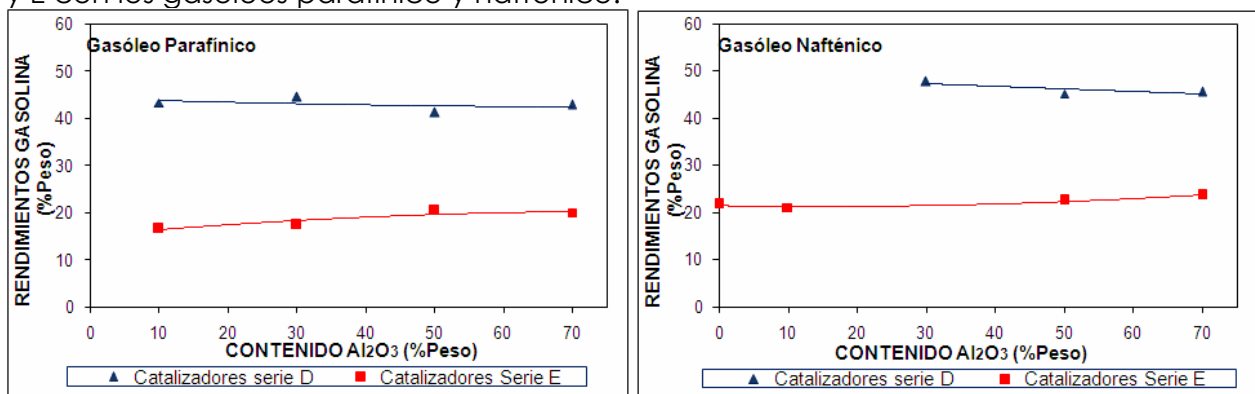
Figura 18. Rendimientos a GLP, obtenidos al evaluar los catalizadores de las series D y E con los gasóleos parafínico y nafténico.



En la Figura 18 se observa que al evaluar los catalizadores con el gasóleo parafínico los aumentos en el contenido de Al_2O_3 en el ligante incrementa los rendimientos a GLP; los catalizadores de la serie D presentan con este gasóleo mayores rendimientos a GLP lo cual puede ser atribuido al 90% de conversión total alcanzado, comparado con el 88% de conversión total presentado por el gasóleo nafténico y al 20% en peso de zeolita que constituye estos catalizadores.

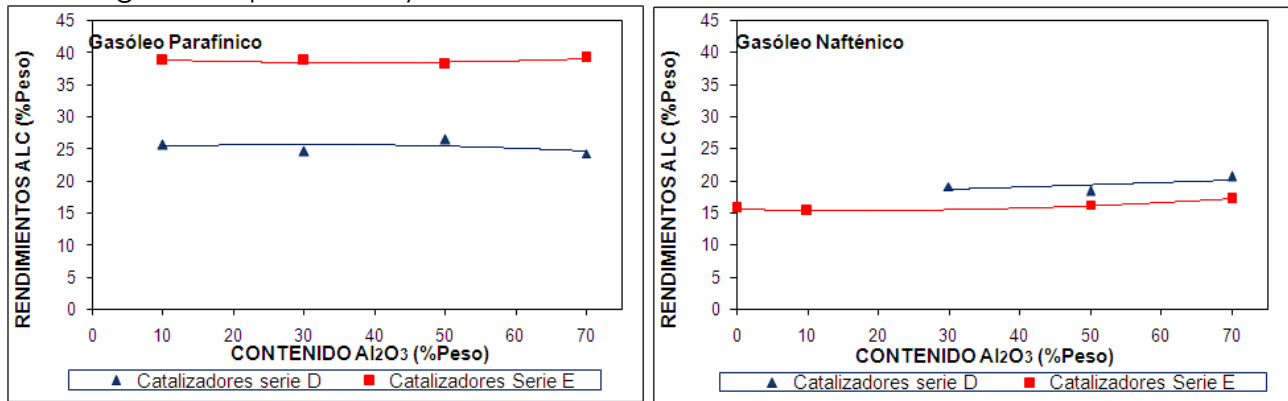
La Figura 19 muestra el perfil de rendimiento en peso a gasolina a conversiones iguales y sus variaciones con la modificación en el contenido de Al_2O_3 en el ligante para los catalizadores de las series D y E, evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico. En esta figura, se observa que los rendimientos a gasolina no presentan cambios significativos con el incremento en el contenido de Al_2O_3 en el ligante. Los catalizadores de la serie D presentan rendimientos a gasolina significativamente superiores a los presentados por los catalizadores de la serie E. Al evaluar las dos series de catalizadores con el gasóleo nafténico se obtienen mayores rendimientos a gasolina a pesar de las menores conversiones totales alcanzadas 88% y 47% comparadas con 90% y 70% obtenidas al evaluar estos catalizadores con el gasóleo parafínico.

Figura 19. Rendimientos a gasolina, obtenidos al evaluar los catalizadores de las series D y E con los gasóleos parafínico y nafténico.



La Figura 20 muestra el perfil de rendimientos en peso a ALC a iguales conversiones y sus variaciones con la modificación en el contenido de Al_2O_3 en el ligante para los catalizadores de las series D y E, evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico.

Figura 20. Rendimientos a ALC, obtenidos al evaluar los catalizadores de las series D y E con los gasóleos parafínico y nafténico.

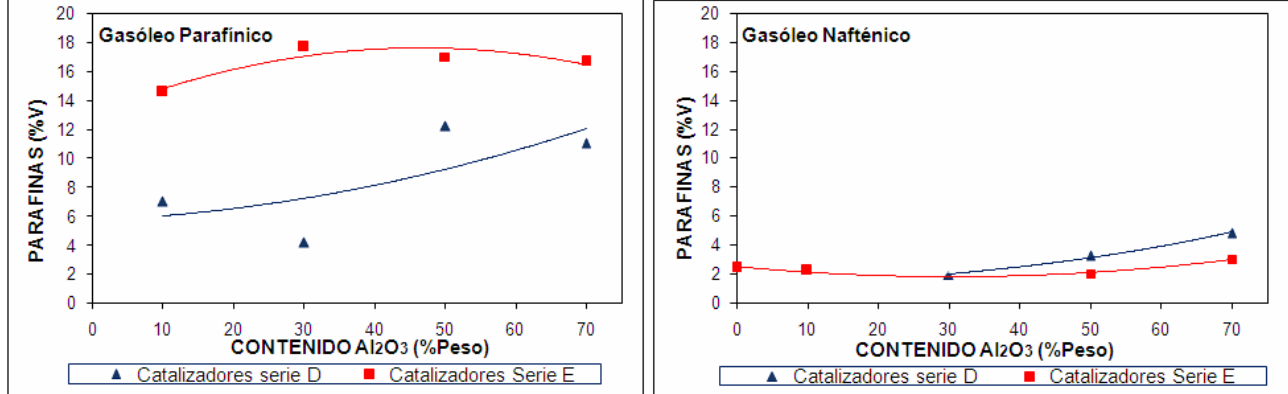


En la Figura 20 se observa mayores rendimientos a ALC cuando se evalúan los catalizadores con el gasóleo parafínico; estos rendimientos permanecen prácticamente constantes al aumentar el contenido de Al₂O₃ en el ligante; con los catalizadores de la serie E se alcanzan rendimientos a ALC superiores al 35% en peso al evaluarse con el gasóleo parafínico, estos rendimientos no se afectan con el contenido de Al₂O₃ en el ligante. Con el gasóleo nafténico se alcanzan mayores rendimientos de ALC con los catalizadores de la serie D, adicionalmente, para este gasóleo los aumentos en el contenido de Al₂O₃ incrementa discretamente los rendimientos a ALC.

3.2.3 Calidad del ALC

En la Figura 21 se encuentra la relación entre el contenido de parafinas en el ALC y el contenido de Al₂O₃ en el ligante a iguales conversiones para los catalizadores de las series D y E, evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico.

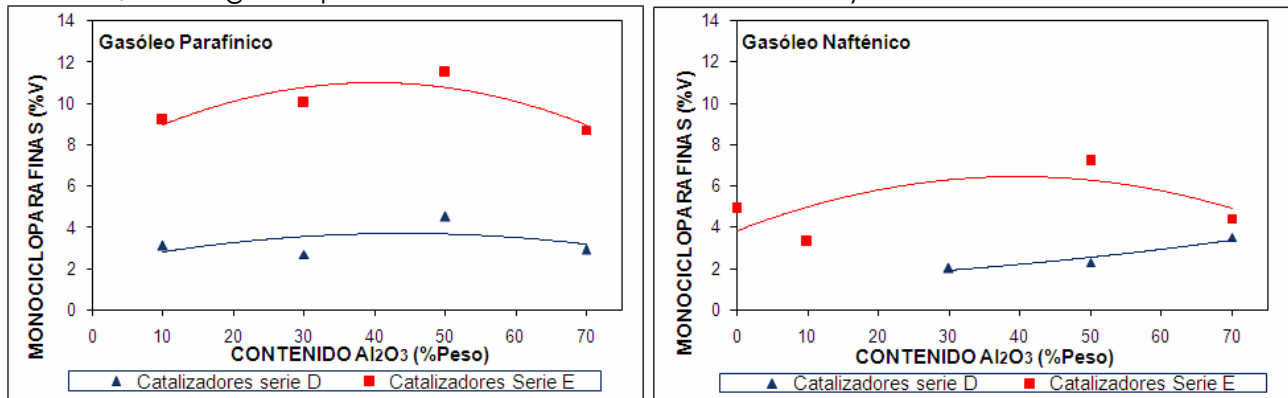
Figura 21. Relación entre el contenido de parafinas en el ALC y el contenido de Al_2O_3 en el ligante para los catalizadores de las series D y E.



En la Figura 21 se observa que los catalizadores de la serie E evaluados con el gasóleo parafínico alcanzan mayores contenidos de parafinas y que estos contenidos incrementan discretamente con el aumento de Al_2O_3 en el ligante, tendencia que se cumple para los dos gasóleos. Los catalizadores de la serie D presentan aumentos en el contenido de parafinas con el incremento de Al_2O_3 en el ligante al evaluarse con el gasóleo nafténico y se obtienen mayores contenidos de parafinas en el ALC, debido a la conversión total alcanzada de 88% comparada con el 47% alcanzada con los catalizadores de la serie E.

En la Figura 22 se encuentra la relación entre el contenido de monocicloparafinas en el ALC y el contenido de Al_2O_3 en el ligante a iguales conversiones para los catalizadores de las series D y E, evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico.

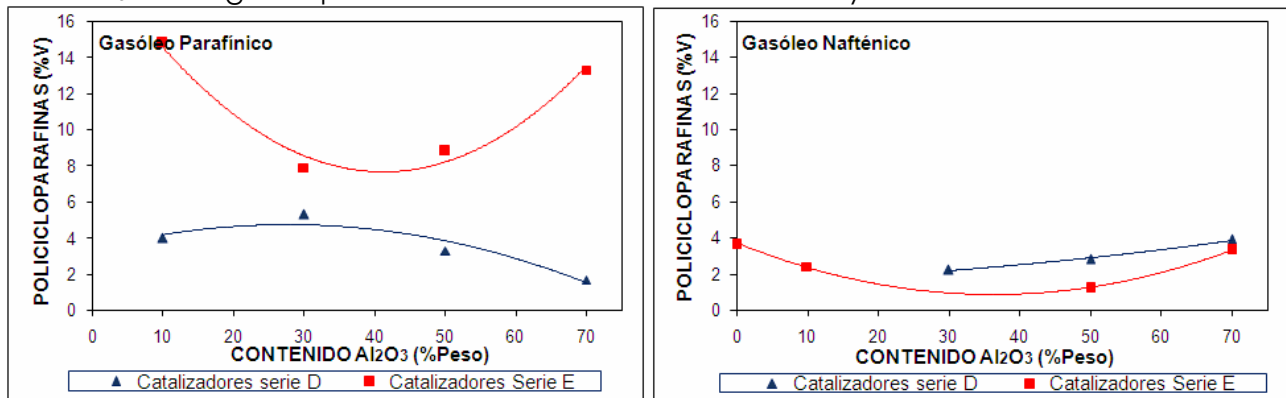
Figura 22. Relación entre el contenido de monocicloparafinas en el ALC y el contenido de Al_2O_3 en el ligante para los catalizadores de las series D y E.



En la Figura 22 se observa que con los catalizadores de la serie E se alcanzan los mayores contenidos de monocicloparafinas en el ALC al evaluarse con los dos gasóleos, con los catalizadores de la serie D los contenidos de monocicloparafinas en el ALC aumentan discretamente con el incremento en el contenido de Al_2O_3 en el ligante, mientras con los catalizadores de la serie E se observa un máximo cuando el contenido de Al_2O_3 en el ligante está entre 30 y 50% en peso.

En la Figura 23 se encuentra la relación entre el contenido de policicloparafinas en el ALC y el contenido de Al_2O_3 en el ligante a iguales conversiones para los catalizadores de las series D y E, evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico.

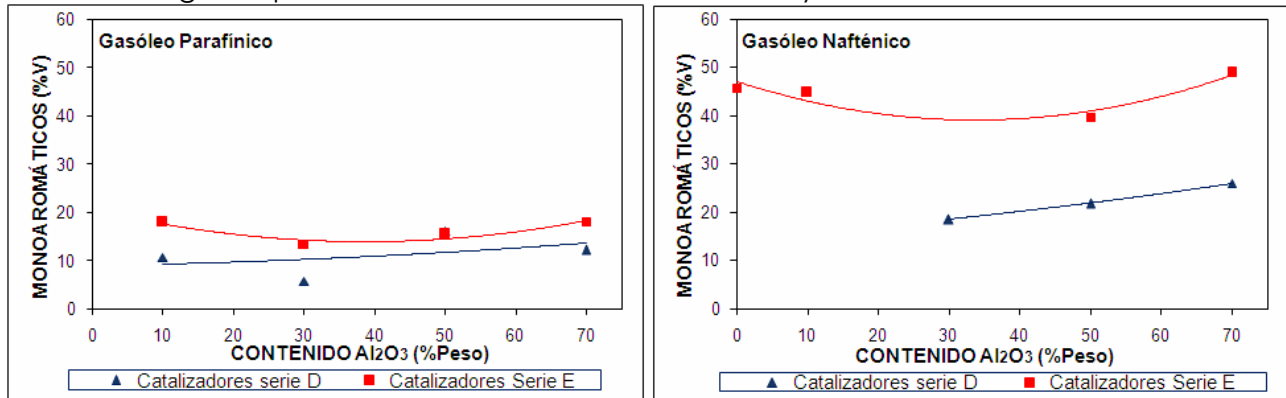
Figura 23. Relación entre el contenido de policicloparafinas en el ALC y el contenido de Al_2O_3 en el ligante para los catalizadores de las series D y E.



En la Figura 23 se observa que al evaluar con el gasóleo parafínico se obtienen mayores contenidos de policicloparafinas con los catalizadores de la serie E, con estos catalizadores se obtiene un mínimo en el contenido de policicloparafinas cuando el contenido de Al_2O_3 en el ligante está alrededor de 30 y 50% en peso; con los catalizadores de la serie D evaluados con el gasóleo parafínico las policicloparafinas disminuyen con el incremento en el contenido de Al_2O_3 en el ligante, caso contrario se da cuando la evaluación se lleva a cabo con el gasóleo nafténico para el cual las policicloparafinas se incrementan con el aumento de Al_2O_3 en el ligante.

En la Figura 24 se encuentra la relación entre el contenido de monoaromáticos en el ALC y el contenido de Al_2O_3 en el ligante a iguales conversiones para los catalizadores de las series D y E, evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico.

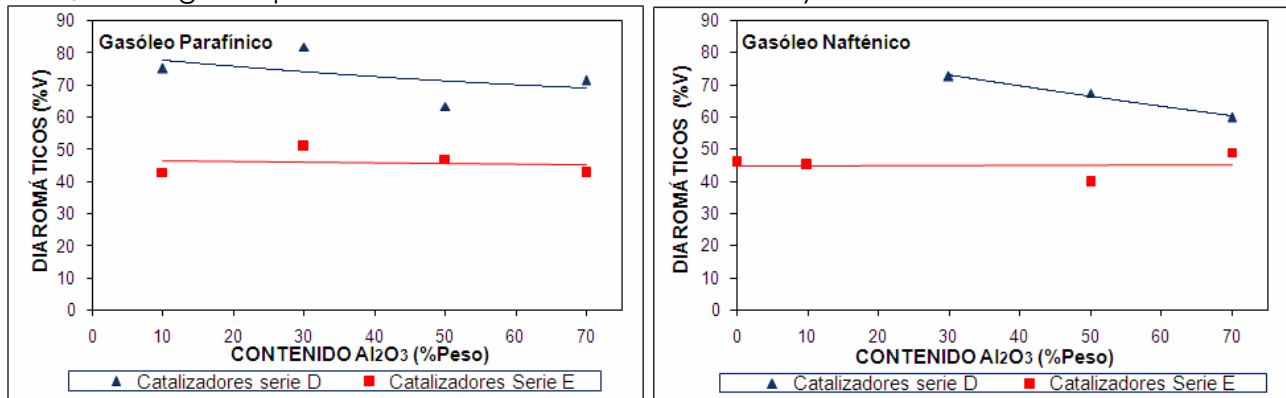
Figura 24. Relación entre el contenido de monoaromáticos en el ALC y el contenido de Al_2O_3 en el ligante para los catalizadores de las series D y E.



En la Figura 24 se muestra como el contenido de monoaromáticos es afectado drásticamente por las características del catalizador y la carga, los catalizadores de la serie E evaluados con el gasóleo nafténico alcanzan contenidos de monoaromáticos superiores al 40% en V y estos contenidos presentan leves aumentos con el incremento de Al_2O_3 en el ligante. Los catalizadores de la serie D evaluados con el gasóleo nafténico presentan aumentos en el contenido de monoaromáticos con el incremento de Al_2O_3 en el ligante.

En la Figura 25 se encuentra la relación entre el contenido de diaromáticos en el ALC y el contenido de Al_2O_3 en el ligante a iguales conversiones, para los catalizadores de las series D y E, evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico.

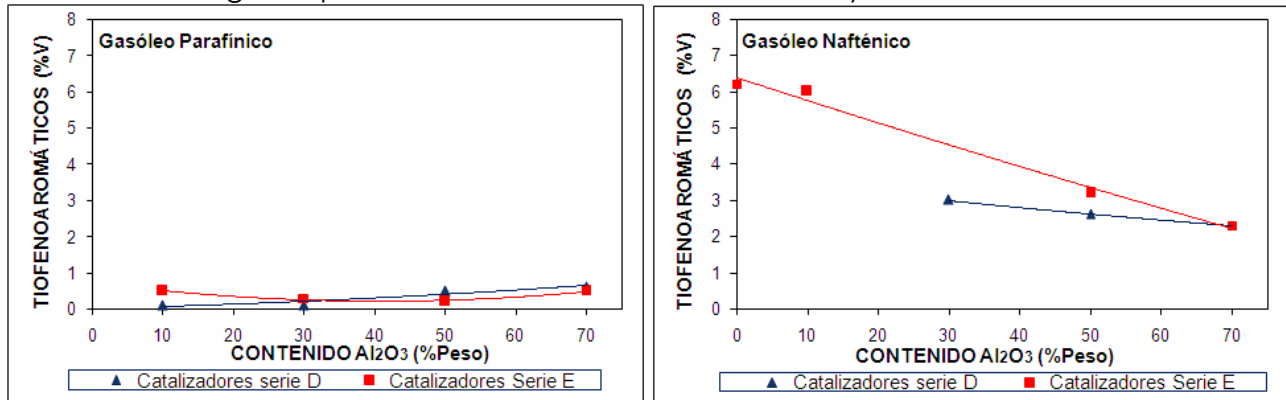
Figura 25. Relación entre el contenido de diaromáticos en el ALC y el contenido de Al_2O_3 en el ligante para los catalizadores de las series D y E.



En la Figura 25 se observa que los catalizadores de la serie D presenta leves disminuciones en el contenido de diaromáticos en el ALC con el incremento de Al_2O_3 en el ligante, tendencia que se cumple al evaluar estos catalizadores con los dos gasóleos. Los catalizadores de la serie E evaluados con el gasóleo parafínico y nafténico no presentan variaciones considerables en el contenido de diaromáticos en el ALC con el incremento en el contenido de Al_2O_3 en el ligante.

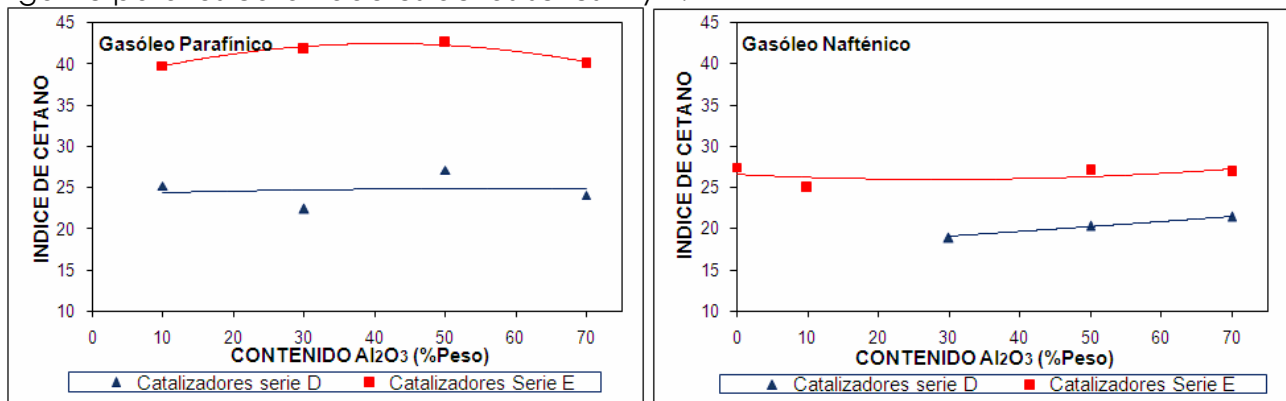
En la Figura 26 se encuentra la relación entre el contenido de tiofenoaromáticos en el ALC y el contenido de Al_2O_3 en el ligante a iguales conversiones para los catalizadores de las series D y E, evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico. En esta figura se observa que con el gasóleo nafténico se reportan contenidos de tiofenoaromáticos considerablemente mayores a los alcanzados con el gasóleo parafínico; los catalizadores de las series D y E evaluados con el gasóleo nafténico presentan disminuciones en el contenido de tiofenoaromáticos con el aumento en el Al_2O_3 en el ligante. Con el gasóleo parafínico los contenidos de tiofenoaromáticos no presentan variaciones representativas.

Figura 26. Relación entre el contenido de tiofenoaromáticos en el ALC y el contenido de Al_2O_3 en el ligante para los catalizadores de las series D y E.



En la Figura 27 se encuentra la relación entre el índice de cetano del ALC y el contenido de Al_2O_3 en el ligante a iguales conversiones para los catalizadores de las series D y E, evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico.

Figura 27. Relación entre el índice de cetano del ALC y el contenido de Al_2O_3 en el ligante para los catalizadores de las series D y E.



En la Figura 27 se observa que con los catalizadores de la serie E se obtienen mayores índices de cetano al evaluarse con cualquiera de los dos gasóleos, además con el gasóleo parafínico aumentos en el contenido de Al_2O_3 en el ligante incrementan levemente el índice de cetano, comportamiento similar presentan los catalizadores de la serie D evaluados con el gasóleo nafténico.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La discusión de este trabajo de investigación está dirigida principalmente al análisis del efecto en catalizadores de FCC de la relación zeolita/matriz y de la variación del contenido de Al_2O_3 en el ligante, sobre los rendimientos a ALC y su calidad.

4.1 Análisis del efecto de la variación en la relación zeolita/matriz y el tipo de ligante sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

En ésta sección se analizan los resultados obtenidos con los catalizadores de las series A, B y C, en los cuales se varió el tipo de ligante: sílice, sílice-alúmina y alúmina respectivamente, evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico. Para mayor claridad se ha dividido en tres partes: análisis de las propiedades físicas de los catalizadores, análisis del comportamiento catalítico y análisis de la calidad del ALC.

4.1.1 Análisis del efecto de la variación en la relación zeolita/matriz y el tipo de ligante sobre las propiedades físicas de los catalizadores.

Los resultados de áreas microporosas presentadas por los catalizadores con ligante de sílice y sílice-alúmina son inferiores a los presentados por los catalizadores con ligante de alúmina, lo anterior puede atribuirse a la difusión del sol de sílice dentro de los poros de la zeolita USY lo que trae consigo la disminución de estas áreas; observaciones similares fueron reportadas por Reymond y col [15], quienes estudiaron la influencia del método de preparación de catalizadores sol gel, peptización y polimerización sobre las áreas microporosas y mesoporosas.

La disminución en las áreas totales, microporosas y mesoporosas presentada por todos los catalizadores estudiados después del proceso de desactivación hidrotérmica, está de acuerdo a lo reportado por diversos autores [18, 19, 20, 21] quienes afirman que las condiciones de regeneración, es decir, altas temperaturas y vapor de agua causan la desaluminización de la zeolita y como consecuencia se da las pérdidas en estas áreas. Sin embargo, se observan altos % de retención de las áreas lo que se atribuye al tipo de zeolita utilizada, zeolita USY, la cual se caracteriza por haber sido sometida a un

proceso de desaluminización, que la hace más resistente a los procesos térmicos e hidrotérmicos.

Todos los catalizadores presentaron disminuciones en la densidad aparente con el incremento en la relación zeolita/matriz, lo anterior se atribuye al aumento en el contenido de zeolita lo que trae consigo una disminución en la cantidad de caolín, que como Wolterman y col. [14] indicaron, el caolín aumenta la densidad aparente del catalizador; adicionalmente, se presenta una relación inversa entre la densidad compacta y el volumen de poro, que está de acuerdo con lo reportado por Scherzer [10].

La distribución de tamaño de poro juega un papel importante en el desempeño catalítico y en la difusión de moléculas; los resultados obtenidos indican que el aumento en la relación zeolita/matriz incrementa la macroporosidad de los catalizadores, debido al aporte en macroporos generado por el componente zeolítico. Adicionalmente, la variación en el ligante de sílice a alúmina disminuye la intensidad de los picos de la zona macroporosa, por lo que puede inferirse que el sol de sílice aporta macroporosidad a los catalizadores.

4.1.2 Análisis del efecto de la variación en la relación zeolita/matriz y el tipo de ligante sobre el desempeño catalítico de los catalizadores.

Los resultados muestran que al aumentar la relación zeolita/matriz se incrementa la conversión total, los rendimientos a GLP, gas seco y gasolina; comportamiento esperado, debido a que el aumento de la relación zeolita/matriz involucra mayores contenidos de zeolita USY y por ende mayor cantidad de sitios activos capaces de transformar moléculas de gran tamaño en productos ligeros. Los estudios realizados por Gilbert y col [12], quienes evaluaron dos catalizadores de relaciones zeolita/matriz de 2 y 0.5 con un gasóleo de vacío, obtuvieron resultados semejantes a los obtenidos en esta investigación, el catalizador con la mayor relación zeolita/matriz registró mayor conversión y rendimiento a gasolina y menor rendimiento de *slurry* y coque. Gilbert atribuye este comportamiento a la alta actividad que aporta la zeolita y a los sitios ácidos Brönsted y Lewis de diferentes fortalezas acidas, que permite se lleven a cabo

reacciones de craqueo que son afines a sitios altamente ácidos y las reacciones secundarias tales como: ciclización, isomerización y transferencia de hidrógeno que suceden en sitios ácidos más débiles.

La evaluación de los catalizadores con el gasóleo nafténico permite suponer problemas difusionales, ya que este gasóleo está constituido por moléculas de mayor tamaño a las que conforman el gasóleo parafínico y este aumento en el tamaño dificulta la difusión de y hacia los sitios activos del catalizador por lo que se disminuye la conversión total; adicionalmente se obtienen mayores rendimientos a gas seco, GLP y gasolina y menores rendimientos a ALC, lo que podría ser atribuido a un sobrecraqueo, producto de problemas difusionales que aumenta la producción de productos ligeros y disminuye el rendimiento de productos intermedios como el ALC. Además, la baja conversión total indica la dificultad que tiene la carga de acceder a los sitios activos del catalizador; por lo anterior se hace necesario el incremento en el contenido de zeolita que involucra aumentos en sitios activos en el catalizador y mayores volúmenes de poro. Esta observación está de acuerdo con lo reportado por Humphries y col. [7], quienes evaluaron un catalizador conformado únicamente por zeolita Y, y encontraron limitaciones de accesibilidad a los sitios activos de la zeolita con el aumento en los anillos nafténicos de la carga y demostraron además que el desempeño de los sitios ácidos está influenciado por su accesibilidad.

Aumentar el contenido de zeolita en los catalizadores de las series A, B y C disminuye el rendimiento a ALC, cuando se evalúan con el gasóleo parafínico, comportamiento esperado debido al aumento en sitios activos aportados por la zeolita sumado a la facilidad de craquear este tipo de cargas, lo que origina mayores rendimientos a productos ligeros. Resultados similares obtuvieron Rabo y col. [25], quienes evaluaron catalizadores de FCC con un gasóleo de características fisicoquímicas parecidas a las presentadas por el gasóleo parafínico utilizado en esta investigación. La disminución en el rendimiento a ALC, debido al aumento en el contenido de zeolita se da por el aporte que da ésta de sitios activos y por ende al incremento en las reacciones de ruptura catalítica. Estas reacciones convierten moléculas pesadas en livianas e inevitablemente se sobrecraquea el ALC, el cual es un producto intermedio y se

aumenta el rendimiento a gasolina que es un producto ligero. Esta explicación también ha sido dada por otros autores [12, 26] quienes afirman que maximizar el rendimiento a ALC es difícil debido a que al aumentar la severidad en la reacción FCC craquea el ALC a hidrocarburos livianos.

4.1.3 Análisis del efecto de la variación en la relación zeolita/matriz sobre la calidad del ALC.

Los resultados indican que al aumentar la relación zeolita/matriz disminuye el contenido de saturados en el ALC, comportamiento esperado ya que el aumento del contenido de zeolita en el catalizador incrementa la cantidad de sitios activos, los cuales promueven las reacciones de craqueo, rompiendo moléculas de gran tamaño, inicialmente obteniendo olefinas, que pueden continuar reaccionando y formando compuestos cíclicos creando naftenos, la zeolita también es promotora de las reacciones de transferencia de hidrógeno las cuales son responsables de convertir hidrocarburos nafténicos en compuestos aromáticos; lo que conlleva al aumento en el contenido de aromáticos en el ALC.

El contenido de diaromáticos presentes en el corte de ALC se aumenta por el incremento en el contenido de zeolita USY en el catalizador y por ende por la conversión total obtenida. Lo anterior concuerda con lo descrito por diferentes autores [12, 25], quienes afirman que aumentos en la conversión traen como consecuencia mayores contenidos de aromáticos en los productos líquidos.

Al evaluar los catalizadores de las series A, B y C con el gasóleo parafínico se obtiene en el ALC mayores contenidos de parafinas, monocicloparafinas y policicloparafinas, que los obtenidos con el gasóleo nafténico, éste comportamiento se atribuye a las características de la carga, de acuerdo a lo observado por Sterte y col. [24] quienes afirman que cargas livianas con baja densidad y bajo carbón conradson, producen efluentes líquidos como la gasolina y el ALC compuestos por altas proporciones de compuestos lineales. Adicionalmente, Letzsch y col. [5] establecen que para cargas livianas con baja densidad y bajo carbón conradson se disminuye la calidad, es decir

se obtiene bajo número de cetano cuando se aumenta la conversión entre 60 y 80% en peso.

Los resultados muestran que los catalizadores compuestos por ligante de sílice evaluados con el gasóleo parafínico presentan en general mayores contenidos de parafinas, policicloparafinas y monoaromáticos, menores diaromáticos y contenidos de tiofenoaromáticos inferiores al 5 % en vol. y mayor índice de cetano; como ya se ha discutido, la reactividad de este gasóleo y los sitios activos del catalizador son los responsables de la mayor obtención de productos ligeros y de menor calidad, es por esta razón que estos catalizadores que se podría decir están compuestos por una matriz inactiva, producen en el ALC mayores contenidos de saturados, en general menores contenidos de aromáticos y mayor índice de cetano.

4.2 Análisis del efecto de la variación de Al_2O_3 en el ligante sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

En ésta sección se analizan los resultados obtenidos con los catalizadores de las series D y E compuestos por ligante de sílice-alúmina y están conformados por 20% en peso de zeolita USY y sin zeolita respectivamente, evaluados con los gasóleos parafínico y nafténico. Se ha dividido en tres secciones: análisis de las propiedades físicas de los catalizadores, análisis del comportamiento catalítico y análisis de la calidad del ALC.

4.2.1 Análisis del efecto de la variación de Al_2O_3 en el ligante sobre las propiedades físicas de los catalizadores.

Los catalizadores de la serie D presentan las mayores áreas microporosas y mesoporosas, debido al contenido de zeolita que los constituye, la cual aporta tanto área microporosa como área mesoporosa. Las áreas totales y mesoporosas de los catalizadores de la serie E disminuyen con el aumento en el contenido de Al_2O_3 en el ligante, lo que indica que la estructura colapsa con el aumento de Al_2O_3 en el catalizador.

4.2.2 Análisis del efecto de la variación de Al_2O_3 en el ligante sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores.

Con los catalizadores de la serie D se obtienen mayores contenidos de GLP, gas seco y gasolina, este comportamiento se debe a la influencia de los sitios activos aportados por el componente zeolítico, que como ya se ha discutido es propicio para las reacciones de craqueo que aumentan los productos ligeros. Los catalizadores de la serie E al ser evaluados con el gasóleo parafínico dan rendimientos a ALC superiores al 35% en peso: estos altos rendimientos se deben a que estos catalizadores no contienen zeolita, la cual favorece las reacciones de craqueo que disminuyen los rendimientos de productos intermedios como el ALC.

Al evaluar los catalizadores de las series D y E con el gasóleo nafténico se obtiene que los rendimientos a ALC se incrementan ligeramente a medida que aumenta el contenido de Al_2O_3 en el ligante. Se reporta mayor rendimiento a ALC con los catalizadores de la serie D, debido a que se aumenta la cantidad de sitios activos que promueven las reacciones de craqueo catalítico. Resultados similares obtuvieron Otterstedt y col. [11], quienes modificaron el contenido de Al_2O_3 en el ligante y encontraron que porcentajes de Al_2O_3 entre 60 y 90 mejoran el craqueo de cargas pesadas. Sin embargo, con cargas parafínicas los rendimientos a ALC y gasolina no son dependientes del contenido de Al_2O_3 en el ligante.

Los aumentos en el contenido de Al_2O_3 en el ligante involucran ligeros aumentos en los rendimientos a gas seco, GLP y gasolina, lo que puede ser atribuido a un precraqueo de la carga en los sitios ácidos que podrían ser aportados por el ligante, es decir el Al_2O_3 , lo que hace posible que las moléculas sean más pequeñas y puedan acceder a los sitios activos donde se llevan a cabo las reacciones de craqueo; lo anterior se supone debido a que diversos autores afirman que la matriz aporta cierta acidez debido al contenido de Al_2O_3 en el ligante y por ende juega un papel importante en el craqueo de cargas [10, 14, 19].

4.2.3 Análisis del efecto de la variación de Al_2O_3 en el ligante sobre la calidad del ALC.

Al analizar los catalizadores de la serie E con el gasóleo parafínico se obtiene mayores contenidos de parafinas, monocicloparafinas, policicloparafinas y monoaromáticos, se disminuye el contenido de diaromáticos y se obtiene mayores índices de cetano, es decir mejor calidad del ALC comparado con lo obtenido con los catalizadores de la serie D. Lo anterior ocurre porque estos catalizadores no contienen zeolita, la cual es afín con las reacciones de craqueo, ciclización y transferencia de hidrógeno que aumentan el contenido de aromáticos y disminuyen el contenido total de saturados en el ALC. Comportamiento similar presenta los catalizadores de la serie E con el gasóleo nafténico, la variación fundamental se da en los altos contenidos de tiofenoaromáticos que se reportan, sin embargo estos disminuyen con el aumento de Al_2O_3 en el ligante.

Los resultados obtenidos con los catalizadores de la serie D evaluados con el gasóleo nafténico, presentan aumentos en el contenido de parafinas, monocicloparafinas y monoaromáticos y leves disminuciones en el contenido de diaromáticos y tiofenoaromáticos cuando el contenido de Al_2O_3 en el ligante del catalizador aumenta, en general aumenta el índice de cetano. Este comportamiento se debe a los posibles sitios ácidos que aporta la matriz, los cuales contribuyen a la remoción de grupos alquil que se encuentran unidos a los anillos nafténicos que conforman la carga, lo que aumenta los saturados totales y por ende mejora el índice de cetano.

5. CONCLUSIONES

Evaluar una carga liviana de características parafínicas con catalizadores de FCC a los que se les ha aumentado el contenido de zeolita y de Al_2O_3 en el ligante, dificulta la maximización del rendimiento a ALC y su calidad. Sin embargo, el efecto sobre los rendimientos y la calidad del ALC debido a las modificaciones del contenido de Al_2O_3 en el ligante es menos significativo que el ejercido por el incremento del contenido de zeolita en estos catalizadores. Esta tendencia pone en evidencia el efecto negativo de los sitios activos aportados por el componente zeolítico sobre los rendimientos a ALC y en especial sobre su calidad

Altas relaciones zeolita/matriz y mayores contenidos de Al_2O_3 en el ligante son requeridos para convertir selectivamente a ALC, cargas de alimentación de características nafténicas. El aumento en el contenido de zeolita en los catalizadores de FCC ejerce una influencia positiva sobre los rendimientos a productos como GLP, gasolina y ALC, pero afectan la calidad del ALC debido a la disminución del índice de cetano y al aumento del contenido de diaromáticos. Sin embargo, el incremento de Al_2O_3 en el ligante del catalizador favorece la calidad del corte de ALC, porque disminuye los contenidos de diaromáticos y tiofenoaromáticos y aumenta el índice de cetano.

6. RECOMENDACIONES

La literatura indica que variaciones en las condiciones operacionales de las unidades FCC, mejora los rendimientos a ALC, se recomienda evaluar por consiguiente los catalizadores analizados, a diferentes condiciones operacionales, variaciones en la temperatura de reacción con el objeto de identificar las condiciones óptimas para el aumento de rendimientos a ALC, acompañado por gasolina y bajos rendimientos a slurry, adicionalmente evaluar cargas de diferente naturaleza: aromáticas y pesadas.

Realizar seguimiento de sitios ácidos utilizando técnicas como adsorción de amoníaco o piridina, durante el tiempo de vida del catalizador, para correlacionar la acidez, distribución de tamaño de poros, selectividad y calidad a productos.

Realizar un seguimiento en los efluentes líquidos de la reacción de ruptura catalítica de sustancias contaminantes, tales como nitrógeno y azufre con el objeto de encontrar alternativas para minimizarlas.

ANEXO A. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LAS CARGAS.

En la Tabla A1 y A2 se presentan las propiedades fisicoquímicas del gasóleo liviano parafínico y gasóleo liviano nafténico, respectivamente.

Tabla A 1. Análisis fisicoquímico carga parafínica

ANALISIS	
API 15.6°C (60°F)	27.5
Densidad a 15.0°C (g/cc)	0.8892
Azufre (%peso)	0.321
RCC (%peso)	<0,10
Pto. Fluidez (°C)	36
Insolubles en n-C7 (%peso)	0.03
Factor K (UOP)	12.01
Viscosidad cinemática 40°C (cSt)	26.28
Viscosidad cinemática 50°C (cSt)	17.81
V50	22.78
Vanadio (ppm)	0.2330
Níquel (ppm)	0.0270
DESTILACION	
	D -1160 (°C)
P.I.E.	
5% Vol a,	382.1
10% Vol a,	386.8
20% Vol a,	391.6
30% Vol a,	395.1
40% Vol a,	399.1
50% Vol a,	402.6
60% Vol a,	406.4
70% Vol a,	412.4
80% Vol a,	420.1
90% Vol a,	431.4
95% Vol a,	443.1
P.F.E.	443.1
Nitrógeno Básico (%peso)	0.014
Nitrógeno Total (%peso)	0.0427
Índice de Refracción @ t (70 °C)	1.4731
Densidad a 70 °C (g/cc)	0.8516
Tipo de Carbono Aromático (Método Shell)	
Monoaromáticos (%peso)	2.58
Diaromáticos (%peso)	2.13
Triaromáticos (%peso)	3.22
Tetraaromáticos + (%peso)	0.26

Tabla A2. Análisis fisicoquímico carga nafténica.

ANALISIS	
API 15.6°C (60°F)	22.7
Densidad a 15.0°C (g/cc)	0.9169
Azufre (%peso)	0.882
RCC (%peso)	<0,10
Pto. Fluidez (°C)	<-33
Insolubles en n-C7 (%peso)	
Factor K (UOP)	11.62
Viscosidad cinemática 40°C (cSt)	55.0009
Viscosidad cinemática 50°C (cSt)	32.7946
Vanadio (ppm)	0.0067
Níquel (ppm)	0.0094
DESTILACION	D -1160 (°C)
P.I.E.	
5% Vol a,	357.5
10% Vol a,	372.1
20% Vol a,	382.2
30% Vol a,	389.3
40% Vol a,	395.9
50% Vol a,	402.6
60% Vol a,	409.7
70% Vol a,	417.2
80% Vol a,	425.9
90% Vol a,	437.3
95% Vol a,	445.9
P.F.E.	502.8
Nitrógeno Básico (%peso)	0.032
Índice de Refracción @ t (70 °C)	1.4884
Tipo de Carbono Aromático (Método Shell)	
Monoaromáticos (%peso)	4.66
Diaromáticos (%peso)	3.23
Triaromáticos (%peso)	3.6
Tetraaromáticos + (%peso)	1.63

**ANEXO B. DATOS DE RENDIMIENTOS A PRODUCTOS Y CALIDADES DEL CORTE ALC,
OBTENIDOS CON LOS CATALIZADORES DE LAS SERIES A, B, C, D Y E**

Tabla B1. Rendimientos máxicos productos reacción ruptura catalítica, catalizadores de sílice.

Relación Zeolita/matriz	Gas seco	GLP	Gasolina	ALC	Slurry	Coque	Conv. Total
<i>Gasóleo Parafínico</i>							
0	0.53	3.07	15.98	38.58	37.13	4.43	61.45
0.425	0.87	9.09	37.84	31.21	14.78	4.58	85.23
0.958	1.03	9.41	41.12	30.22	11.91	4.64	88.09
1.243	2.25	14.45	45.66	19.72	6.36	7.76	93.64
<i>Gasóleo Nafténico</i>							
0	0.88	3.48	21.74	15.7	53.11	4.78	46.89
0.425	1.36	10.82	39.10	17.42	23.72	5.38	76.28
0.958	1.68	10.20	39.75	18.74	22.24	5.36	77.76
1.243	2.38	12.45	44.55	18	13.35	6.68	86.65

Tabla B2. Rendimientos máxicos productos reacción ruptura catalítica, catalizadores de sílice-alúmina.

Relación Zeolita/matriz	Gas seco	GLP	Gasolina	ALC	Slurry	Coque	Conv. Total
<i>Gasóleo Parafínico</i>							
0	0.66	4.72	16.61	38.76	34.49	4.3	65.51
0.702	0.92	10.42	38.92	30.67	12.66	4.77	87.34
1.062	1.25	13.91	40.47	26.86	9.23	5.39	90.77
1.421	1.21	12.27	43.12	26.5	9.25	5.05	90.75
1.653	1.67	16.92	40.89	23.22	7.98	5.52	92.02
<i>Gasóleo Nafténico</i>							
0	1.09	4.74	21.05	15.22	52.61	4.90	47.39
0.702							
1.062	1.27	10.64	39.81	17.29	22.87	6.01	77.13
1.421	1.81	12.86	45.7	18.25	13.1	5.67	86.9
1.653	1.69	9.79	42.75	19.66	18.62	5.74	81.38

Tabla B3. Rendimientos máxicos productos reacción ruptura catalítica, catalizadores de alúmina.

Relación Zeolita/matriz	Gas seco	GLP	Gasolina	ALC	Slurry	Coque	Conv. Total
<i>Gasóleo Parafínico</i>							
0.911	1.15	10.94	40.37	29.12	10.95	5.53	89.05
1.343	1.95	15.77	44	20.92	6.53	7.08	93.47
1.978	1.61	14.94	43.97	21.37	7.77	6.6	92.23
<i>Gasóleo Nafténico</i>							
0.911	1.5	8.99	39.04	18.37	25.55	5.15	74.45
1.343	2.06	12.28	43.79	17.75	14.61	6.89	85.39
1.978	1.99	11.92	43.3	17.11	14.25	8.92	85.75

Tabla B4. Análisis de la calidad de la fracción de ALC, cuando el catalizador es un catalizador de Sílice.

% Volumen	<i>Gasóleo Parafínico</i>				<i>Gasóleo Nafténico</i>			
	Relación zeolita/matriz							
	0	0.425	0.958	1.243	0	0.425	0.958	1.243
Parafinas	17.5	14.9	14.1	4.7	2.4	4.4	3.9	3.6
Monocicloparafinas	8.8	6.3	5.6	3.7	4.9	3.3	3.6	2.9
Policicloparafinas	15.9	5.4	5	4.6	3.6	3	3.6	3.6
Total Saturados	42.2	26.5	24.6	13	10.9	10.7	11.1	10.1
Monoaromáticos	16.8	16.7	17.1	6	45.7	31.9	25.8	16
Diaromáticos	40.7	56.2	57.8	80.4	37.2	55.1	60.7	69
Tiofenoaromáticos	0.3	0.7	0.5	0.6	6.2	2.3	2.4	4.9
Total aromáticos	57.8	73.5	75.4	87	89.1	89.3	88.9	89.9

Tabla B5. Análisis de la calidad de la fracción de ALC, cuando el catalizador es un catalizador de Sílice-alúmina.

% Volumen	<i>Gasóleo Parafínico</i>					<i>Gasóleo Nafténico</i>				
	Relación zeolita/matriz									
	0	0.702	1.062	1.421	1.653	0	0.702	1.062	1.421	1.653
Parafinas	14.6	13	13	11.8	11	2.2	3.9	3.7	3.9	3.9
Monocicloparafinas	9.2	6.6	4.6	3.9	4.3	3.3	3.5	3.6	3.1	3.2
Policicloparafinas	14.8	6.4	3.7	2.2	3.2	2.4	3.6	2.9	2.4	4.8
Total Saturados	38.7	25.9	21.3	17.9	18.5	7.9	10.9	10.2	9.4	11.9
Monoaromáticos	18	14	14.2	14.6	15.4	44.8	35.1	26.2	21.1	24.6
Diaromáticos	42.8	59.3	63.7	66.9	65.3	41.3	51.7	58.5	64.7	60.7
Tiofeno aromáticos	0.5	0.7	0.9	0.6	0.8	6	2.4	5.1	4.9	2.8
Total aromáticos	61.3	74.1	78.7	82.1	81.5	92.1	89.1	89.8	90.6	88.1

Tabla B6. Análisis de la calidad de la fracción de ALC, cuando el catalizador es un catalizador de Alúmina.

% Volumen	<i>Gasóleo Parafínico</i>			<i>Gasóleo Nafténico</i>		
	Relación zeolita/matriz					
	0.911	1.343	1.978	0.911	1.343	1.978
Parafinas	13.6	4.8	8.1	4.5	4.3	4.1
Monocicloparafinas	8.5	4.3	5.4	4.4	3	3.2
Policicloparafinas	3.2	2.7	1.6	3.6	4.5	5
Total Saturados	25.5	11.8	15.1	12.6	11.7	12.3
Monoaromáticos	15.7	5.3	9.5	27.5	17.9	15.5
Diaromáticos	58.4	82.9	74.9	54.5	65.3	67
Tiofeno aromáticos	0.5	0.1	0.5	5.4	5.1	5.2
Total aromáticos	74.5	88.2	84.9	87.4	88.3	87.7

Tabla B7. Rendimientos máxicos productos reacción ruptura catalítica, catalizadores de Sílice-alúmina 20% Zeolita.

% Al ₂ O ₃	Gas seco	GLP	Gasolina	ALC	Slurry	Coque	Conv. Total
<i>Gasóleo Parafínico</i>							
0	1.03	9.41	41.12	30.22	11.91	4.64	88.09
10	1.28	13.49	43.31	25.68	8.01	5.28	91.99
30	1.28	13.77	44.64	24.56	7.48	5.44	92.52
50	1.28	13.76	41.19	26.39	8.35	6.1	91.65
70	1.64	14.23	42.97	24.26	7.5	6.38	92.5
<i>Gasóleo Nafténico</i>							
0	1.68	10.2	39.75	18.74	22.24	5.36	77.76
10	1.46	11.33	41.32	17.77	20.52	5.33	79.48
30	1.53	11.86	47.7	19.1	11.05	6.35	88.95
50	2.01	13.63	45.2	18.38	11.51	6.55	88.49
70	2.15	11.89	45.65	20.56	10.02	6.91	89.98

Tabla B8. Rendimientos máxicos productos reacción ruptura catalítica, catalizadores de Sílice-alúmina 0% Zeolita.

% Al ₂ O ₃	Gas seco	GLP	Gasolina	ALC	Slurry	Coque	Conv. Total
<i>Gasóleo Parafínico</i>							
0	0.53	3.07	15.98	38.58	37.13	4.43	62.87
10	0.66	4.72	16.61	38.76	34.49	4.3	65.51
30	0.7	4.49	17.52	38.82	33.38	4.74	66.62
50	0.83	5.54	20.49	38.10	29.56	4.92	70.44
70	0.92	5.18	20.03	39.24	29.8	4.3	70.2
<i>Gasóleo Nafténico</i>							
0	0.88	3.48	21.74	15.7	53.11	4.78	46.89
10	1.09	4.74	21.05	15.22	52.61	4.90	47.39
30	1.27	5.71	23.99	16.19	47.2	5.17	52.8
50	0.91	4.32	22.55	16.20	50.82	4.77	49.18
70	1.14	5.02	23.71	17.09	47.52	5.06	52.48

Tabla B 9. Análisis de la calidad de la fracción de ALC, cuando el catalizador es un catalizador de Sílice-Alúmina 0% zeolita.

% Volumen	<i>Gasóleo Parafínico</i>					<i>Gasóleo Nafténico</i>				
	Relación zeolita/matriz									
	0	10	30	50	70	0	10	30	50	70
Parafinas	17.5	14.6	17.7	17	16.7	2.4	2.2	2.4	0.2	3
Monocicloparafinas	8.8	9.2	10	11.5	8.7	4.9	3.3	3.8	7.2	4.4
Policicloparafinas	15.9	14.8	7.9	8.8	13.3	3.6	2.4	2.4	1.2	3.3
Total Saturados	42.2	38.7	35.6	37.3	38.7	10.9	7.9	8.6	8.7	10.7
Monoaromáticos	16.8	18	13.5	15.5	18.1	45.7	44.8	46.2	39.7	48.9
Diaromáticos	40.7	42.8	50.8	46.9	42.6	37.2	41.3	39.9	48.4	38.1
Tiofeno aromáticos	0.3	0.5	0	0.2	0.5	6.2	6	5.3	3.2	2.3
Total aromáticos	57.8	61.3	64.4	62.7	61.3	89.1	92.1	91.4	91.3	89.3

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Zhang Jiushun; Mao Anguo and Chan Zubi. **Catalytic cracking process for increasing simultaneously the yields of diesel oil and liquefied gas.** U.S. Patente 6.416.656 B1. 2002.
2. Corma Avelino; Martínez Cristina and Sauvanaud Laurent. **New materials as FCC active matrix components for maximizing diesel (Light cycle oil, LCO) and minimizing its aromatic content.** Catal. Today. 127, 3-16. 2007.
3. Nielsen R. H. and Doolin P. K. **Metals passivation.** Fluid Catalytic Cracking Science and Technology; Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier. 76, 339-384, 1993.
4. Peters A. W. **Instrumental methods of FCC catalyst characterization.** Fluid Catalytic Cracking Science and Technology; Studies in Surface Science and Catalysis. J.S. Maguee and M.M. Mitchell, Jr. Editors. Elsevier. 76, 183-222, 1993.
5. Letsch Warren and Ashton Anthony. **The effect of feedstock on yields and product quality.** Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. Studies in Surface and Catalysis. J.S. Maguee and M.M. Mitchell, Jr. Editors. Elsevier. 76, 441-494, 1993.
6. Owen Hartley and Venuto Paul. **Method for producing light fuel oil.** Patente US 3894933, Julio de 1975.
7. Humpfhries A.; Harris D.H. and O'Connor P. **The nature of active sites in zeolites: Influence on catalyst performance.** Fluid Catalytic Cracking, Studies in Surface Science and Catalysis. J.S. Maguee and M.M. Mitchell, Jr. Elsevier. 76, 41-81. 1993.
8. Stockwell D.; Brown S. and Ryu J. **Structurally enhanced cracking catalysts.** U.S. Patente 6.942.784. 2005.
9. Moulijn J. A., Leeuwen P. W and Santen R. A. **Catalysis.** An integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier. 79. 1993.
10. Scherzer, Julius. **Designing FCC catalysts with high-silica Y zeolites.** Appl. Catal. 75, 1-32. 1991.
11. Otterstedt J-E; Zhu Yan-Ming and Sterte J. **Effects of matrix alumina-silica ratio on the performance of heavy oil cracking catalysts containing zeolite Y in matrices of amorphous silica-alúmina.** Appl. Catal. 70, 43-52. 1991.
12. Gilbert William; Baptista Claudia and Rezende Andrea. **Exploring FCC flexibility to produce middistillate and petrochemicals.** Petrobrás R&D Center, Río de Janeiro, Brazil. 2006.

13. Corma Canós Avelino and Sauvanaud Laurent. **How can increase the LCO yield and quality in the FCC: cracking pathways analysis**. Petrochemical. 51(2), 447-451. 2006.
14. Woltermann Gerald; Magee John and Griffith Stephen. **Commercial preparation and characterization of FCC catalysts**. Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. Studies in Surface and Catalysis. Elsevier. J.S. Maguee an M.M. Mitchell, Jr. Editors. 76, 105-144. 1993.
15. Reymond J.P; Dessalces G and Kolenda F. **Preparation if catalyst matrixes of controlled porous texture from silica and alumina sols**. Preparation of catalyst VII. Elsevier. B. Delmon Editores. 735-744. 1998.
16. Welsh William; Seese Mark and Peters Alan. **Catalyst manufacture**. U.S. Patente 4.458.023. 1984.
17. Bosh Pedro; Domínguez, José y Rivera Julio. **Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores**. Series científicas. 2. IMP. 1986.
18. Augusto Joao. **Curso de operadores craqueo catalítico**. Fabrica carioca de catalizadores S.A. 2000.
19. Scherzer Julius. **Correlation between catalyst formulation and catalytic properties**. Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. Studies in Surface and Catalysis. Elsevier. J.S. Maguee an M.M. Mitchell, Jr. Editors. 76, 145-182. 1993.
20. Yanik Stephen and O'Connor Paul. **FCC catalyst pore architecture and performance**. Catalytic cracking. AIChE symposium series. 291. 88. 9-19. 1990.
21. Navarro Uriel. **Estudio del impacto de las condiciones de desactivación para simular a nivel laboratorio las propiedades de catalizadores de equilibrio de ruptura catalítica**. Tesis de doctorado en química. UNAL. Colombia. 2002.
22. Otterstedt J.; Zhu Yan-Ming and Sterte, J. **Catalytic cracking of heavy oil over catalysts containing different types of zeolite Y in active and inactive matrices**. Appl. Catal. 38, 143-155. 1988.
23. Fisher I. **Effect of feedstock variability on catalytic cracking yields**. Appl. Catal. 65, 189-210. 1990.
24. Sterte J and Otterstedt J. **Catalytic cracking of heavy oil: use of alumina-montmorillonites both as catalysts and as matrices for rare earth exchange zeolite Y molecular sieve**. Appl. Catal. 38, 131-142. 1988.
25. Rabo Jule. **Zeolite chemistry and catalysis**. ACS monograph. 644-650. 1991.

26. Bhattacharyya Debasis; Kumar Asit and Velayutham Arumugam. **Multi stage selective catalytic cracking process and a system for producing high yield of middle distillate products from heavy hydrocarbon feedstocks.** U.S. Patente 7.029.571 B1. 2006.