

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE DESACTIVACIÓN EN LA  
ACIDEZ DE CATALIZADORES DE CRACKING CATALÍTICO FLUIDIZADO  
MEDIANTE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ESTADO SÓLIDO**

**JENNIFER SARELLY GÓMEZ BADILLO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
MAESTRÍA EN QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2018**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE DESACTIVACIÓN EN LA  
ACIDEZ DE CATALIZADORES DE CRACKING CATALÍTICO FLUIDIZADO  
MEDIANTE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ESTADO SÓLIDO**

**JENNIFER SARELLY GÓMEZ BADILLO**

**Trabajo de investigación como requisito para optar al título de  
Magister en Química**

**Director**

**JUAN CARLOS POVEDA JARAMILLO  
Químico Ph.D**

**Codirectores**

**DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO  
Químico Ph.D**

**ALEXANDER GUZMÁN MONSALVE,  
Químico Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
MAESTRÍA EN QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2018**

*"Preparamos el caballo para la batalla, pero el Señor da la victoria"*  
*Proverbios 21:31*

## **DEDICATORIA**

*Este trabajo de grado está dedicado a mi familia por su sacrificio, paciencia, apoyo comprensión y amor. A mis padres Nancy y Jaime por ser mi motivación, mi motor y mi mayor ejemplo a seguir. A mis hermanas Wendy y Maira, y la princesa Gaby, por cuidarme, crecer junto a mí y compartir todo lo que la vida nos trae.*

## AGRADECIMIENTOS

Expreso mis más sinceros agradecimientos a:

Mi director Juan Carlos Poveda y codirector Daniel Molina, por su confianza, apoyo y valiosas enseñanzas. Por introducirme en el mundo de la RMN de estado sólido y contribuir enormemente en mi formación personal y profesional. A mi codirector Alexander Guzmán, por su ayuda, disposición, y su valiosa asesoría en todo lo relacionado al proyecto y entendimiento del proceso de FCC.

Al proyecto 8821, contrato 403+2013 Ecopetrol, Colciencias y Universidad Industrial de Santander, por la financiación recibida para mis estudios de posgrado y gastos para la estancia de investigación en la Universidad de Aarhus, Dinamarca.

Al profesor Jose Antonio Henao por su colaboración y asesoría con la caracterización cristalográfica por DRX. Al Laboratorio de Microscopía - Parque Tecnológico Guatiguará, por su colaboración en la caracterización por SEM-EDS. Al Instituto Colombiano de Petróleo ICP, por la facilidad de muestras para este proyecto de investigación.

Al Profesor Thomas Vosegaard, director del *Interdisciplinary Nanoscience Center - Danish Center for Ultrahigh-Field NMR Spectroscopy* de la Universidad de Aarhus, Dinamarca, por su tiempo y dedicación durante mi estancia de investigación, y facilidad de los códigos de simulación para los espectros de RMN de estado sólido.

A mis amigos Andrés, Wendy Alejandra, Elizabeth, Anny, Fredy, Jeniffer, Javier<sup>2</sup>, por su apoyo constante y motivación para culminar mi proyecto de investigación. A Marcus por su apoyo, dedicación, paciencia y compromiso en el tiempo transcurrido.

A mis compañeros de laboratorio, por las experiencias y momentos vividos.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	22
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	25
1.1. CRACKING CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC) .....	25
1.2. CATALIZADORES DE FCC.....	28
1.2.1. Zeolita Y.....	29
1.2.2. Matriz. ....	33
1.2.3. Aglutinante y relleno. ....	33
1.3. DESACTIVACIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE FCC .....	34
1.3.1. Desactivación en la unidad de FCC.....	34
1.3.2. Desactivación hidrotérmica.....	35
1.3.3. Evaluación de los catalizadores de FCC.....	37
1.4. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE FCC.....	38
1.5. RMN DE ESTADO SÓLIDO.....	41
1.5.1. Uso de RMN de estado sólido para el estudio de la acidez. ....	41
1.5.2. Experimentos $^{29}\text{Si}$ MAS y $^{29}\text{Si}$ CPMAS RMN. ....	44
1.5.3. Experimentos $^{27}\text{Al}$ MAS y $^{27}\text{Al}$ MQMAS RMN. ....	45
1.5.4. Caracterización de catalizadores fresco y gastado por RMN.....	47
1.5.5. Adsorción de moléculas sonda. ....	49
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	51
2.1. SET DE MUESTRAS .....	51
2.2. DESHIDRATACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	52
2.3. ADSORCIÓN DE FOSFINAS COMO MOLÉCULAS SONDA.....	52

2.4. MEDICIÓN DE EXPERIMENTOS DE RMN DE ESTADO SÓLIDO .....	53
2.5. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DRX Y SEM-EDS .....	55
2.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES .....	55
2.7. PRUEBAS MAT-ACE .....	56
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	56
3.1. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE POROSIMETRÍA Y TEST MAT-ACE .....	56
3.1.1. Propiedades texturales de los catalizadores .....	56
3.1.2. Evaluación de la actividad (Test MAT-ACE) .....	59
3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE DRX, SEM-EDS Y RMN DE ESTADO SÓLIDO .....	61
3.2.1. Caracterización por DRX .....	61
3.2.2. Análisis elemental por SEM-EDS .....	63
3.2.3. Caracterización mediante MAS RMN .....	65
3.2.3.1. $^1\text{H}$ MAS RMN .....	65
3.2.3.2. $^{29}\text{Si}$ MAS RMN .....	70
3.2.3.3. $^{27}\text{Al}$ MAS y $^{27}\text{Al}$ MAS RMN .....	75
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ MEDIANTE $^{31}\text{P}$ RMN Y MOLÉCULAS SONDA (TMP Y TPPO) .....	81
3.3.1. Adsorción de TMP y cuantificación de la acidez .....	81
3.3.2. Adsorción de TPPO y cuantificación de la acidez .....	88
3.4. MODELO DE DESACTIVACIÓN PARA CATALIZADORES DESACTIVADOS EN PLANTA PILOTO Y EN UNA UNIDAD INDUSTRIAL .....	94
4. CONCLUSIONES .....	99
5. RECOMENDACIONES .....	102
CITAS BIBLIOGRAFICAS .....	103

BIBLIOGRAFÍA.....112  
ANEXOS.....117

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Representación esquemática del proceso de Cracking Catalítico Fluidizado .....	26
<b>Figura 2.</b> Representación esquemática de una partícula de catalizador de FCC con sus componentes principales.....	29
<b>Figura 3.</b> Tetraedros de $\text{Si}^{4+}$ y $\text{Al}^{3+}$ en la estructura de la zeolita.....	30
<b>Figura 4.</b> Estructura de la zeolita Y: unidades sodalita y gran cavidad. Los círculos con signo positivo indican las posibles posiciones de los cationes.....	31
<b>Figura 5.</b> Sitios ácidos de Lewis y Brönsted en la zeolita Y, presencia de especies de aluminio extra-red (EFAL).....	32
<b>Figura 6.</b> Mecanismos de formación de las especies EFAL producto de la desactivación, (a) deshidroxilación y (b) segregación de Al. ....	36
<b>Figura 7.</b> Giro al ángulo mágico ( $54.74^\circ$ ) en Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido (RMN-MAS). ....	43
<b>Figura 8.</b> Trimetilfosfina (TMP) adsorbida: a) TMP adsorbida sobre sitios ácidos de Brönsted (quimisorbida), b) TMP fisi-sorbida sobre hidroxilos y c) TMP adsorbida sobre sitios ácidos de Lewis .....	50
<b>Figura 9.</b> Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ para los catalizadores desactivados (A) 70 ciclos, (B) 212 ciclos y (C) E-cat.....	56
<b>Figura 10.</b> Desempeño de los catalizadores de FCC en el test de microactividad ACE. ....	60
<b>Figura 11.</b> Difractogramas de los catalizadores de FCC desactivados (A) 70 ciclos, (B) 212 ciclos y (C) E-cat. Imagen superior: Porcentaje (%) de cristalinidad para cada una de las muestras.....	62
<b>Figura 12.</b> Composición química para los catalizadores de FCC. A) Espectro EDS y B) Micrografía SEM del catalizador 70 ciclos. ....	64
<b>Figura 13.</b> Desplazamientos químicos de $^1\text{H}$ MAS RMN para A: Zeolita Y (azul), B: $\gamma$ -alúmina (naranja) .....	65

<b>Figura 14.</b> Espectros $^1\text{H}$ MAS RMN de los catalizadores de FCC y tipos de señales A-F. ....	66
<b>Figura 15.</b> Concentración de grupos OH total y de Brönsted para los catalizadores de FCC. ....	70
<b>Figura 16.</b> Espectros $^{29}\text{Si}$ MAS RMN de los catalizadores de FCC.....	71
<b>Figura 17.</b> Porcentajes relativos de los diferentes ambientes de silicio en los catalizadores de FCC. ....	73
<b>Figura 18.</b> Espectro $^1\text{H}\{^{29}\text{Si}\}$ HETCOR RMN para el catalizador de equilibrio (E-cat). .....	74
<b>Figura 19.</b> Espectros $^{27}\text{Al}$ MAS RMN para los catalizadores de FCC. ....	76
Figura 20. Espectro de $^{27}\text{Al}$ MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 90 ciclos .....	79
<b>Figura 21.</b> Distribución de sitios de aluminio Al(IV) y Al(VI) en la dimensión isotrópica para el catalizador desactivado a 90 ciclos. ....	80
<b>Figura 22.</b> Proyección de la dimensión isotrópica (izq) y simulación SIMPSON (der) para el catalizador desactivado a 90 ciclos.....	81
<b>Figura 23.</b> Espectros de $^{31}\text{P}$ MAS RMN bajo la adsorción de TMP a $100^\circ\text{C}$ de los catalizadores de FCC. ....	82
<b>Figura 24.</b> Espectro $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ HETCOR RMN para el catalizador de equilibrio (Ecat), obtenido por la adsorción de TMP. ....	85
<b>Figura 25.</b> Concentración de sitios ácidos de Brönsted (sup) y Lewis (inf) en $\mu\text{mol/g}$ para los catalizadores de FCC, obtenidos por la adsorción de TMP. ....	87
<b>Figura 26.</b> Concentración de sitios Brönsted en $\mu\text{mol/g}$ en la caja sodalita (color gris) y supercaja (color azul) para los catalizadores de FCC obtenida mediante $^{31}\text{P}$ NMR de TMP y su oxidación.....	88
<b>Figura 27.</b> Espectros de $^{31}\text{P}$ MAS RMN de los catalizadores de FCC cargados con 0.32 mmol de TPPO/g de sólido. ....	90
<b>Figura 28.</b> Espectro $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ HETCOR RMN para el catalizador desactivado a 90 ciclos, obtenido por la adsorción de TPPO .....	92

<b>Figura 29.</b> Cuantificación de sitios ácidos por la adsorción de moléculas sonda. (A) Concentración en $\mu\text{mol/g}$ para sitios Brönsted por TMP, TPPO y sitios internos y (B) % de sitios superficiales obtenidos por la adsorción de TPPO. ....	93
<b>Figura 30.</b> Cambio de la acidez de Brönsted en relación al área superficial (BET) y los ciclos de desactivación.....	96
<b>Figura 31.</b> Relación de los porcentajes de conversión del test MAT-ACE con respecto a la acidez de Brönsted y los ciclos de desactivación.....	97
<b>Figura 32.</b> Relación entre las propiedades acidas, el porcentaje de aluminio Td relativo (%) y los ciclos de desactivación.....	98

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Resumen de las condiciones de operación típicas en una unidad de FCC. .....	27
<b>Tabla 2.</b> Formas de desactivación de los catalizadores de FCC.....	35
<b>Tabla 3.</b> Muestras de catalizadores y condiciones de desactivación hidrotérmica. .....	51
<b>Tabla 4.</b> Parámetros experimentales empleados en los experimentos de RMN ...	53
<b>Tabla 5.</b> Patrones de referencia empleados para la calibración de los experimentos de RMN de estado sólido.....	54
<b>Tabla 6.</b> Características texturales de los catalizadores de FCC. ....	58
<b>Tabla 7.</b> Resultados del test MAT-ACE para los catalizadores desactivados hidrotérmicamente y el catalizador de equilibrio. ....	59
<b>Tabla 8.</b> Tipos de grupos OH asignados a las señales en los espectros de <sup>1</sup> H MAS RMN.....	67
<b>Tabla 9.</b> Asignación y clasificación de los grupos OH de los catalizadores de FCC. .....	68
<b>Tabla 10.</b> Cuantificación de los grupos OH para los catalizadores de FCC. ....	69
<b>Tabla 11.</b> Desplazamientos químicos de los diferentes ambientes T(nSi,nAl) y relación Si/Al para los catalizadores de FCC.....	72
<b>Tabla 12.</b> Rangos de desplazamientos químicos y parámetros cuadrupolares de segundo orden para los sitios de aluminio tetraédrico y octaédrico obtenidos de <sup>27</sup> Al MQ MAS RMN para los catalizadores de FCC. ....	78
<b>Tabla 13.</b> Asignación de las señales de <sup>31</sup> P MAS RMN y concentración de los sitios ácidos (adsorción de TMP) para los catalizadores de FCC. ....	84
<b>Tabla 14.</b> Desplazamientos químicos de <sup>31</sup> P CPTOSS para los catalizadores de FCC. ....	86
<b>Tabla 15.</b> Asignación de las señales de <sup>31</sup> P MAS RMN y concentración de los sitios ácidos (adsorción de TPPO) para los catalizadores de FCC.....	91

<b>Tabla 16.</b> Concentración de sitios ácidos de Brönsted por la adsorción de TMP y TPPO .....	93
--	----

## LISTA DE ANEXO

	Pág.
<b>Anexo A.</b> Deconvolución del espectro de $^{29}\text{Si}$ MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 70 ciclos.....	117
<b>Anexo B.</b> Deconvolución del espectro de $^{29}\text{Si}$ MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 90 ciclos.....	117
<b>Anexo C.</b> Deconvolución del espectro de $^{29}\text{Si}$ MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 110 ciclos.....	118
<b>Anexo D.</b> Deconvolución del espectro de $^{29}\text{Si}$ MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 132 ciclos.....	118
<b>Anexo E.</b> Deconvolución del espectro de $^{29}\text{Si}$ MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 161 ciclos.....	119
<b>Anexo F.</b> Deconvolución del espectro de $^{29}\text{Si}$ MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 185 ciclos.....	119
<b>Anexo G.</b> Deconvolución del espectro de $^{29}\text{Si}$ MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 212 ciclos.....	120
<b>Anexo H.</b> Deconvolución del espectro de $^{29}\text{Si}$ MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador de equilibrio (E-cat).....	120
<b>Anexo I.</b> Espectro de $^{27}\text{Al}$ MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 70 ciclos (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der).....	121
<b>Anexo J.</b> Espectro de $^{27}\text{Al}$ MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 110 ciclos (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der). .....	121
<b>Anexo K.</b> Espectro de $^{27}\text{Al}$ MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 127 ciclos (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der). .....	122
<b>Anexo L.</b> Espectro de $^{27}\text{Al}$ MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 132 ciclos (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der). .....	122

<b>Anexo M.</b> Espectro de $^{27}\text{Al}$ MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 161 ciclos (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der). .....	123
<b>Anexo N.</b> Espectro de $^{27}\text{Al}$ MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 185 ciclos (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der). .....	123
<b>Anexo O.</b> Espectro de $^{27}\text{Al}$ MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 212 ciclos (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der). .....	124
<b>Anexo P.</b> Espectro de $^{27}\text{Al}$ MQMAS RMN para el catalizador de equilibrio (E-cat) (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der).....	124
<b>Anexo Q.</b> Deconvolución del espectro de $^{31}\text{P}$ MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 70 ciclos.....	125
<b>Anexo R.</b> Deconvolución del espectro de $^{31}\text{P}$ MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 90 ciclos.....	125
<b>Anexo S.</b> Deconvolución del espectro de $^{31}\text{P}$ MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 110 ciclos.....	126
<b>Anexo T.</b> Deconvolución del espectro de $^{31}\text{P}$ MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 127 ciclos.....	126
<b>Anexo U.</b> Deconvolución del espectro de $^{31}\text{P}$ MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 132 ciclos.....	127
<b>Anexo V.</b> Deconvolución del espectro de $^{31}\text{P}$ MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 161 ciclos.....	127
<b>Anexo W.</b> Deconvolución del espectro de $^{31}\text{P}$ MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 212 ciclos.....	128
<b>Anexo X.</b> Deconvolución del espectro de $^{31}\text{P}$ MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador de equilibrio (E-cat).....	128

## ABREVIACIONES

<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy
<b>CD</b>	Cyclic Deactivation
<b>CP</b>	Cross Polarization
<b>CPS</b>	Cyclic Propylene Steaming
<b>CRC</b>	Coque sobre catalizador regenerado
<b>DRIFTS</b>	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos-X
<b>DSC</b>	Differential Scanning Calorimetry
<b>E-CAT</b>	Catalizador de Equilibrio
<b>EDX</b>	Energy dispersive X-Ray Analysis
<b>EFAL</b>	Extraframework Aluminum
<b>EXAFS</b>	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
<b>FCC</b>	Fluid Catalytic Cracking
<b>FTIR</b>	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
<b>GLP</b>	Gas Licuado de Petróleo
<b>MAS</b>	Magic Angle Spinning
<b>MAT-ACE</b>	Microactivity Testing-Advance Cracking Evaluation
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>SAXS</b>	Small-Angle X-Ray Scattering
<b>SEM-EDS</b>	Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

<b>STEM</b>	Scanning Transmission Electron Microscopy
<b>STM</b>	Scanning Tunneling Microscopy
<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy
<b>TEPO</b>	Triethyl Phosphine Oxide
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>TGA</b>	Thermal Gravimetric Analysis
<b>TPD</b>	Temperature Programmed Desorption
<b>TPO</b>	Temperature Programmed Oxidation
<b>TPPO</b>	Triphenyl Phosphine Oxide
<b>TPR</b>	Temperature Programmed Reduction
<b>USY</b>	Ultrastable Y Zeolite
<b>WDS</b>	Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy
<b>XPS (ESCA)</b>	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

## RESUMEN

**TÍTULO: ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE DESACTIVACIÓN EN LA ACIDEZ DE CATALIZADORES DE CRACKING CATALÍTICO FLUIDIZADO MEDIANTE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ESTADO SÓLIDO\***

**AUTOR: JENNIFER SARELLY GÓMEZ BADILLO\*\***

**PALABRAS CLAVE: CATALIZADOR DE FCC, RMN DE ESTADO SÓLIDO, DESACTIVACIÓN.**

### **DESCRIPCIÓN:**

Los catalizadores de FCC responsables de la conversión de fracciones pesadas de petróleo en combustibles como gasolina, nafta y GLP, experimentan pérdida continua de actividad debido a la deposición de coque, envenenamiento por Ni y V, y desaluminación de la zeolita. Para contrarrestar estos efectos, el catalizador se somete a ciclos de regeneración y se envía de regreso al reactor. Los ciclos de operación-regeneración afectan el rendimiento del catalizador y la actividad económica de la unidad FCC.

La acidez de los catalizadores de FCC desactivados bajo ciclos hidrotérmicos se analizó mediante RMN de estado sólido. Las mediciones de  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  MAS RMN se realizaron en un espectrómetro Bruker Avance III WB 9.4T (400 MHz). Los espectros de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  MAS RMN revelaron diferentes ambientes de silicio predominando la especie  $4\text{Si}(\text{OAl})$ , y cambios en las especies de aluminio Td y Oh evidenciando la desaluminación de la zeolita y cambios estructurales marcados con la desactivación hidrotérmica. A través de  $^1\text{H}$  MAS RMN se observaron diferentes grupos OH de la zeolita y la matriz producto del aumento en el número de ciclos.

La adsorción de trimetilfosfina (TMP) y los espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN permitieron identificar y cuantificar los diferentes sitios ácidos de Brønsted y Lewis en las muestras. El experimento  $^{31}\text{P}$ -TPPO RMN mostró la interacción entre los sitios Brønsted superficiales y la molécula sonda y permitió cuantificar los sitios ácidos internos a través de la diferencia en la cuantificación con TMP. El experimento 2D HETCOR  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  permitió la asignación inequívoca de los sitios de Brønsted en los espectros 1D. Técnicas complementarias como DRX, porosimetría y el test MAT-ACE permitieron correlacionar las propiedades ácidas y texturales del catalizador con la actividad catalítica decreciente a través de perfiles de desactivación.

---

\*Trabajo de grado para optar al título de Magíster en Química

\*Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Juan Carlos Poveda, PhD, Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM). Codirectores: Daniel Ricardo Molina Velasco, PhD. Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) y Alexander Guzmán Monsalve, PhD. Instituto Colombiano de Petróleo ICP-ECOPETROL S.A.

## ABSTRACT

**TITLE: STUDY OF THE EFFECT OF DEACTIVATION CONDITIONS ON THE ACIDITY OF FLUIDIZED CATALYTIC CRACKING CATALYSTS BY SOLID STATE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE\***

**AUTHOR: JENNIFER SARELLY GÓMEZ BADILLO\*\***

**KEYWORDS: FCC CATALYST, SOLID-STATE NMR, DEACTIVATION.**

### **DESCRIPTION:**

FCC catalysts responsible for the conversion of heavy fractions of crude oil into useful products like fuels (gasoline, naphtha, LPG) experience continuous loss of activity with the operating cycles, this due to coke deposition, Ni and V poisoning as well as zeolite dealumination. To counteract these effects, the catalyst undergoes regeneration cycles and is sent back to the FCC unit. The operation-regeneration cycles affect the performance of the catalyst and the economic activity of the FCC unit.

The acidity of FCC catalysts deactivated under different hydrothermic cycles was analyzed by ssNMR.  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  MAS NMR measurements on a Bruker Avance III WB 9.4T (400 MHz) spectrometer at temperature environment were performed.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra revealed different environments of silicon predominating the species 4Si(OAl), and changes in the species of aluminum Td and Oh evidencing the dealumination of the zeolite and structural changes marked with the hydrothermal deactivation. Through  $^1\text{H}$  MAS NMR, different OH groups of the zeolite and matrix were observed as a result of the increase in the number of cycles.

The adsorption of trimethylphosphine (TMP) as probe molecule and  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra allowed to identify different Brönsted and Lewis acid sites and quantified the number of them in the samples. The  $^{31}\text{P}$ -TPPO NMR experiment showed the interaction between the superficial Brönsted sites and the probe molecule and allowed to quantify the internal acid sites through the difference in the quantification with TMP. The 2D HETCOR  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  experiment allowed the unambiguous assignment of the Brönsted sites in the 1D spectra. Complementary techniques like DRX, porosimetry and the MAT-ACE test allowed to correlate the acidic and textural properties of the catalyst with the decreasing catalytic activity through deactivation profiles.

---

\*Master degree project to obtain the title of Magister in Chemistry

\*Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Juan Carlos Poveda, PhD, Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM). Codirectores: Daniel Ricardo Molina Velasco, PhD. Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) y Alexander Guzmán Monsalve, PhD. Instituto Colombiano de Petróleo ICP-ECOPETROL S.A.

## INTRODUCCIÓN

El craqueo catalítico fluidizado (FCC) es uno de los principales procesos de refinación de hidrocarburos para convertir fracciones pesadas de petróleo crudo en combustibles como gasolina, nafta y gas licuado de petróleo. Los catalizadores típicos de FCC son mezclas complejas formadas por zeolita Y, dispersadas en una matriz constituida por diversos componentes (sílice-alúmina, caolín, arcilla, etc.). La zeolita Y es el componente activo en el catalizador que cumple un papel importante en la actividad catalítica y en la conversión de los productos.

Uno de los aspectos más importantes en el comportamiento de estos catalizadores es su pérdida continua de actividad, debido a la obstrucción de los poros por la formación de coque y al envenenamiento de los sitios activos por la depositación de metales como Ni y V, que causan la inactivación del mismo. Para contrarrestar este efecto, el catalizador es sometido a ciclos de regeneración y es enviado de nuevo a la unidad de FCC.

En el regenerador el coque es oxidado por la acción de vapor de agua a altas temperaturas, lo que ocasiona la desaluminación de la zeolita, es decir, la salida parcial del aluminio fuera de su red cristalina, y la disminución paulatina de la actividad catalítica por pérdida del número de sitios ácidos, además de la destrucción de la microporosidad y la cristalinidad. Esta problemática impulsa a la industria petroquímica a la búsqueda de catalizadores más competentes, de mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, y actividad catalítica y selectividad mejorada.

Para conocer y entender los procesos de desactivación y optimizar el comportamiento del catalizador de FCC, es fundamental la caracterización estructural del material y la determinación de las propiedades ácidas, como el tipo de acidez (Lewis / Brönsted), la concentración y concentración de ácido, así como

la evaluación del rendimiento a través de pruebas de microactividad y pruebas de planta piloto.

La Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido es una herramienta versátil para el estudio de materiales catalíticos como zeolitas y aluminosilicatos. Además de ser sensible a los ordenamientos locales y a las geometrías en la estructura del material, la RMN de estado sólido presenta hoy día importantes ventajas en resolución espectral, métodos más eficaces para la disminución del ancho de línea, técnicas de múltiples pulsos y variedad de experimentos uni-y bi-dimensionales.

A través de la RMN de estado sólido es posible la detección de los cambios estructurales y la determinación cuantitativa de los sitios ácidos en la zeolita. La adsorción de moléculas sonda tales como fosfinas terciarias y  $^{31}\text{P}$  MAS constituye una de las metodologías más empleadas para la evaluación de las propiedades ácidas en materiales mesoporosos.

En este proyecto de grado la RMN de estado sólido se empleó para el estudio de catalizadores de FCC desactivados a escala de laboratorio bajo un número determinado de ciclos de desactivación, y muestra de catalizador de equilibrio procedente de la unidad industrial. Experimentos como  $^1\text{H}$  y  $^{27}\text{Al}$  MAS RMN fueron realizados para caracterizar las especies de aluminio presentes en la zeolita, caolín y componentes de la matriz.

Por su parte,  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN permitió identificar los diferentes ambientes del silicio en el catalizador de FCC como consecuencia del envejecimiento. Experimentos 2D como HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  MQMAS permitieron corroborar la conectividad de la estructura zeolítica y determinar los diferentes ambientes de aluminio y el cálculo de las constantes cuadrupolares, respectivamente.

La adsorción de TMP y TPPO analizada por  $^{31}\text{P}$  RMN permitió la identificación y caracterización de la acidez para los catalizadores bajo estudio. El experimento  $^{31}\text{P}$ -TMP-MAS RMN permitió la cuantificación de los sitios ácidos (Brönsted y Lewis) totales. Adicionalmente, el experimento HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  dio lugar a la identificación de los sitios Brönsted a través de la correlación directa molécula sonda-sitio ácido. Por medio de la TPPO fue posible la identificación y cuantificación de los sitios externos debido a que su radio cinético sólo permite la interacción con las estructuras Si-OH-Al superficiales (Sitios Brönsted). La diferencia en las concentraciones de sitios ácidos obtenida por estas dos moléculas sonda permitió determinar la cantidad de sitios ácidos internos en la zeolita.

Finalmente se propone un modelo de desactivación a través de tres perfiles de decaimiento para los catalizadores de FCC, tomando como base las propiedades ácidas obtenidas por la cuantificación con  $^{31}\text{P}$ -TMP-MAS RMN, propiedades estructurales (contenido de aluminio relativo y área superficial) y los porcentajes de conversión del test MAT-ACE.

## 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.1. CRACKING CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC)

El Cracking Catalítico Fluidizado (FCC por sus siglas en inglés) es una de las tecnologías más importantes en la industria de refinación de hidrocarburos. Este proceso convierte residuos atmosféricos pesados y gasóleos de vacío en fracciones de combustibles, principalmente gasolina. Aproximadamente el 45% de la producción de gasolina del mundo es obtenida en unidades de FCC.<sup>1</sup> El proceso de FCC es clave para la rentabilidad de la refinería dado que el buen funcionamiento de la unidad determina su competitividad frente al mercado actual.

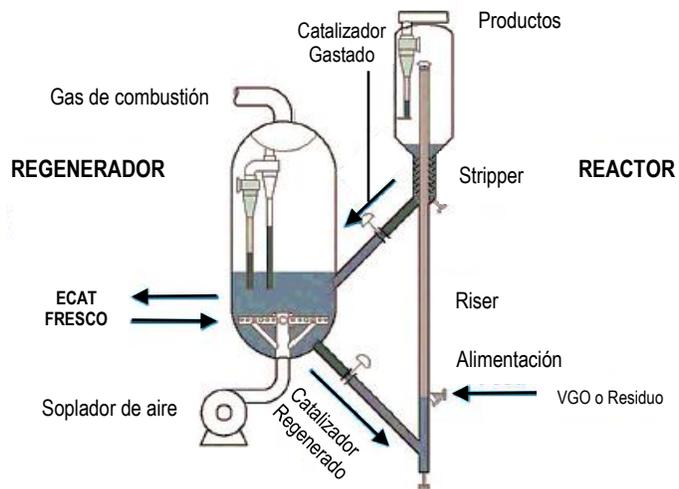
Desde su puesta en marcha en 1942,<sup>2</sup> se han realizado diversas mejoras con el fin de aumentar la capacidad de procesamiento de cargas más pesadas y de menor valor, supliendo así la creciente demanda de combustibles. En consecuencia, se ha proyectado que en las próximas dos décadas el proceso de FCC pueda ser usado para la producción de biocombustibles y permita reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>.<sup>3</sup> Aproximadamente existen en el mundo 350 unidades de cracking catalítico operando con una capacidad total de procesamiento de 14,7 millones de barriles por día.<sup>4</sup>

El cracking catalítico es conducido en un par de recipientes de lecho fluido que contienen un catalizador microesférico, el cual circula de manera continua desde un recipiente a otro a través de una serie de líneas de transferencia. La fluidización ocurre cuando el vapor o gas pasa a través de un lecho de catalizador a una velocidad que excede la caída de presión necesaria para soportar el peso de las partículas, de esta forma el catalizador se “fluidiza” y exhibe propiedades de un líquido. Para el catalizador de FCC, la velocidad de fluidización mínima está en el rango de 0.0003-0.003 m/s, dos o tres órdenes de magnitud por debajo de las

velocidades de operación normales.<sup>5,6</sup>

La unidad comercial de cracking consiste principalmente de un reactor de flujo ascendente (tipo “riser”) y de un regenerador contiguo a éste (**Figura 1**). En el reactor, una carga de hidrocarburos usualmente en el rango de gasóleos, es vaporizada al contacto con catalizador caliente en la línea de transferencia al reactor. El cracking de moléculas grandes ocurre en la superficie y en los poros del catalizador en la línea de transferencia o en la extensión del “riser”; los productos deseados de la reacción ascienden a través del lecho del reactor en estado vaporizado y salen del reactor para ser separados en gas (GLP) y diversos líquidos (gasolina y destilados medios) en la columna de destilación.[6] Las reacciones de craqueo han sido ampliamente estudiadas.<sup>1 3 7 8</sup>

**Figura 1.** Representación esquemática del proceso de Cracking Catalítico Fluidizado



**Fuente:** Vogt, E. T. C. & Weckhuysen, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 7342–7370, (2015).

Un producto no deseado del cracking es el coque, -hidrocarburo condensado de color negro-, que contiene azufre, nitrógeno y metales (Ni y V) procedentes de la carga de hidrocarburos. La acumulación de coque en el catalizador interfiere en

las reacciones de craqueo y es necesario regenerar el catalizador quemando el coque.<sup>9</sup> El catalizador procedente del reactor se mueve hacia el regenerador a través de la línea de transferencia; allí el coque es quemado y el catalizador se prepara para su retorno a la base del “riser”, empezando así un nuevo ciclo.<sup>10,11</sup> En general, el catalizador que abandona el reactor en su camino hacia el regenerador se conoce como “gastado” y se denomina “regenerado” al salir del regenerador (Tabla 1).<sup>5</sup>

**Tabla 1.** Resumen de las condiciones de operación típicas en una unidad de FCC. [Modificado de la Ref. 4]

Condición	Reactor	Regenerador
Temperatura (°C)	<u>Lecho o “Riser”</u> : 480-565 <u>Crudo-alimentación</u> : 260-425	<u>Unidad parcial de quemado</u> : 595-675 <u>Unidad total de quemado</u> : 675-815
Presión (psi)	10-35	8-40
Estado del catalizador: <u>Entrante</u> <u>Saliente</u>	Regenerado Gastado	Gastado Regenerado
Gas fluidizante	Vapores de hidrocarburos Vapor (para atomización de la carga y extracción por vapor)	Aire Gases de escape Vapor

Los niveles de coque sobre el catalizador regenerado (CRC) alcanzan porcentajes muy bajos pero no logra eliminarse completamente, de ahí que el catalizador regenerado tenga una apariencia grisácea. El calor generado tras la reacción de combustión suministra la energía necesaria para las reacciones de craqueo más cualquier pérdida de calor que se produzca. Generalmente la unidad opera en equilibrio térmico a través del control de temperatura y velocidad de circulación, de lo contrario, es regulada al precalentar la carga de hidrocarburos.

Se estima que una partícula de catalizador típico tiene un tiempo de vida promedio de aproximadamente un mes en la unidad de FCC. Debido a que no es posible

remover selectivamente el catalizador desactivado -debido a las condiciones drásticas a las que es sometido-, regularmente se remueve una pequeña parte de la inventoría total del regenerador y se añade catalizador fresco a la unidad. Cuando se alcanza una distribución de catalizador de tiempo de vida media, se denomina catalizador de equilibrio o E-cat. Las propiedades del catalizador más importantes en la operación de FCC corresponden al catalizador de equilibrio <sup>1,11</sup>

## **1.2. CATALIZADORES DE FCC**

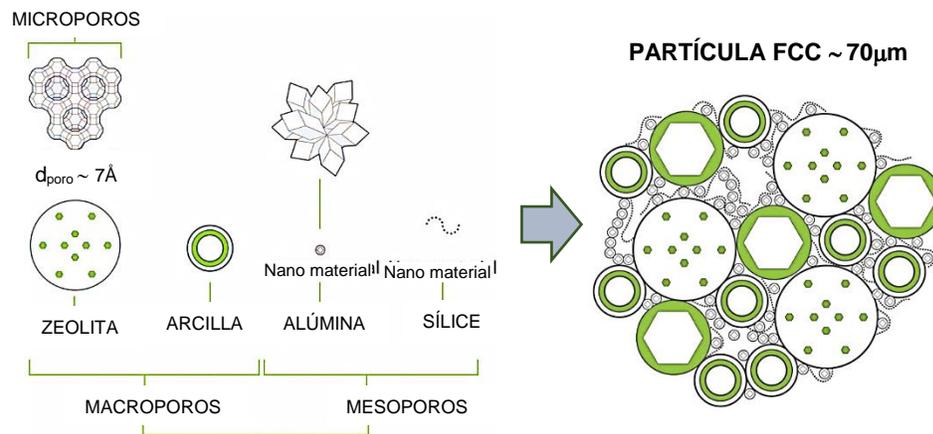
Se estima que aproximadamente 2300 toneladas métricas por día -840.000 toneladas métricas por año- de catalizadores de FCC son producidos en todo el mundo. En promedio se requieren 0.16 kg de catalizador para la conversión de 1 barril de carga.<sup>1</sup> El catalizador fresco de FCC es un polvo fino de color blanco, cuyas partículas individuales exhiben una forma de microesferas. Originalmente se produjo a partir de minerales naturales pero actualmente está hecho a base de zeolitas sintéticas y materiales amorfos. Su distribución de tamaño de partícula comprende un diámetro medio másico (50%) entre 50 y 80  $\mu\text{m}$ .<sup>[6]</sup>

El catalizador de FCC se basa en cuatro componentes principales: zeolita, matriz, aglutinante y relleno. La zeolita -de tipo Y- está dispersa en una matriz, que a su vez está constituida por diversos compuestos (sílice-alúmina amorfa,  $\gamma$ -alúmina, y/o caolín). La zeolita Y es el componente activo primario en el catalizador, la cual cumple un papel importante en la actividad catalítica y en la conversión de los productos. La mayoría de los catalizadores de FCC comerciales contienen entre el 15 y el 40% de zeolita.<sup>12</sup>

La matriz es la parte amorfa donde se encuentra distribuida la zeolita, encargada de reducir el craqueo excesivo y el envenenamiento por coque. Consta de un componente natural y otro sintético: el natural es un material inerte como caolín,

mientras que el sintético por lo general es sílice amorfa, sílice-alúmina o  $\gamma$ -alúmina, que actúa como “ligante” (binder) manteniendo unidos los componentes y formando así la partícula de catalizador. El ligante se encuentra en una proporción de 15 a 30% en los catalizadores de FCC (**Figura 2**).<sup>13</sup>

**Figura 2.** Representación esquemática de una partícula de catalizador de FCC con sus componentes principales



**Fuente:** Vogt, E. T. C. & Weckhuysen, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 7342–7370, (2015).

Los componentes de la matriz le confieren propiedades físicas al catalizador y tienen un impacto en la actividad, por lo que cumplen diversas funciones, entre ellas, facilitan la formación de la partícula del catalizador con las especificaciones de tamaño y forma deseadas, actúan como “ligante” de las partículas de zeolita para obtener un catalizador compacto de buena resistencia mecánica y química, y actúan como medio de difusión mejorando así la accesibilidad hacia los canales de la zeolita, donde se lleva a cabo la reacción y se liberan los productos.<sup>14</sup>

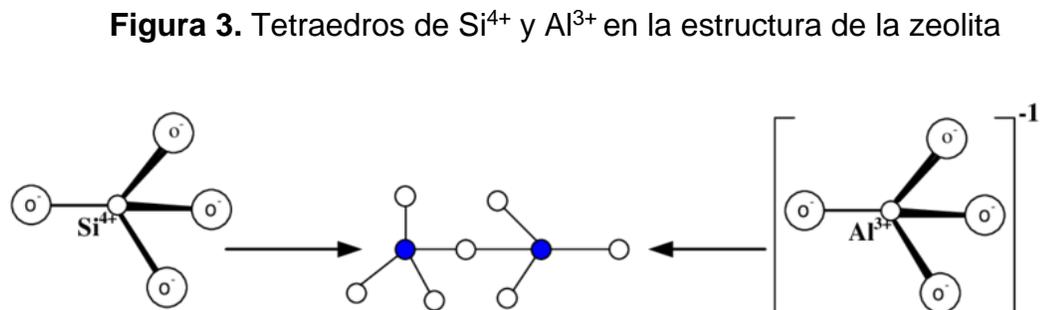
**1.2.1. Zeolita Y.** La zeolita Y, -de estructura tipo Faujasita-, es un aluminosilicato microporoso y cristalino constituido por tetraedros de  $[\text{SiO}_4]$  y  $[\text{AlO}_4]^{-1}$  que se unen por medio de puentes de oxígeno no-lineales, los cuales describen un sistema de

poros característico: un sistema de poro grande conectado a través de ventanas de un diámetro de 0.8 nm y uno de poro pequeño con un diámetro de 0.2 nm.<sup>15</sup>

En consecuencia, la zeolita presenta una superficie interna relativamente mayor que la superficie externa, permitiendo la transferencia de materia entre el espacio intercrystalino y el medio que la rodea, pero delimitado por el diámetro de los poros.<sup>16</sup> Esto define a la zeolita como un material que cuenta con una estructura tridimensional de cavidades y canales de tamaño molecular que la destacan en múltiples aplicaciones, entre estas, la catálisis heterogénea.

Su estructura cristalina puede describirse a través de los siguientes bloques de construcción:

- Un prisma hexagonal conformado por dos anillos de seis tetraedros unidos entre sí.
- Un octaedro truncado producto de la combinación de 24 tetraedros, denominado caja sodalita o caja  $\beta$  (**Figura 4**).

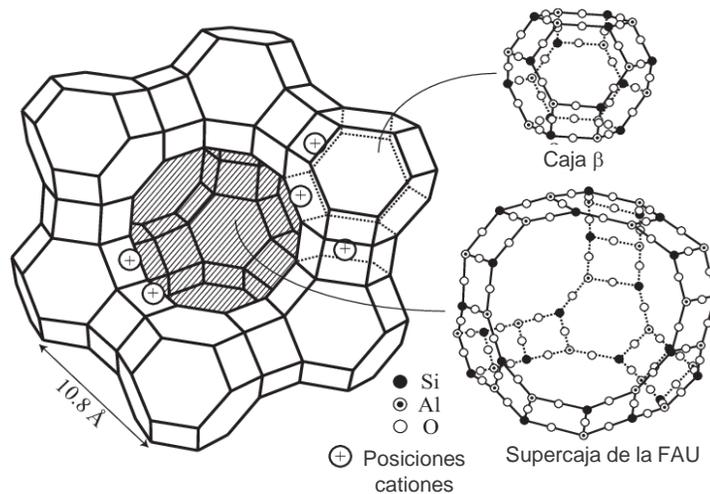


**Fuente:** Masoudian, S. K., Sadighi, S. & Abbasi, A. Synthesis and characterization of high aluminum zeolite X from technical grade materials. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, **8**, 54–60 (2013).

La unión de los prismas hexagonales y de las cajas sodalíticas dan lugar a un poliedro que describe una gran cavidad o supercaja  $\alpha$ , que tiene un diámetro interno de 12.4 Å y a la cual se ingresa a través de aberturas definidas por anillos de 12 átomos de oxígeno con un diámetro aproximado de 8 Å. Finalmente, las cajas sodalita y la supercaja  $\alpha$  dan forma a la estructura final de la zeolita (**Figura 4**).<sup>12</sup>

El origen de la acidez de la zeolita Y está directamente relacionada con el contenido de aluminio reticular o estructural. La presencia de  $\text{Al}^{3+}$  en la red de la zeolita genera un exceso de carga negativa en la estructura que luego es neutralizada por cationes de compensación ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , entre otros).<sup>18</sup> El tipo de catión y su localización son los principales responsables de la actividad catalítica de la zeolita.<sup>19</sup> Es importante mencionar que aunque la acidez depende del número de aluminios de la red, la fuerza ácida no es la misma para todos los átomos de aluminio.

**Figura 4.** Estructura de la zeolita Y: unidades sodalita y gran cavidad. Los círculos con signo positivo indican las posibles posiciones de los cationes.

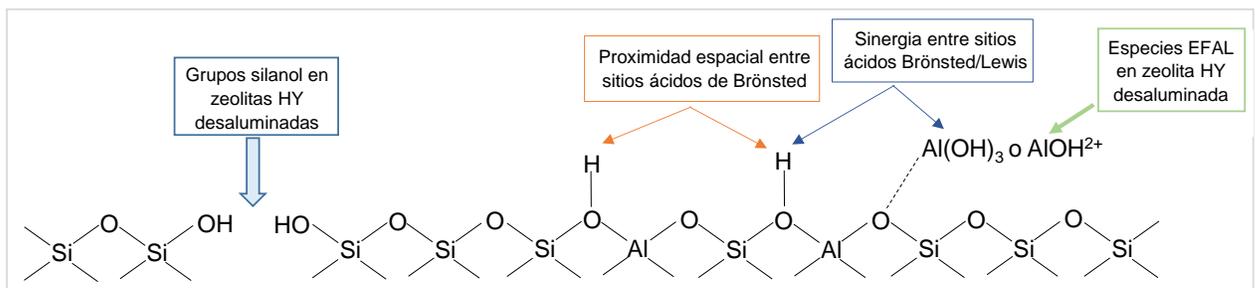


**Fuente:** Payra, P. & Dutta, P. K. Zeolites: A Primer. *Handb. Zeolite Sci. Technol.*, **35**, 1–19, (2003).

En la zeolita Y pueden distinguirse dos tipos de sitios ácidos: Brönsted o Lewis. Los sitios ácidos de Brönsted formados a partir del intercambio de los cationes de compensación por protones, están asociados con los átomos de aluminio de la red. Se cree que son los centros catalíticos primarios para las reacciones de cracking e isomerización.<sup>21</sup> La segunda fuente de acidez, los sitios ácidos de Lewis de diferente naturaleza, están relacionados a la capacidad de aceptación de electrones en óxidos de aluminio que no conforman la red y son formados después de ciertos tratamientos térmicos.<sup>22</sup>

Las zeolitas frecuentemente utilizadas en el proceso de FCC son las zeolitas tipo Y modificadas, es decir, aquellas en las que algunos de los aluminios han sido removidos de la estructura (desaluminadas). La zeolita USY, la forma ultraestable de la zeolita Y, es obtenida tras un proceso de desaluminación post-síntesis (steaming) y es la forma más comúnmente encontrada en los catalizadores comerciales.<sup>23</sup> Como resultado hay un impacto notable en la acidez de la zeolita alterando el número y el tipo de sitios ácidos, y se generan especies de aluminio extrared (EFAL) que influyen significativamente la actividad catalítica.<sup>24 25</sup>

**Figura 5.** Sitios ácidos de Lewis y Brönsted en la zeolita Y, presencia de especies de aluminio extra-red (EFAL)



**Fuente:** Sandoval, L. E., González, J. A. & Trujillo, C. General aspects of zeolite acidity characterization. *Microporous Mesoporous Mater.*, **215**, 229–243, (2015).

**1.2.2. Matriz.** La matriz como componente mayoritario, cumple un papel importante en el comportamiento general del catalizador de FCC. Constituida principalmente por alúmina en su forma amorfa, se considera una fuente adicional de actividad catalítica. La función de la matriz es proveer sitios activos en poros más grandes en la alúmina amorfa, lo cual permite el cracking de moléculas grandes de hidrocarburos en moléculas más pequeñas al difundirse en su interior. Este proceso de pre-cracking de la matriz le permite al catalizador de FCC procesar crudos más pesados, que de otra manera no podrían acceder a la zeolita.<sup>11</sup>

En los catalizadores de FCC, la acidez puede ser encontrada tanto en la superficie de la matriz, -acidez de Brønsted en las interfaces de la sílice-alúmina o acidez de Lewis en las superficies de  $\text{Al}_2\text{O}_3^-$ , como en la zeolita.<sup>1</sup> Una matriz activa proporciona los sitios de cracking primarios (sitios ácidos), los cuales no son tan selectivos como los sitios activos en la zeolita, pero permiten el pre-cracking de moléculas.

Como consecuencia existe una interacción sinérgica entre la matriz y la zeolita, que se traduce en una actividad mejorada del catalizador por sus efectos combinados en relación a sus actividades individuales. Por otra parte, la matriz también actúa como una trampa para atrapar impurezas tales como metales y nitrógeno básico, que son adquiridas tras el contacto con la fracción de crudo FCC de alto punto de ebullición, y de esta forma se evita que la zeolita se desactive prematuramente.<sup>3</sup>

**1.2.3. Aglutinante y relleno.** Los últimos dos componentes (aglutinante y relleno) son responsables de la integridad física y resistencia mecánica del catalizador de FCC. El relleno es básicamente una arcilla incorporada en el catalizador para diluir su actividad, siendo el caolín  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2, \text{Si}_2\text{O}_5]$  la arcilla más usada. Por otro lado, el aglutinante actúa como un pegamento que mantiene unidos los demás componentes del catalizador (zeolita, matriz y relleno), y generalmente no tiene

asociada una actividad catalítica. La importancia del aglutinante se acentúa en catalizadores que contienen altas concentraciones de zeolita.<sup>3</sup>

Otras funciones del aglutinante y relleno van desde proveer mejores propiedades físicas al catalizador (densidad, resistencia al desgaste, distribución de tamaño de partícula), un medio de transferencia de calor, hasta un medio fluidizable en el cual más componentes de zeolita sean incorporados. Asimismo pueden ayudar a resistir los ataques de metales pesados como níquel y vanadio, y mejorar el cracking de fondos pesados.<sup>11</sup>

### **1.3. DESACTIVACIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE FCC**

**1.3.1. Desactivación en la unidad de FCC.** Debido a que el catalizador fresco experimenta desactivación continua en la unidad de FCC, no es representativo del inventario de catalizador que circula, es decir, el catalizador de equilibrio (E-cat). El catalizador fresco genera una alta conversión hacia los productos, altos porcentajes de coque y gas, mientras que el catalizador de equilibrio presenta un área superficial de aproximadamente 50-60% con respecto al catalizador fresco y una actividad catalítica de 10 unidades por debajo de éste. Una vez el catalizador fresco es adicionado a la unidad de cracking para ser mezclado con el inventario de catalizador existente, sufre los siguientes cambios:

- Metales como níquel y vanadio procedentes de la carga se adhieren al catalizador en la extensión del “riser”, alterando la selectividad hacia coque y gas.
- El catalizador está expuesto a vapor a diferentes niveles de temperatura y presiones parciales en el “riser”, “stripper” y regenerador, por consiguiente el catalizador sufre una desactivación hidrotérmica que a su vez ocasiona pérdida gradual del área superficial y de la actividad.

- Al ser sometido a un entorno oxidante en el regenerador y a un entorno reductor en el “riser”, el catalizador experimenta varios cientos de ciclos de reacción y regeneración todos los días. Se estima que en promedio alcanza entre 10.000 a 50.000 ciclos totales de regeneración.<sup>26</sup>
- El catalizador experimenta las temperaturas más altas en el regenerador (aprox. 700°C o más) junto con vapor en un medio oxidante. En consecuencia, se favorece la destrucción de la zeolita especialmente si el catalizador contiene altos niveles de vanadio.
- La acumulación significativa de coque en el catalizador regenerado, disminuye notablemente la actividad catalítica.<sup>27</sup>

**Tabla 2.** Formas de desactivación de los catalizadores de FCC

Desactivación	Reversible	Irreversible
Envejecimiento		Hidrotérmica
Envenenamiento	Coque, N, S, O	Na, V, Ni, etc
Falla	Depósitos de coque	Depósitos de metales

Los cambios anteriormente descritos pueden agruparse en tres fenómenos o modos de desactivación (envejecimiento, envenenamiento y falla), los cuales se presentan en la **Tabla 2**.<sup>26</sup> Sobre el curso de los catalizadores comerciales de FCC, la desactivación ocurre de forma reversible (regenerable), como resultado de reacciones secundarias donde se produce coque y puede ser removido por combustión, e irreversible, debido a contaminantes procedentes de la carga o a la desaluminación de la zeolita que conllevan a reemplazar el catalizador después de cierto número de ciclos.<sup>28</sup>

**1.3.2. Desactivación hidrotérmica.** Debido a las condiciones extremas a las que es sometido el catalizador en el reactor y regenerador, la estabilidad térmica e hidrotérmica se ven seriamente comprometidas. La severidad del tratamiento de



tipos de especies EFAL (sitios ácidos de Lewis) están presentes en las zeolitas desaluminadas:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlO}^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})\equiv\text{Si}^+$ .<sup>24</sup> La **Figura 6** muestra los dos mecanismos de formación de especies EFAL tras la desaluminación.<sup>28</sup>

En adición, la zeolita no es el único componente del catalizador comercial que sufre cambios estructurales debidos a la desactivación. La matriz también experimenta pérdida en su área superficial y disminución de la porosidad. Las contribuciones relativas de desactivación de la zeolita y la matriz afectan significativamente la estabilidad y desempeño del catalizador.<sup>26,30</sup>

**1.3.3. Evaluación de los catalizadores de FCC.** La unidad de FCC tiene un impacto significativo en el desempeño y economía de la refinería. Las regulaciones medio-ambientales y los límites de calidad de los productos (combustibles), llevan a las refinerías a la búsqueda de catalizadores mejorados con el fin de maximizar los beneficios y optimizar los procesos. La demanda creciente de catalizadores impulsa a los proveedores a mejorar sus productos, haciendo el mercado competitivo y a menudo dificulta la elección en base al fabricante.<sup>28</sup>

La selección de catalizadores adecuados es un trabajo crucial que involucra aspectos técnicos y económicos como la evaluación del comportamiento del catalizador, análisis de las muestras provenientes de los proveedores, estudios en planta piloto y/o micro-reactores, predicción de la rentabilidad a escala industrial, ensayo a nivel de planta piloto del catalizador seleccionado y pruebas de actividad. Asimismo, es importante relacionar el rendimiento de la planta para comprender las limitaciones de la unidad y explotar al máximo las nuevas capacidades del catalizador.<sup>31</sup>

Para determinar el rendimiento potencial de un catalizador en la unidad comercial de FCC, es necesario en primer lugar desactivar el catalizador fresco para simular

el catalizador de equilibrio E-cat de la planta, y posteriormente realizar estudios de actividad con el catalizador desactivado y de esta forma evaluar el patrón de desempeño. El protocolo de laboratorio debe estar diseñado para imitar lo más cercano posible los cambios que a los que es sometido el catalizador en el entorno operativo de la unidad.<sup>27</sup>

Diferentes metodologías de evaluación que involucran la desactivación de catalizadores han sido implementadas a escala de laboratorio. El procedimiento más sencillo propuesto por *Mitchell* simula la desactivación por metales.<sup>32</sup> Este consiste en una impregnación de humedad incipiente del catalizador con compuestos de Ni y V, seguido de un tratamiento hidrotérmico a altas temperaturas. Este método correlaciona adecuadamente la actividad de las muestras procedentes de la unidad industrial y las simuladas que se acercan a las propiedades del catalizador de equilibrio.<sup>33</sup>

El método de steaming de propileno cíclico (CPS por sus siglas en inglés), hace uso de la depositación de metales por impregnación de humedad incipiente en primer lugar, y luego el catalizador es sometido a ciclos de reducción-oxidación usando propileno como medio reductor donde es gastado durante ciclos CPS.<sup>34</sup> Una mejor aproximación es el método de desactivación cíclica (CD por sus siglas en inglés), donde el catalizador fresco es sometido a ciclos repetidos de reacción con gasóleo de vacío enriquecido con metales y una posterior regeneración.<sup>28</sup>

#### **1.4. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE FCC**

Diferentes métodos a partir de técnicas estándar de análisis instrumental, son usados para estudiar los cambios que ocurren en el catalizador en el proceso de FCC. La caracterización del catalizador es esencial para definir aspectos claves y entender las variables en el comportamiento en la unidad de FCC. El análisis del

catalizador fresco como el gastado provee información analítica importante que concierne a las refinerías, fabricantes e investigadores.<sup>1</sup>

Estos métodos de análisis pueden dividirse en 5 grupos característicos. Las técnicas dentro de cada grupo permiten obtener información similar o complementaria, e involucra técnicas de preparación sencillas donde se usa instrumentación similar.<sup>35</sup> Estos grupos son:

- **Adsorción y análisis de la estructura de poro** (N<sub>2</sub>, Hg, H<sub>2</sub>O, He, Ar y moléculas orgánicas): Permite determinar el área superficial, volumen, estructura y distribución de poros (pequeños y grandes) en el catalizador.
- **Análisis superficial y de imágenes** (SEM, TEM, STEM, EDX, XPS, Auger, WDS, STM y AFM): Provee información de la morfología de la muestra, mapeo y asociaciones elementales, además de estimar el estado de oxidación de los mismos.
- **Análisis por difracción** (DRX, DRX de alta energía, SAXS, Difracción de neutrones y EXAFS): Es usado para determinar la estructura y composición de materiales cristalinos como la zeolita y amorfos como las alúminas.
- **Análisis térmico** (TPD, TGA, DSC, TPR, TPO y Microcalorimetría): Permite estimar la fuerza de adsorción, estabilidad térmica e hidrotérmica, estabilidad a la oxidación-reducción, además de la fuerza, número y tipo de sitios ácidos.
- **Análisis espectroscópico** (FTIR, Raman, DRIFTS, Mösbauer, UV-visible, y MAS RMN): Provee información acerca del número y tipo de sitios ácidos (Lewis y Brönsted). Describe la coordinación de los átomos de aluminio y la distribución de aluminio y silicio en los componentes del catalizador.<sup>36 37</sup>

En los últimos años la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear ha sobresalido como una herramienta versátil para el estudio y la caracterización

estructural de catalizadores sólidos. Existen muchos factores responsables de la aplicación con éxito de la RMN de estado sólido en la investigación de estructuras zeolíticas, entre estos, la sensibilidad, los avances en resolución, las técnicas de múltiples pulsos, experimentos uni- y bi-dimensionales, además de la detección de ordenamientos locales y geometrías.<sup>35</sup>

Los catalizadores basados en zeolitas contienen aproximadamente 20-25% de silicio y 10-20% de aluminio. Debido a que los catalizadores están formados predominantemente por silicio y aluminio, la aplicación de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^1\text{H}$  RMN, provee información acerca de la estructura y la acidez de los mismos.<sup>38</sup> En muestras de polvo de catalizadores, las señales de RMN pueden ser muy anchas para algunos núcleos. Existen tres fuentes a las cuales se atribuye el ensanchamiento de las señales en el espectro de RMN para catalizadores sólidos:

- a) **Efecto de la orientación:** El desplazamiento químico depende de la orientación de las moléculas en el sólido. En el polvo existirán todas las posibles orientaciones moleculares y debido a la anisotropía en el desplazamiento químico, todas las señales serán anchas. Este efecto se puede vencer girando la muestra a  $54.74^\circ$  con respecto al campo magnético externo.
- b) **Interacción dipolar:** Cada molécula interactúa con los núcleos vecinos. Como un núcleo se comporta como un pequeño imán, los núcleos cercanos contribuyen a los cambios en el campo magnético local. Este grado de interacción depende de la orientación relativa de los núcleos que interactúan con respecto al campo. Cuando la interacción dipolar ocurre entre núcleos similares es denominada acoplamiento dipolar homonuclear y aquella que involucra núcleos diferentes es referida como acoplamiento dipolar heteronuclear. El ensanchamiento de la señal debido a las interacciones dipolares se supera mediante la aplicación de un desacoplamiento de alta potencia.

- c) Interacción cuadrupolar:** Es el resultado de la interacción entre un núcleo de espín  $I > 1/2$  (núcleo cuadrupolar) y una distribución no simétrica de las cargas que lo rodean, que genera a su vez interacciones con gradientes de campo eléctrico (EFG del inglés “electric field gradient”).<sup>35</sup>

La aplicación de la Resonancia Magnética Nuclear con Giro al Ángulo Mágico (RMN-MAS) proporciona señales de resonancia relativamente definidas que contienen la información de desplazamiento químico para una variedad de sólidos, incluidos zeolitas y catalizadores. RMN-MAS permite caracterizar el enlace químico que involucra un elemento particular, donde el desplazamiento químico es característico del número e identidad de los átomos que conforman el enlace.<sup>39 40</sup>

## **1.5. RMN DE ESTADO SÓLIDO**

**1.5.1. Uso de RMN de estado sólido para el estudio de la acidez.** La Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido (ssNMR por sus siglas en inglés) es una técnica espectroscópica valiosa para el estudio de materiales sólidos, particularmente catalizadores heterogéneos. La RMN exhibe un amplio rango de características que la destacan en la investigación de estructuras zeolíticas:

- Es sensible a los cambios en los ordenamientos locales y geométricos en la estructura de los elementos químicos que forman las zeolitas.
- Se han realizado avances importantes en la resolución espectral y disminución del ancho de línea gracias al desarrollo de hardware y técnicas de múltiples pulsos.
- Es clave en la determinación de cambios estructurales debido a la desactivación y regeneración de catalizadores.

- Es fundamental en la determinación cuantitativa de los diferentes tipos de aluminio en zeolitas y otros materiales catalíticos similares.
- Hace posible la caracterización del coque así como de otras sustancias depositadas en catalizadores gastados.<sup>41</sup>

Las reacciones de cracking catalítico generalmente tienen lugar en los sitios ácidos de Brönsted y algunas veces en los sitios ácidos de Lewis. Por tanto, es primordial la determinación precisa de los sitios ácidos, además de la densidad, distribución y cuantificación de los mismos.[12] Recientemente la RMN de estado sólido se ha empleado para la determinación de los sitios ácidos (Lewis y Brönsted), así como de las especies de aluminio extrared generados por procesos de desaluminación. Diversas técnicas de RMN se han desarrollado para la investigación de la acidez de catalizadores sólidos empleando diferentes núcleos sensibles. Todos los átomos que contribuyen a la estructura local de los sitios ácidos en la zeolita exhiben isótopos accesibles para RMN.<sup>42</sup>

Es importante destacar que dependiendo del espín nuclear  $I$  responsable del momento dipolar magnético, se han implementado diferentes metodologías para reducir el ancho de línea y obtener una mejor resolución espectral. En el caso particular de átomos con espín  $I=1/2$ , técnicas como MAS (Magic Angle Spinning por sus siglas en inglés) o giro del ángulo mágico logran promediar las interacciones nucleares de gran relevancia como el apantallamiento químico anisotrópico e interacciones dipolares.

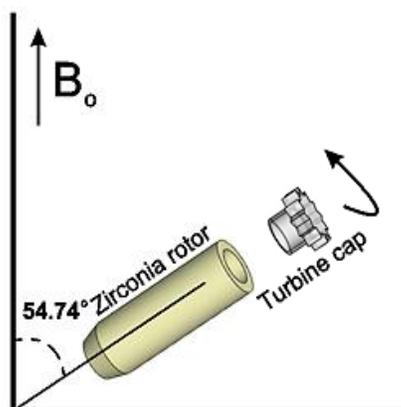
La técnica MAS introducida por *Andrew y colaboradores* en 1958,<sup>43</sup> se basa en la rotación rápida de la muestra alrededor de un eje en un ángulo  $\theta$  con respecto al campo magnético externo  $B_0$ , para el cual se encontró que la máxima disminución del ancho de línea se logra cuando  $\theta$  es igual a  $54.74^\circ$ . Además del giro en este

ángulo, se deben alcanzar velocidades de giro entre 5 y 120 KHz que se logran con rotores especiales de distintos tamaños según se requiera.<sup>44,45</sup>

Isótopos con  $I > 1/2$  presentan adicionalmente un momento cuadrupolar eléctrico, razón por la cual requieren de técnicas más sofisticadas para su estudio entre estas RMN-MAS de alto campo y MQ-MAS RMN, además de otros experimentos uni- y bi-dimensionales, lo que hace difícil su investigación.<sup>45</sup> Experimentos como  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^1\text{H}$ , RMN-MAS son ampliamente usados en la caracterización de la acidez de zeolitas en su forma ácida o protonada y aluminosilicatos.

Específicamente,  $^{27}\text{Al}$  MAS RMN se ha empleado para caracterizar al menos cinco tipos de aluminio presentes en la estructura de la zeolita-Y y otros materiales catalíticos, principalmente especies de aluminio extrared y formas ácidas tetraédricas. Por su parte,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR aporta evidencia acerca del tipo de ambientes químicos del silicio a partir del número de átomos de aluminio vecinos.  $^1\text{H}$  MAS RMN brinda información acerca de los grupos OH presentes en la estructura asociados principalmente a sitios ácidos de Brönsted y grupos silanol.<sup>38,46</sup>

**Figura 7.** Giro al ángulo mágico ( $54.74^\circ$ ) en Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido (RMN-MAS).



**1.5.2. Experimentos  $^{29}\text{Si}$  MAS y  $^{29}\text{Si}$  CPMAS RMN.** El desplazamiento químico del silicio en aluminosilicatos depende del número átomos de aluminio vecinos.  $^{29}\text{Si}$  RMN-MAS se ha empleado para caracterizar la existencia de átomos de silicio enlazados a través de puentes de oxígeno con cero, uno, dos, tres o cuatro átomos de aluminio en la estructura. El número de sitios ácidos es proporcional a la concentración de átomos de aluminio presentes en la red. En la mayoría de las zeolitas, se considera que la fuerza ácida es inversamente proporcional a la concentración de los aluminios de la red, hasta alcanzar una relación Si/Al  $\sim$  10. Cuando la relación Si/Al  $>$  10, la distribución de aluminio no afecta significativamente la fuerza ácida.<sup>40,47</sup>

Las zeolitas Y modificadas generalmente presentan cinco señales de silicio característicos Si(0Al), Si(1Al), Si(2Al), Si(3Al) y Si(4Al) con rangos de desplazamientos de -105 a -107, -103 a -99, -97 a -94, -92 a -86 y -88 a -84 ppm, respectivamente.<sup>48</sup> La sílice amorfa (no-zeolítica) puede identificarse a desplazamientos químicos mayores si está presente. La relación silicio/aluminio (Si/Al) de la zeolita puede calcularse a partir del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS, aplicando la **Ecuación 1**.

$$\text{Si/Al}_{\text{red}} = \frac{\sum_{n=0}^{n=4} I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^{n=4} 0.25n I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad (1)$$

Esta ecuación se basa en el principio que el número de átomos de silicio en varios ambientes posibles es proporcional a la intensidad RMN-MAS de las señales. Es importante resaltar que los catalizadores de FCC comerciales contienen fuentes de silicio además de la zeolita (componentes de silicio de la matriz y el ligante), lo cual dificulta el análisis de los espectros debido al ensanchamiento de las señales y la interferencia entre los distintos ambientes de silicio.<sup>35</sup>

El experimento de polarización cruzada CPMAS es a menudo usado para indicar la existencia de contribuciones al espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN, desde la superficie o defectos

de la estructura con SiOH terminales. Los grupos silanoles  $[\text{Si}(\text{OR})_3\text{OH}]$  se presentan como defectos en las superficies de la zeolita y son de potencial interés en catálisis. Debido a la transferencia de polarización desde el núcleo  $^1\text{H}$  al  $^{29}\text{Si}$ , la intensidad de los grupos SiOH es mejorada relativamente a la intensidad de las señales de los grupos Si-O-Si y Si-O-Al. A través de experimentos de  $^{29}\text{Si}$  CPMAS, se ha demostrado que las zeolitas que han sido desaluminadas hidrotérmicamente contienen una cantidad relativamente mayor de grupos SiOH terminales localizados principalmente en las superficies externas.<sup>39</sup>

**1.5.3. Experimentos  $^{27}\text{Al}$  MAS y  $^{27}\text{Al}$  MQMAS RMN.** Las propiedades ácidas de las zeolitas están directamente relacionadas a la distribución y naturaleza de los átomos de aluminio de la red. La examinación adecuada de los ambientes de aluminio es fundamental para el entendimiento de las propiedades catalíticas. La información primaria obtenida del espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS está relacionada con su estado de coordinación. Generalmente, la señal a 60 ppm es atribuida a especies de aluminio tetraédrico en la red (faujasita); la señal a 0 ppm es asignada a átomos de aluminio de coordinación octaédrica que están presentes en la estructura extrared.<sup>39,42</sup>

Especies de aluminio tetra- y hexa-coordinado se observan también en materiales como alúmina y sílica-alúmina amorfa. En los catalizadores de FCC comerciales pueden distinguirse las especies de aluminio de la red y extrared como aluminio tetra- y octaédrico, siguiendo sus desplazamientos químicos característicos. El aluminio pentacoordinado se presenta como sitios superficiales a un desplazamiento de 30 ppm en el mineral andalusita, alúmina, varias zeolitas desaluminadas y otros materiales hidrotérmicamente tratados como arcilla y geles de sílica-alúmina.<sup>49</sup>

La sensibilidad del espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS a la coordinación lo convierte en una prueba apropiada de las reacciones que involucran zeolitas. La desaluminación de

la red durante las reacciones de cracking catalítico puede ser seguida observando los espectros de aluminio  $^{27}\text{Al}$  MAS RMN.<sup>35</sup> Sin embargo, especies de aluminio con desplazamientos químicos cercanos muchas veces no pueden ser distinguidas fácilmente. Dado que el núcleo de aluminio tiene espín  $I=5/2$ , el espectro se ensancha mediante efectos cuadrupolares y alcanza generalmente el rango de MHz, dificultando así su análisis.

La resolución espectral es afectada entonces por la interacción cuadrupolar de segundo orden de la transición central (que no se puede minimizar por efecto del MAS), y esta interacción no solo ensancha las resonancias sino que también mueve los desplazamientos químicos isotrópicos en el espectro 1D MAS. Durante las mediciones de  $^{27}\text{Al}$ , se aplican pulsos cortos para obtener una excitación igual de los sitios de aluminio que muestran diferentes constantes de acoplamiento cuadrupolar.<sup>50</sup>

La técnica MQMAS RMN desarrollada por *Frydmann y Harwood* elimina el ensanchamiento cuadrupolar de segundo orden permitiendo la detección de espectros isotrópicos puros.<sup>51</sup> Los valores de desplazamiento químico isotrópico y parámetros cuadrupolares determinados a partir del análisis de los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MQMAS, pueden emplearse para simular los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS que conducen a información cuantitativa sobre la especie de aluminio.<sup>52</sup>

El desplazamiento químico isotrópico ( $\delta_{CS}$ ) y el parámetro cuadrupolar de segundo orden ( $P_Q$ ), se obtienen a partir de las ecuaciones:

$$\delta_{CS} = \frac{17}{27} \delta_{F_1} + \frac{10}{27} \delta_{F_2} \quad (2)$$

$$P_Q = \sqrt{\frac{170}{81} \frac{[4S(2S-1)]^2}{[4S(2S+1)-3]}} (\delta_{F_2} - \delta_{F_1}) \nu_0 \cdot 10^{-3} \quad (3)$$

Donde  $S$  es el espín nuclear y  $\nu_0$  la frecuencia de Larmor.<sup>53</sup>

**1.5.4. Caracterización de catalizadores fresco y gastado por RMN.** La espectroscopia de Resonancia Magnética nuclear ha sido usada para caracterizar las propiedades estructurales y los cambios que ocurren en el catalizador de FCC en la refinería. A través de experimentos como  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ , se ha investigado el efecto de la composición del catalizador en los ambientes de silicio y aluminio durante el envejecimiento que experimentan los catalizadores en la unidad de FCC. A su vez, la determinación de las propiedades ácidas del catalizador tras procesos de desaluminación, juega un papel importante para entender los cambios en las propiedades catalíticas.

*Chen y colaboradores* (2015) han analizado el sistema zeolita NaY-SiO<sub>2</sub>, para el cual han determinado los estados de coordinación del aluminio y los ambientes químicos del silicio tanto en la zeolita como en el aglutinante a través de los experimentos de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN. Se encontró que el proceso de peletización para la formación de extrudados, genera la desaluminación de la zeolita que se refleja en un aumento en la relación Si/Al, pero a su vez hace que la zeolita sea más estable hidrotérmicamente y se fortalezcan las interacciones entre zeolita y SiO<sub>2</sub>, llevando al extrudado en sí mismo a aplicaciones industriales.<sup>54</sup>

La desactivación de los catalizadores de FCC es una problemática que interesa tanto a la industria petroquímica como a los investigadores, aunque pocos casos se han investigado por RMN de estado sólido en los últimos años. Una vez el catalizador empieza un proceso de desactivación, el comportamiento catalítico decae notablemente afectando la actividad y selectividad, lo que ocasiona un impacto negativo en la rentabilidad, producción y capacidad de carga de las unidades de conversión de crudos.<sup>55</sup>

*Ocelli y colaboradores* estudiaron los cambios tras los procesos de envejecimiento y desactivación en catalizadores de equilibrio de FCC, con respecto al catalizador fresco.<sup>56</sup> Más tarde junto con *Voigt y Eckert*, *Ocelli* estudió el efecto de los componentes del catalizador en las propiedades del catalizador de equilibrio. Mediante los espectros de  $^{29}\text{Si}$  demostraron la presencia de cinco señales características en el catalizador fresco atribuidos a la zeolita HY, en comparación con el catalizador de equilibrio que sólo presentó uno correspondiente a especies T[4Si,0Al]. Esta última es el reflejo de una alta desaluminación de la zeolita, provocada por los ciclos de operación de este tipo de catalizadores. Conclusiones similares se obtuvieron de los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS RMN, en los cuales se evidenció que la zeolita desaluminada en el catalizador de equilibrio contiene sólo especies de aluminio extrared Al(IV), Al(V) y Al(VI).<sup>57</sup>

Por su parte, *Behera y colaboradores* analizaron los cambios estructurales de la zeolita Y en cuatro catalizadores de FCC: fresco, de equilibrio, gastado y regenerado, provenientes de una unidad de refinación de FCC en India. Estos fueron caracterizados por  $^{29}\text{Si}$  MAS y CP-MAS,  $^{27}\text{Al}$  MAS, y MQ-MAS [36]. Se encontró que los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS en conjunto con  $^{29}\text{Si}$  CPMAS proveen información detallada de los cambios estructurales locales que ocurren en todos los sitios Si(nAl), destacando que los sitios Si(3Al) de la zeolita Y son los más desactivados y se atribuyen como sitios primarios de coquización.

Por su parte, los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS muestran los cambios relativos de los sitios de aluminio tetraédricos y octaédricos de los catalizadores de FCC en diferentes etapas de la unidad de cracking. Adicionalmente se encontró que el catalizador de equilibrio contiene menos sitios Brönsted con respecto a los de Lewis, debido a la desaluminación que sufre el catalizador cada vez que es sometido a regeneración.

Otros estudios se han enfocado en la síntesis de nuevos materiales a partir de catalizadores gastados de FCC, los cuales son usados como materia prima para la fabricación de compuestos en la industria del cemento o nuevos geopolímeros.<sup>58,59</sup>

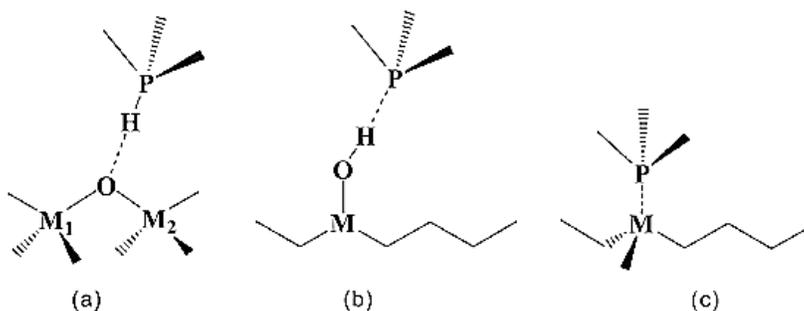
**1.5.5. Adsorción de moléculas sonda.** Diferentes métodos se han desarrollado para estudiar la acidez superficial de catalizadores sólidos. La adsorción de moléculas sonda que contienen un núcleo específico de interés ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) se ha destacado como una de las técnicas de RMN más promisorias, a través de la cual se puede determinar y cuantificar la acidez de Lewis y Brönsted. Moléculas como  $2\text{-}^{13}\text{C}$  acetona, piridina  $\text{d}_6$ , trimetilfosfina (TMP), trifenilfosfina (TPP), óxidos de alquil-fosfina ( $\text{R}_3\text{PO}$ ), entre otras, han sido extensamente estudiadas.<sup>60</sup>

En particular, las fosfinas terciarias (TMP y TMPO) son conocidas por formar compuestos estables con los sitios de Brönsted y/o Lewis, permitiendo su identificación en el sólido ácido. La alta sensibilidad de RMN hacia el  $^{31}\text{P}$  se debe a su relación giromagnética y abundancia natural del 100%, dando como resultado desplazamientos químicos en rangos definidos y resonancias establecidas. Como consecuencia, la adsorción de fosfinas en catalizadores sólidos ácidos es una de las técnicas más ampliamente empleadas para la caracterización de las acidez en este tipo de materiales.<sup>61</sup>

Empleada inicialmente por *Lunsford y colaboradores* como molécula sonda,<sup>62</sup> la trimetilfosfina (TMP) permite determinar la acidez de la zeolita de tipo faujasita en forma ácida (H), tomando como base los desplazamientos químicos observados en  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\delta^{31}\text{P}$ ). La TMP actúa como una base “debil” que interacciona con sitios ácidos fuertes, y al presentar un diámetro cinético medio ( $\sim 5.5 \text{ \AA}$ ), es lo suficientemente pequeña para difundirse a través de las aberturas de aproximadamente  $8 \text{ \AA}$ .<sup>63</sup>

En la zeolita H-Y, la TMP reacciona con los protones para formar un complejo de tipo  $[(\text{CH}_3\text{P}-\text{H})^+]$  o iones trimetilfosfonio, que en el espectro de  $^{31}\text{P}$  (CPMAS RMN) presenta un rango de corrimiento químico definido.<sup>64</sup> Es importante mencionar que el estrecho rango de desplazamientos químicos generados por la adsorción de TMP en sitios de Brønsted (-3 a -5 ppm), no la hacen adecuada para determinar la fuerza ácida de estos sitios, sin embargo, el rango amplio de  $\delta^{31}\text{P}$  observados para los complejos TMP-ácido Lewis (-20 a -60 ppm), hace posible el escalamiento de las fuerzas acídicas de los sitios Lewis facilitando su identificación y cuantificación.<sup>65</sup> Asimismo, se ha demostrado que la adsorción de TMP en especies de aluminio extrarred (EFAL) tales como  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlO}^+$  y  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ , es una alternativa en el estudio de la desaluminación de zeolitas y materiales relacionados.<sup>61,66</sup>

**Figura 8.** Trimetilfosfina (TMP) adsorbida: a) TMP adsorbida sobre sitios ácidos de Brønsted (quimisorbida), b) TMP fisi-sorbida sobre hidroxilos y c) TMP adsorbida sobre sitios ácidos de Lewis



**Fuente:** Zheng, A., Liu, S. Bin & Deng, F.  $^{31}\text{P}$  NMR Chemical Shifts of Phosphorus Probes as Reliable and Practical Acidity Scales for Solid and Liquid Catalysts. *Chem. Rev.*, 117, 12475–12531, (2017).

El óxido de trimetilfosfina (TMPO) demuestra ser más indicado en la caracterización de sitios ácidos de Brønsted, debido a su naturaleza más básica que la TMP y un amplio rango de desplazamientos químicos para el  $^{31}\text{P}$ . En la zeolita HY se han identificado valores de desplazamiento químico de 55 y 65 ppm, correspondientes a la adsorción de TMPO en sitios ácidos de Brønsted (complejos  $\text{TMPOH}^+$ ) en la supercaja y caja sodalita respectivamente, lo que evidencia su versatilidad y

selectividad hacia este tipo de centros ácidos.<sup>68</sup> Análogos al TMPO también pueden ser usados en la investigación de la acidez, entre ellos el óxido de trietilfosfina (TEPO), el óxido de tributilfosfina (TBPO), óxidos de trioctilfosfina (TOPO) y ácido de trifenilfosfina (TPPO).<sup>60,67,69</sup>

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. SET DE MUESTRAS

Las muestras empleadas corresponden a una serie de catalizadores desactivados hidrotérmicamente a escala de laboratorio (con un número determinado de ciclos de desactivación), además del catalizador de equilibrio (E-cat) proveniente de la unidad industrial de FCC. Estos catalizadores fueron suministrados por el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP). La **Tabla 3** resume las características y las condiciones de desactivación para cada uno de ellos.

**Tabla 3.** Muestras de catalizadores y condiciones de desactivación hidrotérmica.

Muestra	Descripción	Deshidratación hidrotérmica		Concentración de metales (ppm)	
		Temp. (°C)	%Vapor de H <sub>2</sub> O	Ni	V
70 ciclos 90 ciclos 110 ciclos 127 ciclos 132 ciclos 161 ciclos 185 ciclos 212 ciclos	Catalizador fresco desactivado en la unidad de desactivación hidrotérmica a un número de ciclos	760	40	2700	6700
E-cat	Unidad FCC Refinería	-	-	-	-

## 2.2. DESHIDRATACIÓN DE LAS MUESTRAS

Previo a la medición de los experimentos de RMN de estado sólido, se realizó una deshidratación completa del material sólido en el equipo de activación térmica a vacío. Para las mediciones de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  RMN, las muestras se llevaron a  $100^\circ\text{C}$  y se mantuvo la temperatura por 10 min. Luego, se calentó a  $200^\circ\text{C}$  durante 10 min y finalmente se llevó a  $250^\circ\text{C}$  durante 4 horas, a una rampa de calentamiento de  $1^\circ/\text{min}$  y un vacío de  $10^{-4}$  torr.

Para el experimento de  $^1\text{H}$  MAS RMN cuantitativo, las muestras se calentaron en primer lugar a  $100^\circ\text{C}$  por 10 min. Seguido de un calentamiento a  $200^\circ\text{C}$  durante 10 min. Luego, se calentó a  $300^\circ\text{C}$  por 10 min y finalmente a  $450^\circ\text{C}$  durante 4 horas, a una rampa de calentamiento de  $1^\circ/\text{min}$  y un vacío de  $10^{-4}$  torr. Posteriormente una cantidad conocida de las muestras fue empacada en rotores MAS en una cámara de atmósfera inerte (con el fin de evitar su hidratación), y se llevaron a cabo las mediciones de RMN.

## 2.3. ADSORCIÓN DE FOSFINAS COMO MOLÉCULAS SONDA

**TMP:** En el equipo de activación térmica a vacío, se deshidrató 150 mg de muestra  $450^\circ\text{C}$  por 4 horas, a una rampa de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  y un vacío de  $10^{-4}$  torr. Posteriormente, se disminuyó la temperatura hasta  $100^\circ\text{C}$  a una rampa de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Cuando se alcanzó esta temperatura, se mantuvo por 1 hora y se realizó la adsorción de TMP sobre la muestra durante este tiempo por arrastre de vapores. Una vez terminado el tiempo, se removi6 la fosfina fisisorbida realizando vacío a  $10^{-2}$  torr durante 30 min. Finalmente, la muestra fue empacada en un rotor MAS y se realizó la medición de  $^{31}\text{P}$  RMN.

**TPPO:** Bajo una atmósfera inerte, 100 mg de TPPO fueron disueltos en 9 ml de THF anhidro. Una alícuota de 1 ml fue adicionada a 150 mg del catalizador deshidratado.

La mezcla catalizador-molécula sonda fue agitado en ultrasonido a 60 °C durante 12 h y posteriormente se dejó reposar a temperatura ambiente por 24 h, con el fin de garantizar la adsorción uniforme de la fosfina sobre la muestra. La remoción del THF se realizó en primer lugar por arrastre bajo una corriente de N<sub>2</sub> y luego, el contenedor con la muestra fue transferido a una cámara de atmosfera inerte, donde el THF fue evacuado a 150 °C durante 4 horas, a una rampa de calentamiento de 1°/min y 10<sup>-4</sup> torr. Finalmente, la muestra fue empacada en un rotor MAS y se realizó la medición de <sup>31</sup>P RMN.

## 2.4. MEDICIÓN DE EXPERIMENTOS DE RMN DE ESTADO SÓLIDO

Los espectros de RMN MAS fueron adquiridos en un espectrómetro Bruker Avance III de 9,4 T con frecuencias de Larmor de <sup>1</sup>H: 400.05 MHz, <sup>27</sup>Al: 104.23 MHz, <sup>29</sup>Si: 79.47 MHz, <sup>31</sup>P: 161.88 MHz y a temperatura ambiente. Se empleó una sonda de 3 canales <sup>1</sup>H/X/Y con velocidad máxima de giro de 15 KHz y rotores de zirconio de 4 mm de diámetro y una sonda de dos canales <sup>1</sup>H/Y con velocidad máxima de giro de 35 KHz y rotores de zirconio de 2.5 mm. Los parámetros empleados para cada uno de los experimentos realizados se describen en la **Tabla 4**. Los patrones de referencia para la calibración de los experimentos se detallan en la **Tabla 5**.

**Tabla 4.** Parámetros experimentales empleados en los experimentos de RMN

Experimento RMN MAS	Secuencia de Pulso	MAS (KHz)	P <sub>1</sub> (μs)	Potencia P <sub>1</sub> (Watts)	D1 (s)	N° de scans
<sup>29</sup> Si	zgig30	10	4.06	Plw1=140	50	2048
<sup>29</sup> Si CP	CP	10	P <sub>3</sub> =2.5 ( <sup>1</sup> H) Pcpd2=8 (Desacople <sup>1</sup> H)	100 ( <sup>1</sup> H) 175 ( <sup>29</sup> Si)	2	65536
<sup>27</sup> Al	zgig15	10	4.01 Pcpd2=5 (Desacople <sup>1</sup> H)	120 ( <sup>27</sup> Al) 30( <sup>1</sup> H)	1	2048
<sup>1</sup> H	one pulse	30	2.5	74	5	128

<sup>31</sup> P (TMP)	zgig30	14	1.60 <b>Pcpd2=5</b> (Desacople <sup>1</sup> H)	70 ( <sup>31</sup> P) 60 ( <sup>1</sup> H)	60	2048
<sup>31</sup> P CP (TMP)	CPTOSS	10	5.10 <b>Pcpd2=5</b> (Desacople <sup>1</sup> H)	70 ( <sup>31</sup> P) 84 ( <sup>1</sup> H)	2	9720
<sup>31</sup> P (TPPO)	zgig30	14	1.60 <b>Pcpd2=5</b> (Desacople <sup>1</sup> H)	70 ( <sup>31</sup> P) 84 ( <sup>1</sup> H)	50	2048
<sup>27</sup> Al MQ	mp3qzqf Rotor encoded synchronized	14	<b>P1=4.95</b> (Excitación) <b>P2=1.25</b> (Conversión) <b>P3=42</b> (selectivo)	<b>Plw1=0.1</b> <b>Plw11=200</b> <b>Plw21=0.3</b>	0.5	240
<sup>1</sup> H- <sup>31</sup> P HETCOR	lghetfq	10	<b>P3=2.5 (<sup>1</sup>H)</b> <b>P5=2.5 (<sup>31</sup>P)</b> <b>Pcpd2=4.8</b> (Desacople <sup>1</sup> H)	50 ( <sup>1</sup> H) 97 ( <sup>31</sup> P)	2	64

**Tabla 5.** Patrones de referencia empleados para la calibración de los experimentos de RMN de estado sólido

Experimento RMN MAS	Referencia	δ(ppm)
<sup>29</sup> Si, <sup>29</sup> Si CP	Q <sub>8</sub> M <sub>8</sub> - Si[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	12.6/-108
<sup>27</sup> Al	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0
<sup>1</sup> H	Adamantano	1.75
Cuantificación por <sup>1</sup> H	Adamantano	1.75
<sup>31</sup> P	TEPO	50.50
Cuantificación por <sup>31</sup> P	TEPO	50.50
<sup>27</sup> Al MQ	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0
<sup>1</sup> H- <sup>31</sup> P HETCOR	TEPO	50.50

El procesamiento, deconvolución y análisis de los espectros de RMN en 1D y 2D se realizó con los programas MestReNova (versión libre), Topspin, Origin y DMfit. La deconvolución de los espectros de RMN <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>31</sup>P y <sup>1</sup>H se realizó empleando funciones gaussianas. La simulación de los espectros de <sup>27</sup>Al MAS y <sup>27</sup>Al MQMAS se llevó a cabo con el programa SIMPSON, y los códigos empleados para ello se

obtuvieron del *Interdisciplinary Nanoscience Center - Danish Center for Ultrahigh-Field NMR Spectroscopy* de la Universidad de Aarhus, Dinamarca.

## **2.5. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DRX Y SEM-EDS**

**DRX:** Los difractogramas de las muestras fueron obtenidos con un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci. Estos fueron adquiridos usando radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154$  nm), en un rango  $2\theta$  de 5° a 90° con tipo de barrido A pasos (0.01526°) y un tiempo de muestreo de 0.4 segundos.

**SEM-EDS:** Las imágenes y el análisis químico de los catalizadores se realizaron en el Microscopio Quanta Feg 650 (Microscopio Electrónico de Barrido FEG - Field Emission Gun). Las muestras se colocaron sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón, se recubrieron con grafito en un equipo de recubrimiento Quorum 150ES. Las imágenes y los espectros se tomaron en dos regiones distintas de cada muestra y se realizó un análisis puntual cuando la muestra presentó cambios en la composición de alguna partícula.

## **2.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES**

Las características texturales de los catalizadores de FCC se determinaron mediante el análisis de las isothermas de absorción-desorción de nitrógeno. Estas se obtuvieron en un equipo Micromeritics ASAP 2020 Plus, en el cuál se utilizó nitrógeno grado UAP (Linde) como adsorbato. La superficie específica BET y la distribución del tamaño de poros aplicando el método BJH fueron calculadas mediante los programas incorporados en el Micromeritics ASAP 2020.

## 2.7. PRUEBAS MAT-ACE

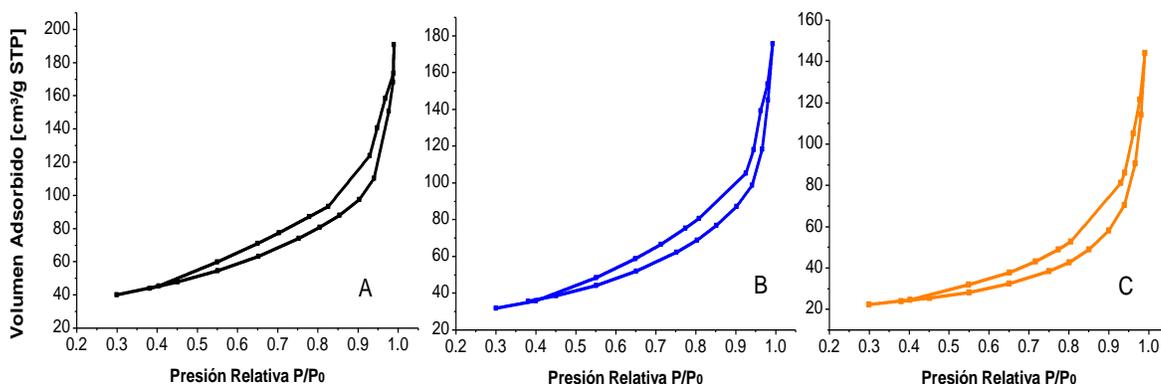
El test de microactividad MAT-ACE (*Advanced Cracking Evaluation*) por sus siglas en inglés), fue conducido en un reactor de lecho fluidizado en la planta piloto a una temperatura de 510°C, usando un tiempo de inyección de 64 seg y una relación catalizador/crudo (C/O) de 7.03 wt/wt. Previo a la evaluación de microactividad, los catalizadores fueron desactivados en la unidad de desactivación hidrotérmica bajo un número de ciclos determinado (ver **Tabla 3**).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE POROSIMETRÍA Y TEST MAT-ACE

**3.1.1. Propiedades texturales de los catalizadores.** Las propiedades texturales de los catalizadores de FCC fueron determinadas mediante la adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Las isothermas representativas para los catalizadores desactivados a 70 y 212 ciclos, y de equilibrio, se presentan en la **Figura 9**.

**Figura 9.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los catalizadores desactivados (A) 70 ciclos, (B) 212 ciclos y (C) E-cat.



Las isothermas pueden clasificarse como *tipo IV*, -de acuerdo a la clasificación de la IUPAC-, lo cual indica la presencia de mesoporosos. Adicionalmente, presentan una histéresis *tipo H3* característica de poros con forma de hendidura, tamaño o forma no uniforme.<sup>70</sup> La interpretación de las isothermas de adsorción aporta gran cantidad de información de la textura del adsorbente, en este caso el sólido ácido. En estas pueden diferenciarse tres regiones bien definidas. A presiones relativas bajas ( $P/P_0 \sim 0.3$ ), se evidencia un aumento en la toma de adsorbato que corresponde a la adsorción monocapa-multicapa en las paredes de los microporos.

El ciclo de la histéresis, está relacionado al llenado de los mesoporos y por tanto está gobernado por el fenómeno de condensación capilar, donde a  $P/P_0 = 0.85$  se presenta un aumento considerable. En este caso, la inclinación de la isoterma indica que los mesoporos tienen un amplio rango de tamaños y formas. Finalmente, a  $P/P_0 \rightarrow 1$  se presenta un incremento sustancial en la adsorción de  $N_2$  cerca de la presión de saturación. Es importante resaltar que aunque se evidencia una disminución en la capacidad de adsorción, la forma de las isothermas se mantiene.

La forma de la histéresis es un indicativo de la diferencia entre la condensación y evaporación del adsorbato dentro de los poros de los catalizadores estudiados, y por tanto provee información de la naturaleza del material.<sup>56</sup> La estructura porosa del catalizador es fuertemente influenciada por la composición y método de preparación, de ahí que los catalizadores de FCC puedan ser considerados como aglomerados de caolín y faujasita cristalina que se mantienen juntos por una matriz de aluminosilicatos.

Parámetros físicos como área superficial, volumen y diámetro promedio de mesoporos obtenidos de las isothermas de adsorción se muestran en la **Tabla 6**. Debido al envejecimiento bajo condiciones de laboratorio o en una unidad de FCC, los catalizadores pierden parte de su área superficial y cristalinidad, acompañado de cambios en el volumen y tamaño de poro.

Las muestras de catalizador presentan áreas de superficie BET que varían de 143 a 76 m<sup>2</sup>/g. En estas se observa una disminución notable en el área superficial ( $A_{\text{BET}}$ ,  $A_{\text{ext}}$  y  $A_{\text{micro}}$ ) que resulta principalmente de la degradación de los cristales de la zeolita y en una menor proporción a cambios en la estructura del caolín y de la matriz. Después del tratamiento hidrotérmico a temperaturas superiores a 700°C y metales como Ni y V cargados en el catalizador, la reducción del área superficial tiene lugar. Es bien conocido que la contaminación por metales (especialmente V), ataca la estructura de la zeolita llevando a la destrucción irreversible así como a la desactivación de los catalizadores.<sup>71</sup>

**Tabla 6.** Características texturales de los catalizadores de FCC.

Catalizador	$A_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$A_{\text{micro}}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$A_{\text{ext}}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$V_{\text{micro}}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )(10 <sup>-3</sup> ) <sup>b</sup>	$T_{\text{poro}}$ (Å) <sup>c</sup>
70 ciclos	143	46	96	20	89
90 ciclos	140	43	96	19	-
110 ciclos	133	43	90	18	-
127 ciclos	125	33	91	15	-
132 ciclos	128	34	93	16	-
161 ciclos	119	32	86	15	-
185 ciclos	115	31	83	14	-
212 ciclos	109	22	86	11	104
E-cat	76	26	50	11	122

<sup>a</sup> Método BET; <sup>b</sup> Método t-plot; <sup>c</sup> Método BJH

Mientras el catalizador de 70 ciclos tiene un área microporosa de 46 m<sup>2</sup>/g (asociada a la zeolita) y el catalizador de 212 ciclos un área de 22 m<sup>2</sup>/g, el catalizador de equilibrio exhibe un área del 26 m<sup>2</sup>/g. Esto indica un incremento en la meso- y macro-porosidad de las microesferas conforme avanza el grado de envejecimiento del catalizador. Es importante mencionar que con los ciclos de desactivación se alcanza de manera aproximada el área microporosa del catalizador de equilibrio, y por tanto permite entender la estructura de poros de este último. La disminución en

el volumen microporoso (que exhibe valores de 0.02 a 0.01 cm<sup>3</sup>/g) y el aumento en el tamaño de poro, reflejan también la formación de nuevos mesoporos y redistribución de los mismos. De manera general puede mencionarse que la zeolita pierde sus propiedades texturales mientras que la matriz es más resistente a los ciclos de desactivación hidrotérmica.

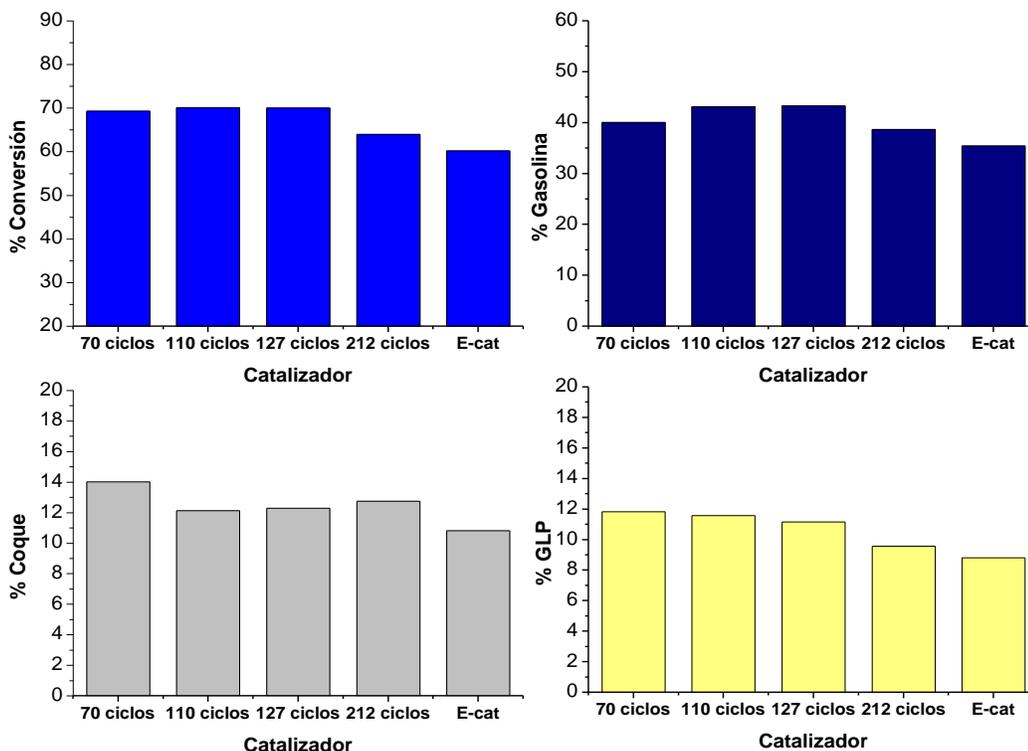
**3.1.2. Evaluación de la actividad (Test MAT-ACE).** La desactivación y el ensayo catalítico constituyen dos aspectos importantes en la evaluación de catalizadores de (FCC). Métodos para la evaluación del rendimiento en el laboratorio como las pruebas de microactividad MAT (*Microactivity Testing* por sus siglas en inglés), buscan simular las condiciones de reacción en el “riser” de la unidad de FCC comercial. La actividad de los catalizadores desactivados a 70, 110, 127 y 212 ciclos en el cracking de gasóleo de vacío, fue evaluada y comparada con el desempeño del catalizador de equilibrio a través del test de microactividad ACE. Los productos obtenidos para los diferentes catalizadores se presentan en la **Tabla 7** y **Figura 10**.

**Tabla 7.** Resultados del test MAT-ACE para los catalizadores desactivados hidrotérmicamente y el catalizador de equilibrio.

(%p)	70 ciclos	110 ciclos	127ciclos	212 ciclos	E-cat
Conversión	69	70	70	64	60
Gasolina	40	43	43	38	35
LCO	18	18	18	21	20
Coque	14	12	12	12	10
Gas seco	3	3	3	3	4
Hidrogeno	1	1	1	1	1
Propileno	3	3	3	2	3
Fondos	12	10	11	14	19
Total	100	100	100	100	100
GLP	12	11	11	9	8

En la **Tabla 7** se observan cambios en la conversión y selectividad hacia los diferentes productos, con el aumento en el número de ciclos. La disminución en los porcentajes de conversión desde un 69% en el catalizador de 70 ciclos a un 60% en el E-cat, y en el rendimiento de productos como LCO, GLP y gasolina, son los hechos más notables. Considerando la distribución de productos (**Figura 10**), puede deducirse que la desactivación que experimentan los catalizadores afecta considerablemente su actividad e influye directamente en formación de gasolina y otros productos de valor comercial, lo que conduce a la pérdida de beneficios económicos para la refinación en la industria de petróleo.

**Figura 10.** Desempeño de los catalizadores de FCC en el test de microactividad ACE.



Puede observarse que la pérdida de actividad es más pronunciada en el catalizador de equilibrio seguido por el catalizador desactivado bajo 212 ciclos. Este comportamiento puede atribuirse a la destrucción de la fase activa (zeolita Y), producto de la desaluminación causada por la presencia de metales y las condiciones de operación.

Por otra parte, la matriz cumple una función importante al transportar eficientemente las moléculas de gasolina fuera de los mesoporos, antes de permitirles entrar en los microporos de la zeolita y evitar así un cracking adicional.<sup>71</sup> Teniendo en cuenta las características texturales (**Tabla 6**), la estabilidad hidrotérmica de la matriz es alta ya que mientras que mientras en el catalizador de equilibrio el área de matriz es de 50 m<sup>2</sup>/g (área externa), con los ciclos de desactivación sólo se presentó una pequeña variación de 96 m<sup>2</sup>/g en el catalizador de 70 ciclos a 86 m<sup>2</sup>/g en el de 212 ciclos. Esta observación permitiría explicar por qué a pesar de que se evidencia una disminución en la actividad catalítica, los catalizadores desactivados aún presentan sitios ácidos de mediana acidez que son responsable de la conversión de los productos en porcentajes ligeramente mayores o cercanos a los encontrados para el catalizador de equilibrio.

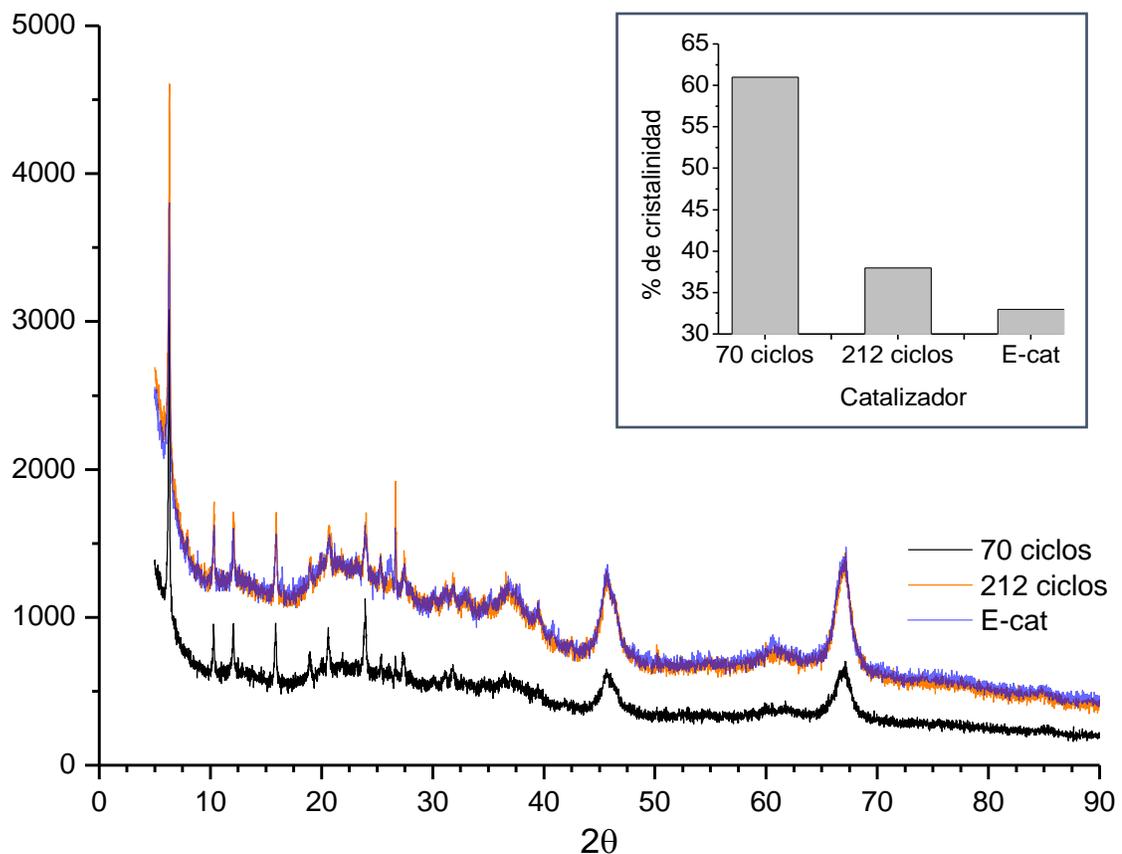
### **3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE DRX, SEM-EDS Y RMN DE ESTADO SÓLIDO.**

**3.2.1. Caracterización por DRX.** Los difractogramas de los catalizadores desactivados a 70 y 212 ciclos y E-cat se presentan en la **Figura 11**. Todos los catalizadores presentan un hombro ancho característico a valores de  $2\theta$  entre 20° y 30°, atribuido a la presencia de material semicristalino o amorfo. La baja relación señal/ruido de los patrones de difracción también son un indicativo de la baja cristalinidad y amorficidad.<sup>58</sup> Prueba de ello se observa en la parte superior de la **Figura 11**, donde se presenta el porcentaje (%) de cristalinidad para cada una de las muestras, -calculado a partir de las señales más intensas de la zeolita en el

catalizador de 70 ciclos-, donde se observa la pérdida de cristalinidad producto de los ciclos de desactivación del catalizador.

Los catalizadores de FCC usualmente contienen zeolita Y, una alúmina cristalina como componente de la matriz y arcilla. Debido a los procesos de operación y los cambios que trae consigo en la estructura de los componentes, la zeolita puede transformarse en mullita y cristobalita; por su parte la arcilla puede transformarse en espinela o mullita. Todas estas fases son semicristalinas y pueden ser identificadas por DRX.

**Figura 11.** Difractogramas de los catalizadores de FCC desactivados (A) 70 ciclos, (B) 212 ciclos y (C) E-cat. Imagen superior: Porcentaje (%) de cristalinidad para cada una de las muestras.



Las reflexiones pertenecientes al mineral faujasita  $\text{Al}_{60.352}\text{Si}_{139}\text{O}_{371.52}\text{H}_{5.984}$  (altamente silíceo) (PDF Number: 000-73-2313), fueron identificadas. Otras reflexiones importantes fueron asignadas a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PDF Number: 000-75-0921), mullita (PDF Number: 000-83-1881), y kyanita. (PDF Number: 000-11-0046). Las reflexiones situadas a valores de  $2\theta$  entre  $45^\circ\text{-}50^\circ$  y  $65^\circ\text{-}70^\circ$  indican el desarrollo de las fases mullita y Kyanita, las cuales incrementan su intensidad con el envejecimiento del catalizador.

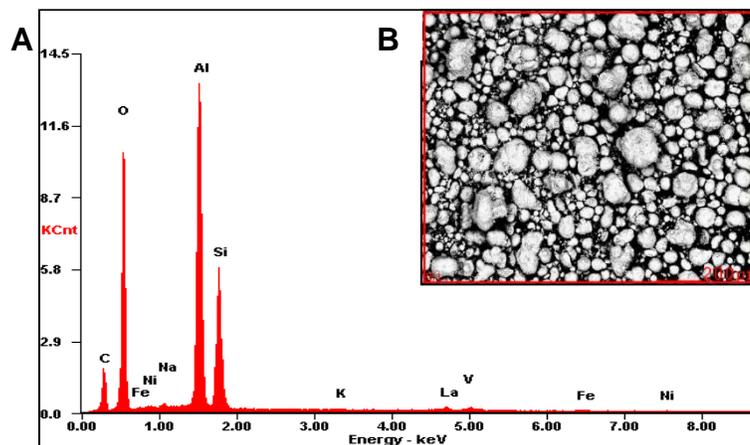
Para los catalizadores 212 ciclos y E-cat, se encontraron reflexiones en menor proporción relacionadas a montmorillonita (PDF Number: 000-13-0259), cuarzo (PDF Number: 000-85-0794) y andalusita. (PDF Number: 000-39-0376). Estas fases han sido reportadas previamente en análisis de DRX de otros catalizadores comerciales gastados basados en zeolita Y.<sup>58</sup>

La comparación de los patrones de difracción muestra que los catalizadores 212 ciclos y E-cat son casi indistinguibles en cuanto a la posición e intensidad de las señales, lo cual refleja una composición y estructura similar. Adicionalmente se observa que las intensidades de las señales más intensas asignadas a la faujasita con valores de  $2\theta$  entre  $5\text{-}7^\circ$ ,  $15\text{-}16^\circ$  y  $23^\circ\text{-}24^\circ$ , se han reducido significativamente o desaparecen debido a la desactivación hidrotérmica. En la región de  $30^\circ < 2\theta < 40^\circ$ , el catalizador de 70 ciclos es mucho menos intenso que el catalizador de 212 ciclos y E-cat. Considerando este efecto y la presencia de un hombro amorfo cada vez más intenso, puede deducirse que la faujasita está actuando como una fuente de especies de Si y Al en el sistema, lo cual promueve la formación de un producto de aluminosilicatos amorfo.<sup>59</sup>

**3.2.2. Análisis elemental por SEM-EDS.** La composición química para la serie de catalizadores fue obtenida usando microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Al analizar el contenido de Si y Al para las muestras (**Figura 12**), se encontró que

los valores permanecen casi inalterados a medida que aumenta el número de ciclos de desactivación y/o ciclos de operación (E-cat). Debido a la desaluminación que experimentan los catalizadores de FCC, ocurre la migración de los átomos de Al de la red cristalina creando vacancias. Con el fin de llenar estos vacíos en la red, los átomos de Si migran de un sitio a otro de la red y de esta forma hacer una reestructuración.<sup>55</sup>

**Figura 12.** Composición química para los catalizadores de FCC. A) Espectro EDS y B) Micrografía SEM del catalizador 70 ciclos.

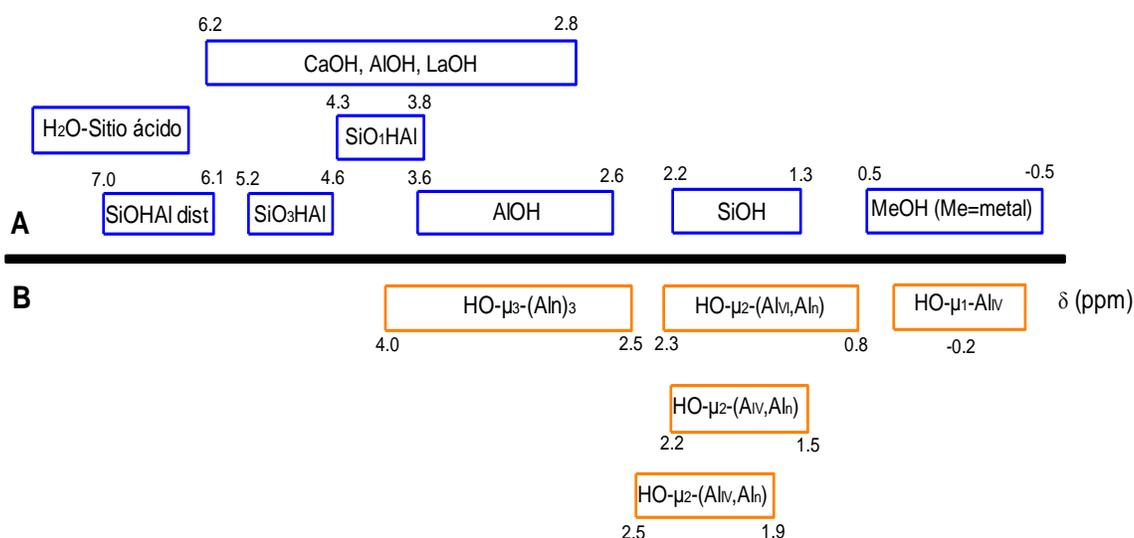


Asimismo, los valores bajos de Si obtenidos para los catalizadores (entre 9 y 11 %At), también pueden atribuirse a la pérdida de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) que ocurre durante los tratamientos térmicos e hidrotérmicos experimentados bajo los ciclos de regeneración. Debido al envejecimiento en la unidad de FCC, la sílice extrared proveniente de la degradación de la zeolita, la matriz y el caolín, se hidroliza para formar compuestos de Si volátiles tales como  $\text{Si}(\text{OH})_4$  que se pierden en el regenerador.<sup>56</sup>

### 3.2.3. Caracterización mediante MAS RMN

**3.2.3.1.  $^1\text{H}$  MAS RMN.** La caracterización de los sitios ácidos de Brönsted juega un papel importante en la discusión de las propiedades catalíticas de los sólidos ácidos. En el experimento de  $^1\text{H}$  MAS RMN, el desplazamiento químico de los protones observados provee información indirecta de la fuerza ácida de los grupos hidroxilo, mientras que la intensidad de las señales puede dar una medida semi-cuantitativa del número relativo de los diferentes tipos de grupos OH.<sup>72</sup>

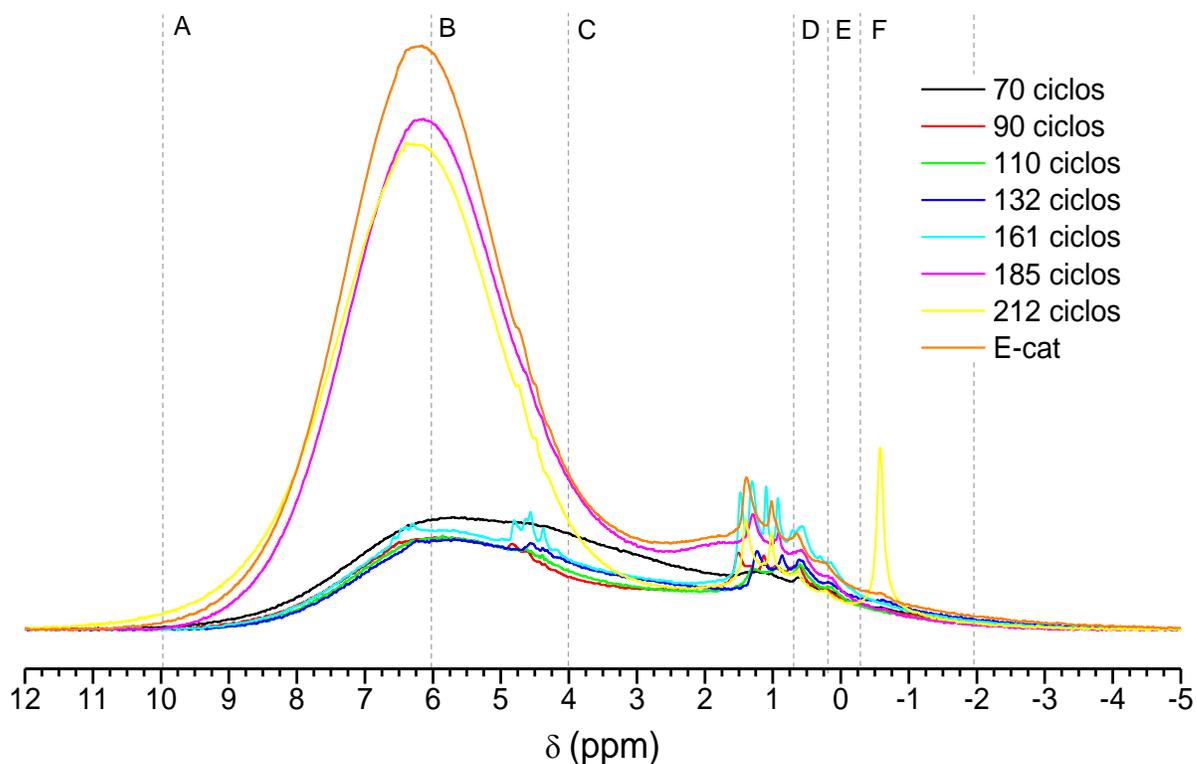
**Figura 13.** Desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  MAS RMN para **A:** Zeolita Y (azul), **B:**  $\gamma$ -alúmina (naranja)



Las señales de  $^1\text{H}$  RMN de los grupos hidroxilo en catalizadores sólidos activados térmicamente, cubren un rango de desplazamientos químicos de 0 a 15 ppm. Particularmente, la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y la zeolita Y han mostrado un rango de resonancias entre -0.2 a 4.0 ppm y 0.5 a 7 ppm respectivamente. Debido a que los catalizadores de FCC están formados principalmente por zeolita y silica-aluminas, cada uno de estos componentes aporta señales para los grupos OH llevando a la superposición

de las mismas en el espectro de RMN. La **Figura 13** muestra los desplazamientos químicos típicos para la zeolita Y (superior) y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (inferior).

**Figura 14.** Espectros  $^1\text{H}$  MAS RMN de los catalizadores de FCC y tipos de señales A-F.



Los espectros  $^1\text{H}$  MAS RMN de los catalizadores de FCC bajo estudio se muestran en la **Figura 14**. A partir del catalizador desactivado a 70 ciclos se tiene una distribución característica de los grupos hidroxilo que va cambiando entre las diferentes muestras con los ciclos de desactivación. Se observa una disminución progresiva de la intensidad de las señales para los catalizadores desactivados a 90, 110 y 132 ciclos. A partir del catalizador de 161 ciclos la intensidad del espectro aumenta hasta el catalizador de 185 ciclos, para después aumentar a los 212 ciclos y finalmente alcanzar el catalizador de equilibrio. Este comportamiento inusual en los sólidos puede atribuirse a la presencia de agua aún después de la deshidratación de las muestras, y que es responsable de modificar los ambientes

de los grupos. La asignación de los grupos OH de los catalizadores de FCC se realizó clasificando los desplazamientos químicos en 6 tipos de grupos OH, los cuales se describen en la **Tabla 8**.

**Tabla 8.** Tipos de grupos OH asignados a las señales en los espectros de  $^1\text{H}$  MAS RMN.

Tipo	Descripción
A	H-O-H unido a un sitio ácido. Desplazamientos químicos cercanos a 7 ppm
B	Grupos SiOHAl supercaja / SiOH*Al sodalita en la zeolita Y. Entre 4 y 6 ppm.
C	Grupos SiOH y AlOH en la zeolita. Grupos $\mu^2$ [HO- $\mu^2$ -(Al <sub>IV</sub> , Al <sub>n</sub> ), HO- $\mu^2$ -(Al <sub>V</sub> , Al <sub>n</sub> ), HO- $\mu^2$ -(Al <sub>VI</sub> , Al <sub>n</sub> )] y $\mu^3$ [HO- $\mu^2$ -(Al <sub>n</sub> ) <sub>3</sub> ] en la $\gamma$ -alúmina. Entre 0.8 y 4.0 ppm.
D	Grupo OH unido a un metal (MeOH). Entre 0.5 y -0.5 ppm.
E	Grupo $\mu^1$ [HO- $\mu^2$ -Al <sub>IV</sub> ] en la $\gamma$ -alúmina. Desplazamientos entre 0 y -0.5 ppm.
F	Grupos OH más básicos, posiblemente unidos a metales.

Los grupos hidroxilo clasificados como tipo A corresponden a moléculas de H<sub>2</sub>O adsorbidas en sitios ácidos, dando lugar a sitios ácidos fuertes con resonancias cercanas a los 7 ppm. Teniendo en cuenta que las muestras de catalizador fueron deshidratadas a 450°C durante 4 horas, estas señales evidencian la presencia de H<sub>2</sub>O aún después de la activación térmica a esta temperatura. Varios autores han reportado señales de H<sub>2</sub>O fisisorbida en los espectros de  $^1\text{H}$  MAS RMN para silica-alúminas, inclusive después de 48 horas de deshidratación a 150°C y 20mTorr.<sup>73,74</sup> Es importante resaltar que el número y el tipo de sitios ácidos depende en gran medida de la temperatura de pretratamiento. Una temperatura mayor de deshidratación conlleva a una menor cantidad de grupos OH y por consiguiente, una cantidad de sitios ácidos de Lewis mayor.<sup>75</sup>

Otras resonancias son debidas a grupos hidroxilos de acidez intermedia y básica. Los grupos B se atribuyen a los grupos SiOHAl y SiOH\*Al localizados en la supercaja y caja sodalita respectivamente en la zeolita Y. La configuración Si-OH-Al son los sitios activos para varias reacciones catalizadas por ácido.<sup>76</sup> Los grupos OH de tipo C exhibe una gran variedad de grupos hidroxilo con varios ambientes de coordinación a los sitios de Al. Aquí se encuentran las señales para estructuras tipo SiOH y AlOH en la zeolita, y los grupos  $\mu^2$  y  $\mu^3$  de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos grupos aparecen como una superposición de múltiples señales de protón con desplazamientos químicos similares, dificultando así distinguir por separado las señales debidas a la zeolita o a la alúmina.

Las señales tipo D corresponden a grupos OH unidos a un metal proveniente de la carga de hidrocarburos. Los grupos  $\mu^1$  de la  $\gamma$ -alúmina se localizan a desplazamientos químicos entre 0 y -0.5 ppm (tipo E). Finalmente, los OH tipo F se relacionan principalmente a grupos más básicos unidos a metales. En la **Tabla 9** se presenta la asignación de los grupos OH para los catalizadores de FCC.

**Tabla 9.** Asignación y clasificación de los grupos OH de los catalizadores de FCC.

Catalizador	TIPO A	TIPO B	TIPO C	TIPO D	TIPO E	TIPO F
<b>70 ciclos</b>	7.20 6.25	5.60 4.85 3.96	2.94 2.08 1.61 1.35 1.17 0.96 0.78 0.62	0.44 0.15	-0.40	-1.21
<b>90 ciclos</b>	7.31 6.48	5.53 4.83 4.60 4.12	3.07 1.99 1.51 1.33 1.13 0.96 0.74 0.61	0.36 0.15	-0.41	-1.27
<b>110 ciclos</b>	7.26 6.38	5.63 4.97 4.63 4.39 3.95	3.06 2.28 1.68 1.30 1.14 0.93 0.77 0.59	0.34 0.14	-0.46	-1.22
<b>132 ciclos</b>	7.05 6.25	5.62 4.96 4.56 4.33 3.84	3.02 2.03 1.52 1.24 1.10 0.98 0.86 0.60	0.36 0.13	-0.52	-1.47
<b>161 ciclos</b>	7.13 6.38	5.78 5.17 4.79 4.63 4.56 4.38 4.17	3.80 2.89 2.02 1.48 1.31 1.10 0.93 0.72 0.57	0.30 0.14	-0.38	-1.26
<b>185 ciclos</b>	7.22 6.44	5.84 5.16 4.61 4.40	3.70 2.77 1.95 1.58 1.29 1.10 0.92 0.76 0.57	0.14	-0.45	-

<b>212 ciclos</b>	7.40 6.52	5.89 5.23 4.73 4.48 4.25	3.92 2.93 2.01 1.64 1.40 1.18 1.02 0.91 0.80 0.64	0.22	-0.58	-
<b>E-cat</b>	7.32 6.42	5.86 5.30 4.72 4.48 4.31	3.88 2.74 1.71 1.37 1.02 0.65	0.22	-0.60	-

Basado en las señales de  $^1\text{H}$  RMN encontradas para la serie de catalizadores, se realizó la integración de los espectros con el fin de cuantificar los diferentes grupos hidroxilos. Mediante la integración del espectro por rangos, se determinó la cantidad de grupos OH presentes en las muestras los cuales se resumen en la **Tabla 10**.

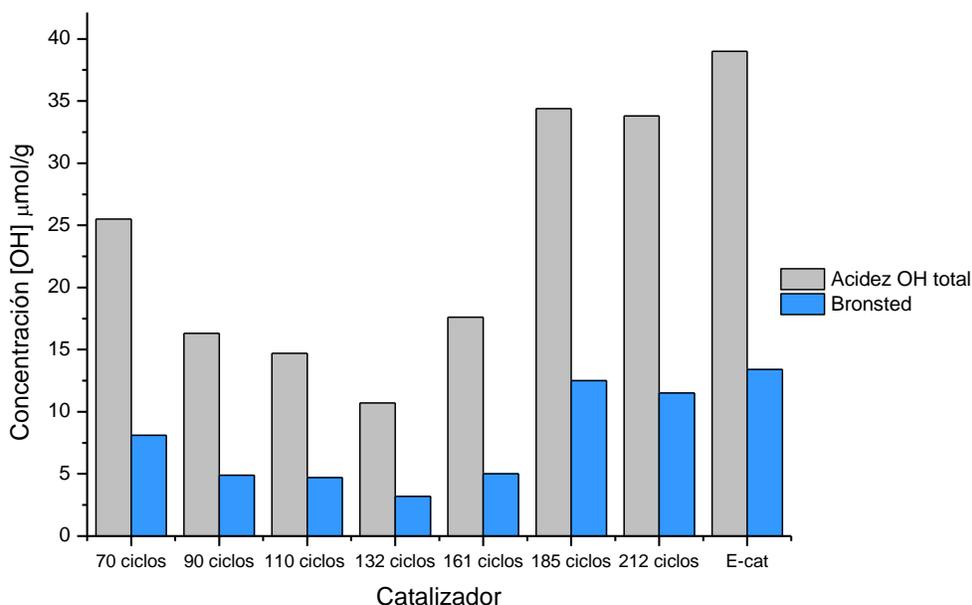
**Tabla 10.** Cuantificación de los grupos OH para los catalizadores de FCC.

GRUPOS OH	Concentración [OH] $\mu\text{mol/g}$							
	70 ciclos	90 ciclos	110 ciclos	132 ciclos	161 ciclos	185 ciclos	212 ciclos	E-cat
<b>A</b>	6.5	4.3	3.7	2.4	3.9	14.8	16.7	17.3
<b>B</b>	8.1	4.9	4.7	3.2	5.0	12.5	11.5	13.4
<b>C</b>	8.5	5.1	4.6	3.5	6.2	5.9	3.9	6.4
<b>D</b>	0.8	0.7	0.7	0.5	1.0	0.6	0.4	0.6
<b>E</b>	0.8	0.6	0.6	0.5	0.8	0.4	0.8	0.6
<b>F</b>	0.8	0.7	0.5	0.6	0.7	0.3	0.5	0.7
<b>TOTAL</b>	25.5	16.3	14.7	10.7	17.6	34.4	33.8	39.0
<b>SITIOS BRONSTED B</b>	8.1	4.9	4.7	3.2	5.0	12.5	11.5	13.4

La **Figura 15** muestra la concentración de grupos OH total y grupos OH atribuidos a sitios de Brönsted para las muestras estudiadas. En esta se destaca que la concentración de los grupos OH disminuye para los catalizadores desactivados a 70, 90, 110 y 132 ciclos, pero a partir del catalizador de 161 ciclos incrementa notablemente hasta el catalizador de equilibrio. Aunque no se tiene una explicación clara para este fenómeno, es importante mencionar la gran concentración de  $\text{H}_2\text{O}$ -unida a sitios ácidos que se encontró para los catalizadores, que posiblemente puede estar modificando los ambientes químicos de los sitios de Al tanto en la

zeolita como la matriz. Una limitación evidente de la técnica de  $^1\text{H}$  RMN es la deshidratación de las muestras ya que influye directamente en los ambientes formados que pueden estar presentes antes y después del pretratamiento, e inclusive puede verse afectado al momento de empacar la muestra en los rotores de  $\text{ZrO}_2$ .<sup>77</sup>

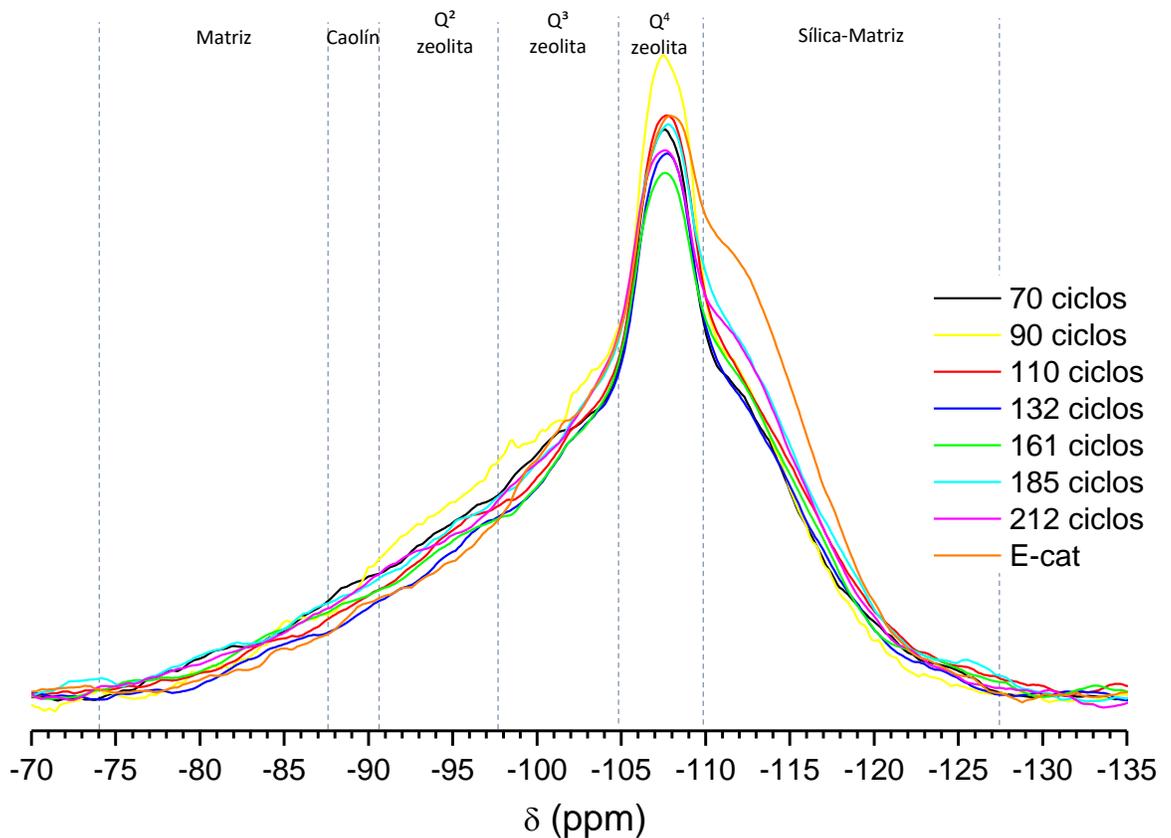
**Figura 15.** Concentración de grupos OH total y de Brönsted para los catalizadores de FCC.



**3.2.3.2.  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN.** El experimento de  $^{29}\text{Si}$  RMN provee información clave en el estudio de las estructuras locales. Los espectros  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN para los 8 catalizadores (**Figura 16**), muestran las variaciones en los ambientes de silicio para los sitios de coordinación ( $\text{Q}^4$ ) conforme se envejece el catalizador. Es importante mencionar que el espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN para un catalizador de FCC puede considerarse como una superposición de los espectros individuales de sus componentes: zeolita Y, caolín y matriz de aluminosilicatos.<sup>57</sup> Debido al ensanchamiento dipolar de las señales y la superposición de los sitios  $\text{Q}^4$ , el desplazamiento químico y la intensidad de las diferentes señales de silicio fueron obtenidos de la deconvolución de los espectros.

Los espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN para los catalizadores de FCC son prácticamente indistinguibles, lo que sugiere que las condiciones de desactivación hidrotérmica producen ambientes de silicio similares. Los desplazamientos químicos y la asignación de las señales se presentan en la **Tabla 11**. Los espectros exhiben cinco ambientes Si-O diferentes a -81, -88, -95, -101, -107 y -112 ppm para los catalizadores entre 70 y 212 ciclos, característicos de sitios T(nSi,nAl) de la zeolita, caolín y matriz. Sin embargo, los valores de los desplazamientos químicos difieren ligeramente dependiendo de los cambios en las estructuras locales. Una resonancia dominante aparece en todos los espectros alrededor de -107 ppm, la cual es atribuida a los sitios T(4Si,0Al) de la faujasita altamente desaluminada resultante de los diferentes ciclos de desactivación bien en la unidad industrial de FCC o en la desactivación hidrotérmica en la planta piloto.

**Figura 16.** Espectros  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN de los catalizadores de FCC.

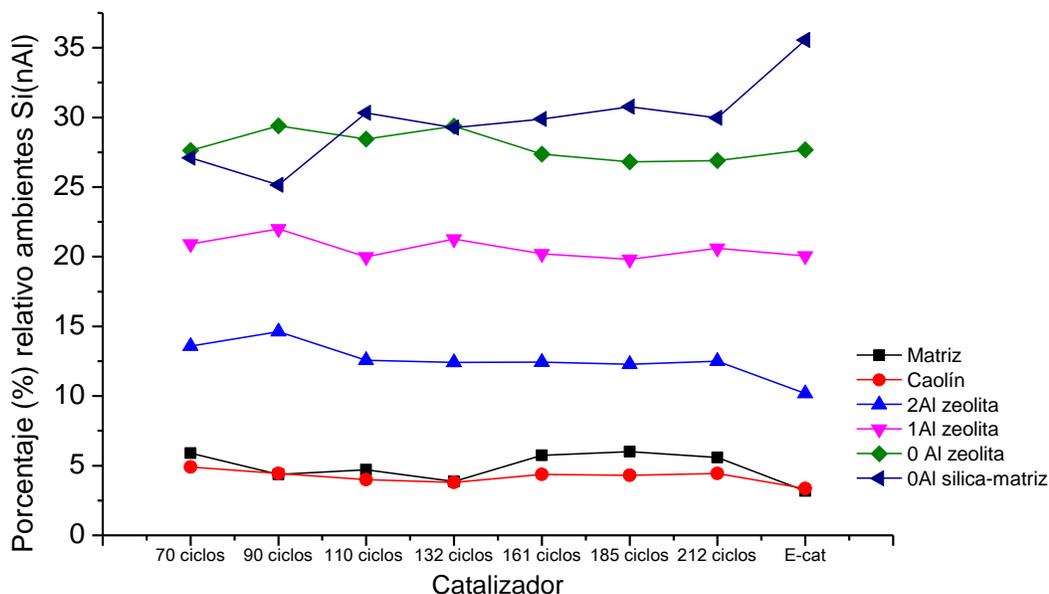


**Tabla 11.** Desplazamientos químicos de los diferentes ambientes T(nSi,nAl) y relación Si/Al para los catalizadores de FCC.

Catalizador	Desplazamiento químico $^{29}\text{Si}$ MAS RMN (- ppm)						Si/Al
	Matriz	Caolín	T(2Si,2Al) Zeolita	T(3Si,1Al) Zeolita	T(4Si,0Al) Zeolita	T(4Si,0Al) matriz	
70 ciclos	81.42	88.30	94.54	101.56	107.48	112.25	3.58
90 ciclos	85.14	92.32	98.48	103.47	107.55	111.74	3.60
110 ciclos	83.89	89.83	96.12	102.12	107.50	112.46	3.57
132 ciclos	84.67	90.17	96.67	102.61	107.45	111.86	3.51
161 ciclos	83.94	89.25	95.46	102.23	107.45	111.89	3.54
185 ciclos	81.50	86.83	94.08	102.18	107.66	112.23	3.55
212 ciclos	83.27	87.05	93.80	102.06	107.36	112.06	3.52
E-cat	84.88 89.50	94.04	98.28	102.29	107.55	112.23	3.42

Las señales a  $-101 (\pm 2)$  ppm y  $-105 (\pm 3)$  ppm aproximadamente, son atribuidas a los sitios T(3Si,1Al) y T(2Si,2Al) de la zeolita Y que no han sido modificados completamente durante la desactivación. Cabe mencionar que los sitios T(1Si,3Al) y T(0Si,4Al) no están presentes en ninguno de los espectros de los catalizadores producto de la desaluminación a las condiciones usadas en el estudio. La matriz por su parte contribuye con señales anchas a  $-83 (\pm 2)$  ppm y  $-111 (\pm 1)$  ppm, que concuerdan con aquellas reportadas para aluminosilicatos amorfos.<sup>57</sup> La resonancia a  $-89 (\pm 3)$  ppm puede atribuirse al caolín amorfo y refleja la descomposición parcial que sufre en la unidad. En el catalizador de equilibrio, esta señal se asigna a  $-94$  ppm como un indicativo del envejecimiento del catalizador. La señal a  $-89$  ppm es también atribuida a la matriz de aluminosilicato, en este último catalizador.

**Figura 17.** Porcentajes relativos de los diferentes ambientes de silicio en los catalizadores de FCC.

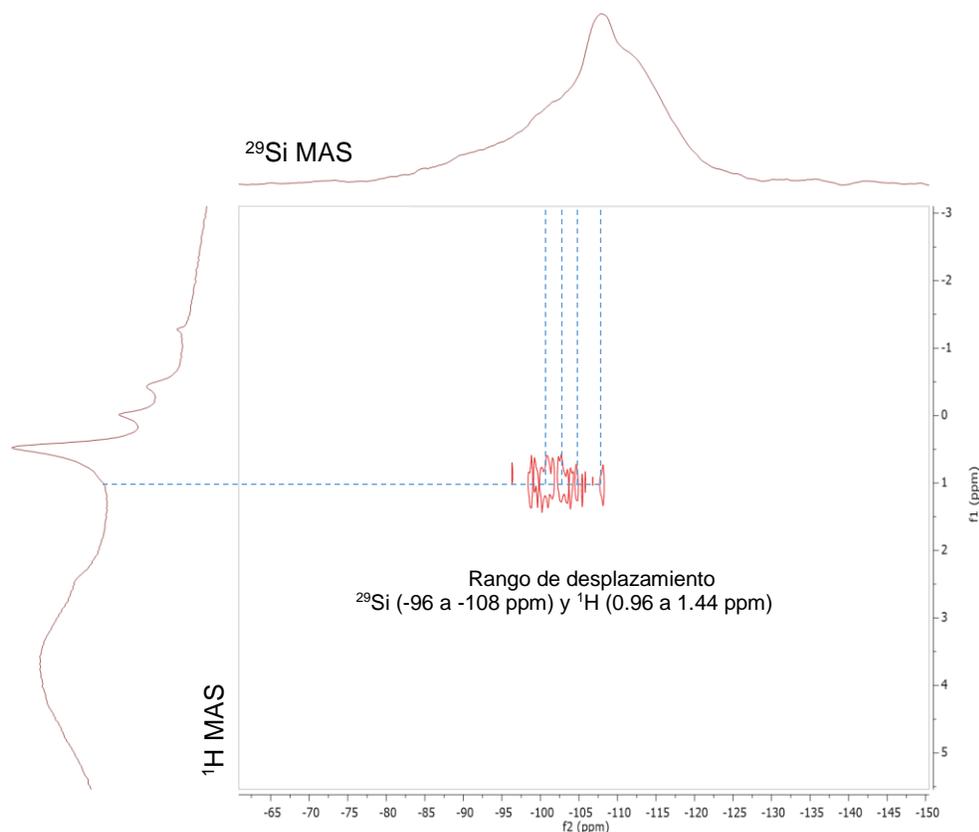


La **Figura 17** muestra los porcentajes obtenidos para los ambientes de silicio identificados en el espectro  $^{29}\text{Si}$  RMN. En esta se observa que los sitios correspondientes a la zeolita (0Al, 1Al y 2Al) permanecen más o menos constantes a lo largo de los ciclos de desactivación, así como a los sitios atribuidos a la matriz y al caolín. Cabe destacar que se observa un ligero aumento para los sitios 0Al de la matriz que se correlaciona con la formación de material amorfo en la estructura del catalizador. Aunque fue posible determinar el rango de desplazamientos químicos para las señales de la zeolita, este comportamiento permite explicar porque no se obtiene un cambio significativo en la relación Si/Al de las muestras.

Por otra parte, es posible que existan contribuciones de los sitios T(3Si,1OH) y T(2Si,2OH) en las resonancias observadas cerca de -100 y -90 ppm. Este hecho es corroborado con el experimento de correlación directa  $^1\text{H}\{^{29}\text{Si}\}$  HETCOR RMN (**Figura 18**). A través de este espectro 2D, se confirma la presencia de grupos SiOH en el catalizador de equilibrio entre 0.96 y 1.44 ppm en la traza de  $^1\text{H}$  lo cual tiene correlación con los grupos OH de tipo C en el espectro de  $^1\text{H}$  (sección 3.2.3.1), y se

correlacionan con el rango de resonancias de -96 a -108 ppm en el espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN. Esto podría explicar el aumento en las concentraciones de grupos silanoles a medida que aumenta el número de ciclos de desactivación.

**Figura 18.** Espectro  $^1\text{H}\{^{29}\text{Si}\}$  HETCOR RMN para el catalizador de equilibrio (E-cat).



La relación silicio a aluminio de la red puede ser calculada del espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN basado en el hecho que RMN provee información confiable para su determinación. Cuando la relación Si/Al (**Tabla 11**) fue calculada para todos los catalizadores, sólo se tuvieron en cuenta los sitios T(2Si,2Al), T(3Si,1Al) y T(4Si,0Al) ya que los demás no pudieron ser calculados a partir de la deconvolución, y esto permite explicar por qué los valores de Si/Al varían ligeramente sin seguir una tendencia.

En general, los espectros de silicio revelan los productos generados por la transformación de la zeolita, caolín y componentes de la matriz bajo las condiciones

de operación en la unidad de desactivación e industrial. Por tanto, el envejecimiento por ciclos de desactivación deja un componente del cracking sin estructura de Al reconocible conformada principalmente por sitios T(4Si,0Al). Adicionalmente, se confirma que los catalizadores de FCC desactivados son una mezcla heterogénea que contiene fases tanto cristalinas como semi-cristalinas,<sup>58</sup> resultado que concuerda con la información obtenida por DRX.

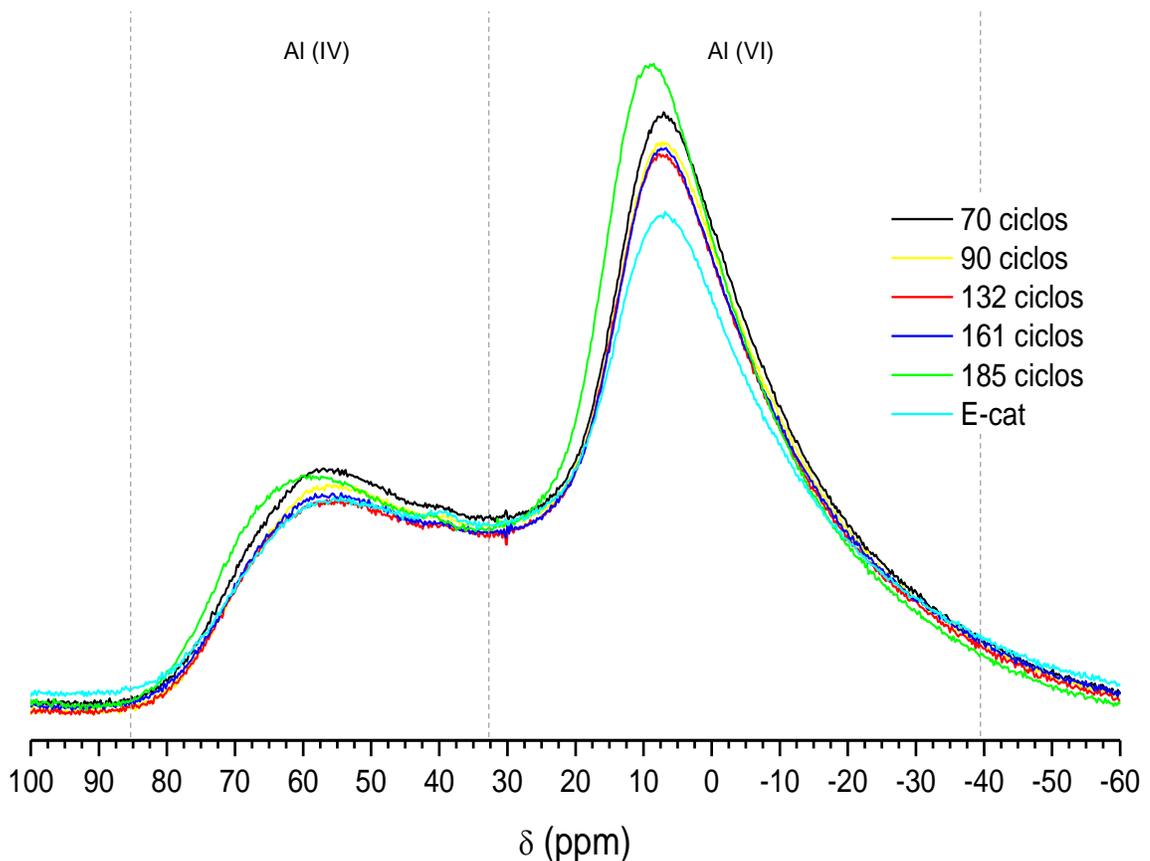
**3.2.3.3.  $^{27}\text{Al}$  MAS y  $^{27}\text{Al}$  MAS RMN.** Las propiedades ácidas de los catalizadores están directamente relacionadas a la naturaleza, distribución y localización de los sitios de aluminio. El experimento  $^{27}\text{Al}$  MAS RMN permite obtener información cualitativa y cuantitativa de las especies de aluminio que se encuentran presentes en las estructuras de la red como extrared.<sup>55</sup> Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS de los catalizadores de FCC se presentan en la **Figura 19**.

En los espectros de aluminio predomina una señal intensa en el rango de -20 a 10 ppm, debida principalmente a aluminio octaédrico en el caolín y en una menor proporción, a especies de aluminio  $\text{Al}_{\text{VI}}$  en la zeolita y la matriz. Una resonancia cercana a 60 ppm es atribuida a especies de aluminio tetraédrico en la zeolita. Un hombro a bajas frecuencias en el rango de 35 a 45 ppm, evidencia las contribuciones de  $\text{Al}_{\text{IV}}$  provenientes de la matriz de aluminosilicato.<sup>56</sup> Esta distribución de frecuencias se presenta en todos los espectros con algunos pequeños cambios en los desplazamientos químicos entre sí.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN donde la señal predominante corresponde a los sitios T(4Si,0Al) de la zeolita (sección 3.2.3.2), las señales para aluminio tetraédrico corresponden posiblemente a especies de aluminio extrared. Estudios previos de catalizadores de FCC,<sup>56,57</sup> han demostrado que las especies de aluminio extrared están conformadas por especies de  $\text{Al}_{\text{IV}}$  y  $\text{Al}_{\text{VI}}$ , las cuales son producto de la descomposición térmica e hidrotérmica a las que son sometidos el caolín, la matriz de aluminosilicatos y la zeolita. Se estima

que el contenido de zeolita en un catalizador gastado es aprox. 10% y por tanto la mayor parte del aluminio octaédrico se atribuye a los demás componentes (caolín, sílica-alúmina amorfa, etc.). Adicionalmente, algunos autores han sugerido que ocurre una redistribución de los sitios de aluminio restantes y que sumado a la pérdida de cristalinidad de los componentes de FCC, se refleja en la conversión de  $Al_{VI}$  en  $Al_{IV}$ . Este último efecto no puede ser determinado en los espectros de la **Figura 19**. Sin embargo, la amplia distribución de especies de aluminio presentes en los catalizadores bajo estudio, puede contribuir notablemente en las propiedades de cracking obtenidas en el test ACE (sección 3.1.2).

**Figura 19.** Espectros  $^{27}Al$  MAS RMN para los catalizadores de FCC.



Esto puede atribuirse a la constante redistribución de átomos de aluminio de la red en la estructura del sólido como parte del proceso de desaluminación y formación de especies extrared. Para el catalizador de equilibrio, el ligero incremento el

porcentaje de aluminio tetraédrico y disminución del octaédrico podría explicarse como una interconversión en la coordinación de aluminio de las especies extrared de Al (VI) a Al (IV).<sup>55</sup>

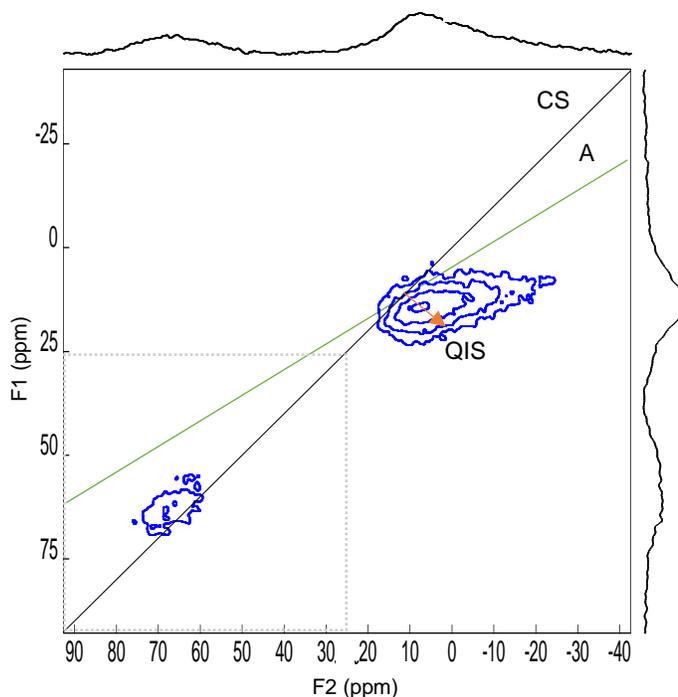
**Simulación y obtención de los parámetros cuadrupolares mediante <sup>27</sup>Al MQMAS RMN.** A partir de los espectros de <sup>27</sup>Al MQMAS RMN, se pueden extraer los valores aproximados de las constantes de acoplamiento cuadrupolar ( $C_Q$ ) para cada uno de los sitios Al(IV) y Al(VI) inequivalentes. Esta constante proporciona información importante acerca del ambiente de aluminio, siendo ésta una medida de la fuerza de la interacción dada por el momento eléctrico cuadrupolar ( $eQ$ ) y el gradiente de campo eléctrico. Previo al análisis, los espectros <sup>27</sup>Al MQMAS se calibraron usando el programa DMfit. Para determinar los parámetros cuadrupolares de cada especie de aluminio presente en los espectros, se tomaron los desplazamientos químicos en la dimensión isotrópica ( $\delta_{F1}$ ) y MAS ( $\delta_{F2}$ ) a través de la inspección gráfica y mediante la ecuación (2) y (3) de la sección 1.5.1.2 se realizó el cálculo del desplazamiento químico isotrópico ( $\delta_{CS}$ ) y el valor de la constante ( $C_Q$ ). El análisis de los espectros <sup>27</sup>Al MQMAS da como resultado un total de 10-12 sitios de aluminio tetraédrico y de 15-18 sitios de aluminio octaédrico para todos los catalizadores. Esta información se recopila en la **Tabla 12**.

Por otra parte, la simulación de los espectros de aluminio constituye un aspecto esencial para diferenciar las especies de aluminio Al(VI) y Al(IV) y por tanto extraer información importante de estas geometrías. Tomando los valores de  $\delta_{CS}$  y  $C_Q$ , se realizó la simulación de la proyección F1 o dimensión isotrópica, (extraída del espectro <sup>27</sup>Al MQMAS), con el software SIMPSON. Los parámetros de asimetría ( $\eta$ ) empleados para los sitios de aluminio Al(IV) y Al(VI) fueron 0.1 y 0.9 respectivamente.

**Tabla 12.** Rangos de desplazamientos químicos y parámetros cuadrupolares de segundo orden para los sitios de aluminio tetraédrico y octaédrico obtenidos de  $^{27}\text{Al}$  MQ MAS RMN para los catalizadores de FCC.

Catalizador	Al (IV)						Al (VI)					
	N° sitios	$\delta_{F1}$ (ppm)	$\delta_{F2}$ (ppm)	$\delta_{CS}$ (ppm)	$P_{CS}$	$C_Q$ (MHz)	N° sitios	$\delta_{F1}$ (ppm)	$\delta_{F2}$ (ppm)	$\delta_{CS}$ (ppm)	$P_{CS}$	$C_Q$ (MHz)
<b>70 ciclos</b>	10	41-48	58-78	47-59	3.5-4.7	3.0-4.4	18	(-12)-(-3)	(-17)-(-17)	(-14)-(-5)	1.9-3.7	1.8-3.5
<b>90 ciclos</b>	10	57-68	58-78	57-71	1.0-2.5	0.9-2.5	18	8-18	(-27)-(-19)	(-3)-(-18)	4.7-0.8	4.4-0.7
<b>110 ciclos</b>	11	52-69	55-79	53-73	1.2-2.7	1.1-2.5	18	8-19	(-21)-(-14)	(-2)-(-18)	4.5-1.9	4.3-1.8
<b>127 ciclos</b>	10	59-69	60-77	60-72	0.9-2.4	0.8-2.2	17	7-17	(-23)-(-17)	(-4)-(-2)	4.6-2.0	4.3-1.9
<b>132 ciclos</b>	10	60-69	61-77	61-72	0.8-2.3	0.8-2.1	18	9-17	(-16)-(-16)	0-16	4.3-1.1	4.0-1.1
<b>161 ciclos</b>	10	56-69	59-79	58-73	1.1-2.6	1.1-2.4	16	8-15	(-19)-(-15)	(-1)-(-14)	4.4-1.8	4.2-1.7
<b>185 ciclos</b>	10	59-68	59-76	59-71	0.5-2.5	0.5-2.3	15	10-17	(-16)-(-12)	0-15	4.4-2.1	4.1-2.1
<b>212 ciclos</b>	10	55-67	59-75	57-70	1.7-2.3	1.5-2.2	15	9-17	(-17)-(-12)	0-15	4.4-2.0	4.1-2.1
<b>E-cat</b>	12	37-43	59-75	45-55	3.9-4.8	3.7-4.5	15	(-11)-(-3)	(-13)-(-16)	(-12)-(-3)	1.2-3.7	1.2-3.5

**Figura 20.** Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 90 ciclos

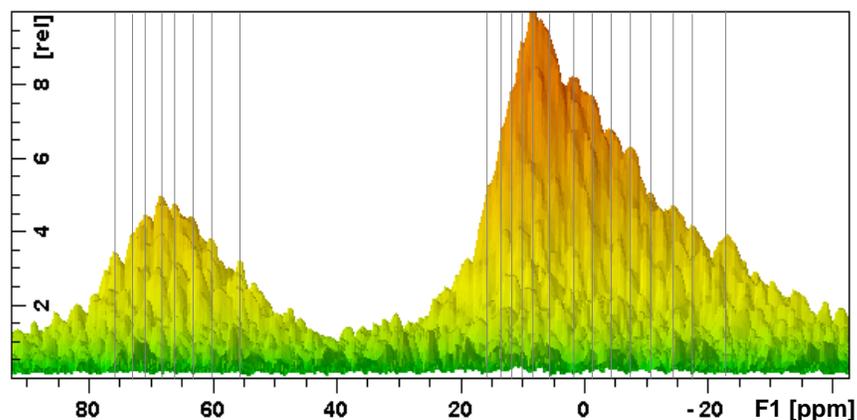


El espectro  $^{27}\text{Al}$  MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 90 ciclos se muestra en la **Figura 20**. Las letras “A”, “CS” y “QIS” describen el eje anisotrópico, el desplazamiento químico isotrópico y el desplazamiento cuadrupolar inducido (por sus siglas en inglés). El eje de desplazamiento isotrópico (línea negra) cae a lo largo de una pendiente de la unidad, mientras que el eje de desplazamiento inducido (línea naranja) tiene una pendiente de  $-10/17$ . Finalmente el eje A (línea verde) tiene una pendiente de  $19/12$ . Para cada especie, la proyección del centro de gravedad del correspondiente contorno en los ejes produce los valores  $\delta_{CS}$  y  $\delta_{QIS}$ .

Dado que los catalizadores de FCC son una mezcla compleja de aluminosilicatos, todos los sitios de aluminio de zeolita y la matriz están siendo detectados en el espectro 2D. La **Figura 21** refleja la distribución de sitios de coordinación tetraédrica (10) y octaédrica (18) para el catalizador desactivado a 90 ciclos. Los rangos de

desplazamientos químicos y parámetros cuadrupolares de segundo orden para los sitios de aluminio de los 9 catalizadores evaluados, se listan en la **Tabla 12**.

**Figura 21.** Distribución de sitios de aluminio Al(IV) y Al(VI) en la dimensión isotrópica para el catalizador desactivado a 90 ciclos.



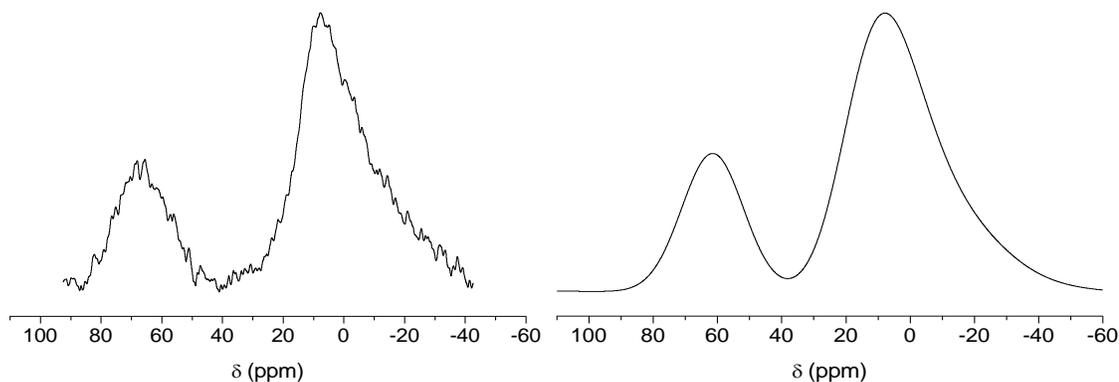
Es importante resaltar que los valores de la constante de acoplamiento cuadrupolar para los sitios octaédricos son ligeramente mayores comparados con los de los sitios tetraédricos. Esto puede atribuirse a que las especies de Al(VI) están más lejos de la diagonal y por tanto exhiben una interacción cuadrupolar mayor, lo cual indica que el núcleo experimenta una interacción fuerte con el gradiente de campo eléctrico y por tanto una menor simetría electrónica con sus alrededores. Por su parte, los sitios tetraédricos al estar más cerca de la diagonal CS experimentan una interacción débil con el gradiente de campo eléctrico.

Adicionalmente, se encontró que los sitios de coordinación octaédrica que exhiben desplazamientos químicos más bajos y constantes mayores, pueden ser atribuidos a especies de aluminio de la zeolita, mientras que los sitios con desplazamiento químico más alto y valores de constante menor son debidas a especies de la matriz. Esto concuerda con reportes de  $^{27}\text{Al}$  MQMAS anteriores para catalizadores de FCC.

<sup>55</sup> Los espectros 2D para los demás catalizadores se presentan en los anexos C.

La simulación de la dimensión F1 a partir de los parámetros calculados de cada una de las trazas en el espectro  $^{27}\text{Al}$  MQMAS, se presenta en la **Figura 22** para el catalizador desactivado a 90 ciclos. El espectro simulado se ajusta en gran medida a la proyección extraída del espectro 2D, reflejando que los parámetros determinados en la **Tabla 12** se aproximan bastante bien y dan información importante de los ambientes de aluminio como lo es la fuerza de su interacción dipolar y su interacción con el gradiente de campo eléctrico. La simulación es usada como un método para confirmar que se ha realizado una adecuada inspección de las trazas por el análisis gráfico y que los parámetros encontrados, son coherentes con los sitios presentes tanto en la red de la zeolita como en la matriz.

**Figura 22.** Proyección de la dimensión isotrópica (izq) y simulación SIMPSON (der) para el catalizador desactivado a 90 ciclos.



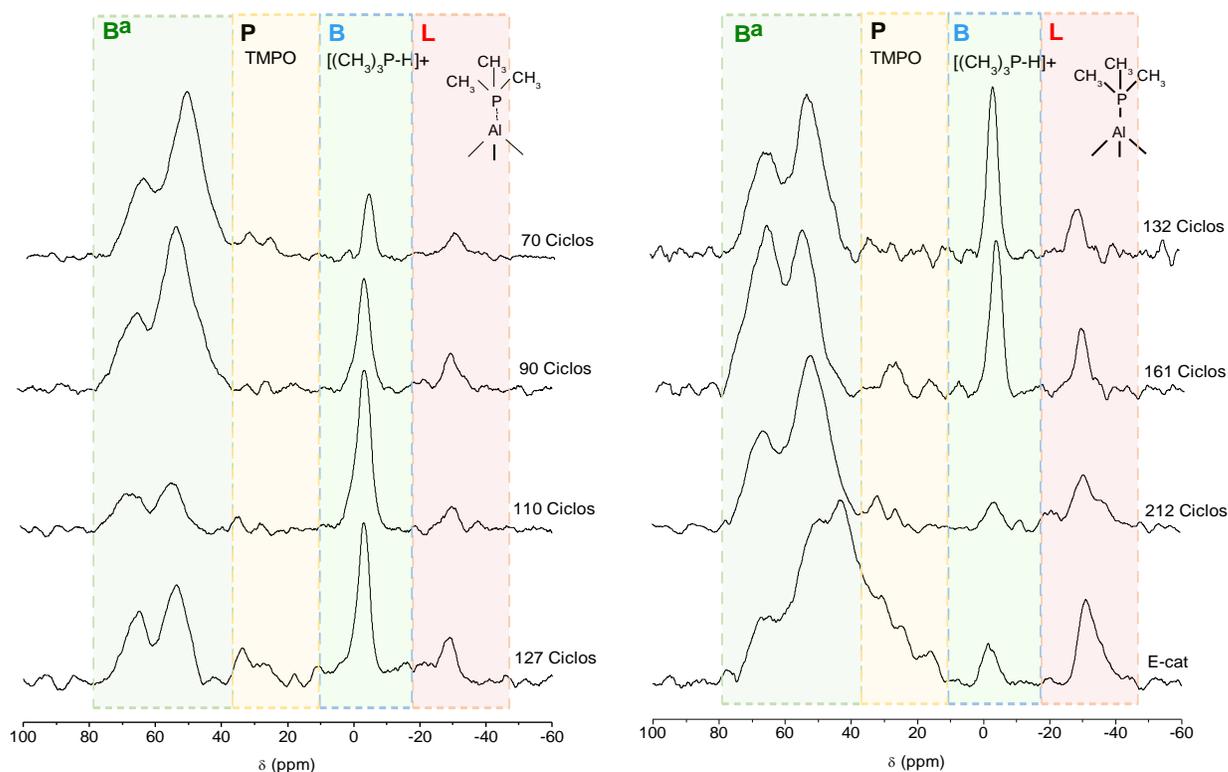
### 3.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ MEDIANTE $^{31}\text{P}$ RMN Y MOLÉCULAS SONDA (TMP Y TPPO)

**3.3.1. Adsorción de TMP y cuantificación de la acidez.** La determinación de los tipos y concentraciones de los sitios ácidos en sistemas de cracking catalítico fluidizado, provee un mayor entendimiento de la relación estructura/desempeño catalítico en estos materiales. El uso de TMP y  $^{31}\text{P}$  MAS RMN para el estudio de la acidez de las muestras de catalizadores deshidratadas, permite la identificación y cuantificación de los sitios ácidos de Lewis y Brönsted. Los catalizadores de FCC

bajo estudio se consideran una fuente representativa de sitios ácidos de Brønsted provenientes de las estructuras Si-OH-Al y Lewis, formados durante tratamientos hidrotérmicos y térmicos a altas temperaturas.

Es importante mencionar que la TMP inicialmente adsorbida en los diferentes sitios ácidos es desorbida en su forma oxidada, de ahí que las señales en los espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS NMR se asignen a sitios ácidos bajo la adsorción de TMPO y TMP. Cabe mencionar que la adsorción de TMP fue realizada empleando vapores de la misma durante una hora en condiciones de atmosfera inerte, a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  para facilitar la difusión de la molécula sonda a través de la estructura porosa del catalizador.

**Figura 23.** Espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN bajo la adsorción de TMP a  $100^\circ\text{C}$  de los catalizadores de FCC.



Los espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN de los catalizadores de FCC empleados se presentan en la **Figura 23**. En general, las señales obtenidas a desplazamientos químicos menores a 10 ppm se asocian a sitios ácidos que interactúan con la TMP, mientras que las señales a frecuencias altas (>40 ppm) son atribuidas a la interacción con TMPO. Producto de esta combinación, pueden diferenciarse cuatro zonas bien definidas identificadas con las letras “B<sup>a</sup>”, “P”, “B” y “L” que cubren el todo el rango de frecuencias en los espectros de fósforo.

En la región entre -1 y -4 ppm (color azul claro), predomina una señal intensa que se atribuye a sitios ácidos de Brönsted (B) por la interacción con la TMP formando el complejo  $[(\text{CH}_3)_3\text{P-H}]^+$ . Esta señal que inicialmente presenta una intensidad marcada para los catalizadores de los primeros ciclos, se ve seriamente disminuida en el catalizador desactivado a 212 ciclos y E-cat. La disminución en los sitios ácidos de Brönsted está asociada con la pérdida de sitios activos tras las condiciones de desactivación. Por otra parte, las resonancias entre 50 y 70 ppm son asignadas a sitios ácidos de Brönsted producto de su interacción con TPPO (B<sup>a</sup>). Cabe mencionar que en esta región no se encuentra el mismo número de señales para todos los catalizadores, por ende, se podría hablar de una distribución de señales con diferentes desplazamientos y fuerzas ácidas.

Una característica importante a resaltar es que las señales más intensas a alrededor de 65 ppm y 55 ppm pueden ser atribuidas a los sitios Brönsted en las cajas sodalita y supercajas en la red de la zeolita. En general, los valores de  $\delta_{31\text{P}}$  a frecuencias altas corresponden a sitios de Brönsted con una mayor fuerza ácida. La TMP adsorbida sobre sitios ácidos de Lewis (L) exhibe un rango pequeño de frecuencias entre -26 y -36 ppm y se atribuyen a especies de aluminio extrared. Finalmente, las señales con desplazamientos menores a 50 ppm son debidas a TMPO físisorbida o cristalina. Los desplazamientos químicos y asignación de los sitios ácidos se listan en la **Tabla 13**.

**Tabla 13.** Asignación de las señales de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN y concentración de los sitios ácidos (adsorción de TMP) para los catalizadores de FCC.

Catalizador	Desplazamiento químico $^{31}\text{P}$ MAS RMN (ppm)						Concentración sitios ácidos ( $\mu\text{mol/g}$ )						
	B <sup>a</sup>		P		B	L		B	L	B+L	B/L		
<b>70 ciclos</b>	65.25	51.45	32.54	26.36	-3.6	-29.56		35.9	2.4	38.3	14.95		
<b>90 ciclos</b>	67.64	64.15	52.44	46.39	-3.64	-29.69		46.6	3.8	50.4	12.26		
<b>110 ciclos</b>	69.57	65.16	56.97	53.17	34.53	-3.49	-27.62	-30.13	31.8	2.6	34.4	12.23	
<b>127 ciclos</b>	67.80	64.81	53.77	33.71	-2.98	-26.23		-28.99	35.5	4.7	40.2	7.55	
<b>132 ciclos</b>	67.27	63.95	52.72	48.04	-	-3.63	-26.85	-28.94	28.9	2.2	31.1	13.1	
<b>161 ciclos</b>	70.50	65.90	56.18	52.42	28.23	-2.98	-28.80		30.0	2.3	32.3	13.0	
<b>212 ciclos</b>	69.94	66.94	52.85	48.12	31.72	-3.49	-30.40	-36.61	26.6	5.1	31.7	5.21	
<b>E-CAT</b>	67.08	60.35	51.55	42.52	3.16	30.15	-1.51	-30.58	-34.14	28.2	7.1	35.3	3.97

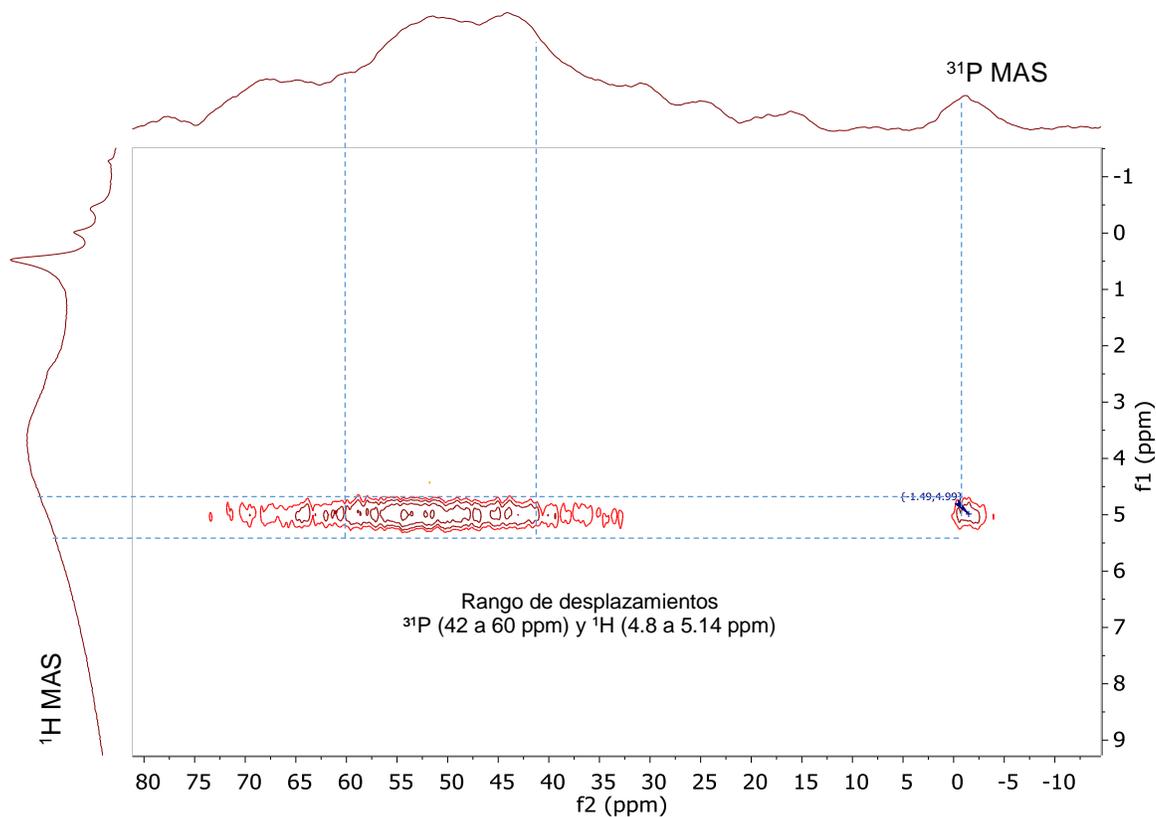
 B<sup>a</sup>  
Sitios ácidos Brönsted  
(adsorción de TMPO)

 P  
TMPO fisi-sorbido

 B  
Sitio ácido Brönsted

 L  
Sitio ácido Lewis

**Figura 24.** Espectro  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  HETCOR RMN para el catalizador de equilibrio (Ecat), obtenido por la adsorción de TMP.



El espectro de correlación directa  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  HETCOR RMN para el catalizador E-cat, es presentado en la **Figura 24**. El análisis del espectro indica que los grupos OH (sitios ácidos de Brönsted) en el espectro de  $^1\text{H}$  (sección 3.2.3.1) corresponden a los grupos hidroxilo tipo B ubicados en el rango de 4.8 a 5.1 ppm. Asimismo, se confirma que la señal a -1.51 ppm correspondiente a  $[(\text{CH}_3)_3\text{P-H}]^+$  y el grupo de señales entre 45 y 60 ppm corresponden a sitios ácidos de Brönsted. Las señales obtenidas aquí representan los sitios ácidos de estructura Si-OH-Al en la zeolita. No se observan señales debidas a la matriz.

El experimento  $^{31}\text{P}$  CPTOSS RMN también fue realizado para los catalizadores de FCC. Debido a la transferencia de polarización desde el núcleo  $^1\text{H}$  al  $^{31}\text{P}$ , la

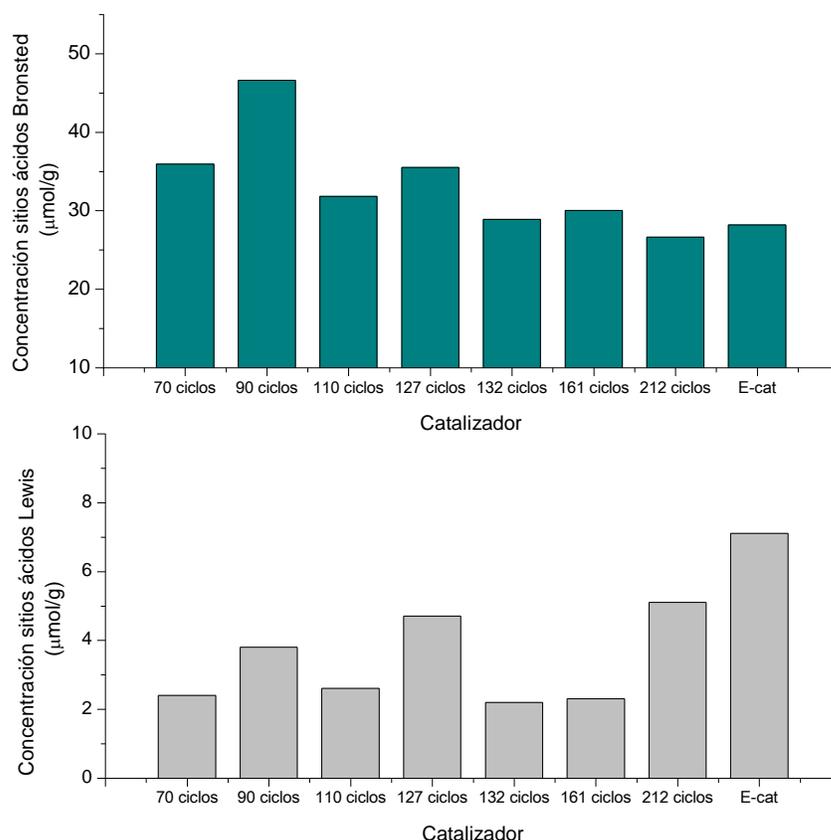
intensidad del complejo  $[(CH_3)_3P-H]^+$  es mejorada relativamente facilitando la asignación de las señales debidas a los sitios de Brönsted. Los señales producto de la deconvolución, desplazamientos químicos y asignación son presentadas en la **Tabla 14**. A través de la deconvolución de los espectros de  $^{31}P$  CPTOSS, es posible confirmar los sitios ácidos de Brönsted debidos a la interacción bien sea con la TMP alrededor de -3.5 ppm, o con la TMPO en un rango amplio de resonancias que van desde 26 a 67 ppm.

**Tabla 14.** Desplazamientos químicos de  $^{31}P$  CPTOSS para los catalizadores de FCC.

Catalizador	Desplazamiento químico $^{31}P$ CPTOSS para los sitios ácidos de Brönsted (ppm)					
	Adsorción TMPO					Adsorción TMP
90 ciclos	67.92	53.00	43.93	33.75	27.08	-3.67
110 ciclos	66.27	53.75	32.96	26.98		-3.61
127 ciclos	66.29	53.75	42.42	32.38	26.65	-3.41
E-cat	67.63	52.20	40.72	32.67	26.58	-3.04

La cuantificación de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis es presentada en la **Tabla 14** y **Figura 25**. En estos puede observarse una disminución notable en la concentración de sitios de Brönsted a medida que aumentan los ciclos de desactivación y/o envejecimiento del catalizador. La consecuente con la pérdida de sitios ácidos de la forma Si-OH-Al, refleja la desaluminación excesiva a la que es sometida la zeolita durante las condiciones de operación de la unidad de desactivación o unidad industrial de FCC (E-cat). El catalizador de equilibrio presenta la concentración de sitios más baja.

**Figura 25.** Concentración de sitios ácidos de Brönsted (sup) y Lewis (inf) en  $\mu\text{mol/g}$  para los catalizadores de FCC, obtenidos por la adsorción de TMP.

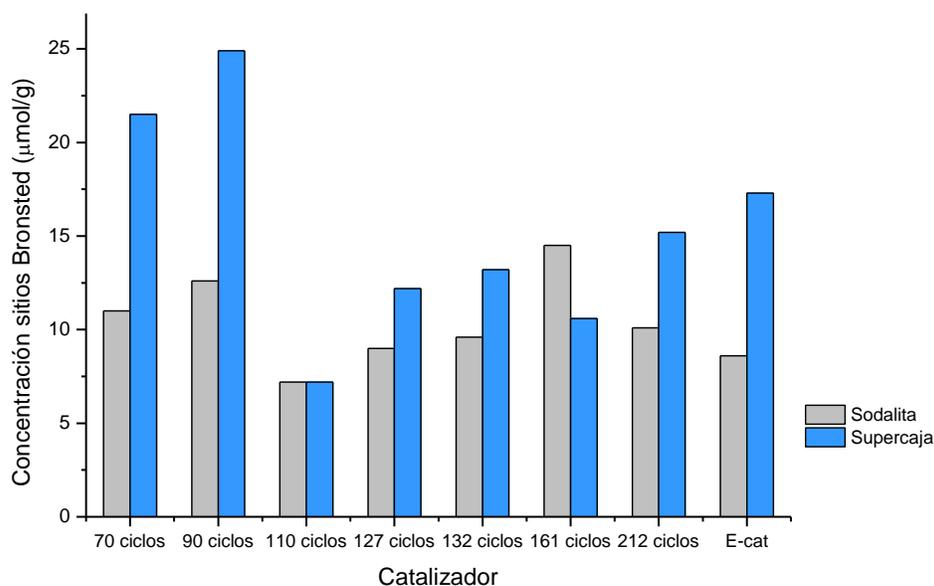


Para los sitios ácidos de Lewis, se observa un incremento en la concentración de los mismos, obteniéndose una concentración de sitios Lewis mayor para el catalizador E-cat. Como resultado de las condiciones de desactivación Hidrotérmicas con la consecuente pérdida de cristalinidad y desaluminación de la zeolita, se forman especies de aluminio extrared o sitios de Lewis, los cuales van incrementando su concentración a medida que se envejece el catalizador.

Por otra parte, la adsorción de TMP y su oxidación durante el tratamiento de las muestras, permitió la identificación y cuantificación de los sitios ácidos Brönsted -en la supercaja y caja sodalita de la zeolita-. La **Figura 26** presenta la concentración ( $\mu\text{mol/g}$ ) de los sitios ácidos de Brönsted en estos dos tipos de conformación en la estructura cristalina. Aunque no se observa una tendencia clara entre las diferentes

muestras, sí se obtiene una concentración menor de sitios para el catalizador de equilibrio con respecto al catalizador desactivado a 70 ciclos. Para los catalizadores del medio (entre 90 y 212 ciclos) no se tiene una explicación clara del porqué de su comportamiento pero puede atribuirse a la dinámica cambiante en la estructura producida por los ciclos hidrotérmico. La cantidad de sitios Brönsted determinados son los que están contribuyendo directamente a la actividad catalítica mostrada en las pruebas ACE (sección 3.1.2). Lo anterior permite explicar la disminución de los porcentajes de conversión de los productos conforme aumenta el número de ciclos.

**Figura 26.** Concentración de sitios Brönsted en  $\mu\text{mol/g}$  en la caja sodalita (color gris) y supercaja (color azul) para los catalizadores de FCC obtenida mediante  $^{31}\text{P}$  NMR de TMP y su oxidación.



**3.3.2. Adsorción de TPPO y cuantificación de la acidez.** El experimento  $^{31}\text{P}$ -TPPO-MAS RMN es más adecuado para la caracterización de la acidez particularmente para estudiar las variaciones de los sitios ácidos de Brönsted. La naturaleza más básica de la TPPO comparada con la TMP, resulta en un rango de desplazamientos químicos más amplio que facilita la identificación de los sitios Si-OH-Al. En efecto, la TPPO presenta un diámetro cinético mayor ( $\sim 10.2 \text{ \AA}$ ) que le

impide penetrar los mesoporos del material y por tanto, sólo interactúa con los sitios ácidos externos en las superficies mesoporosas.<sup>78</sup>

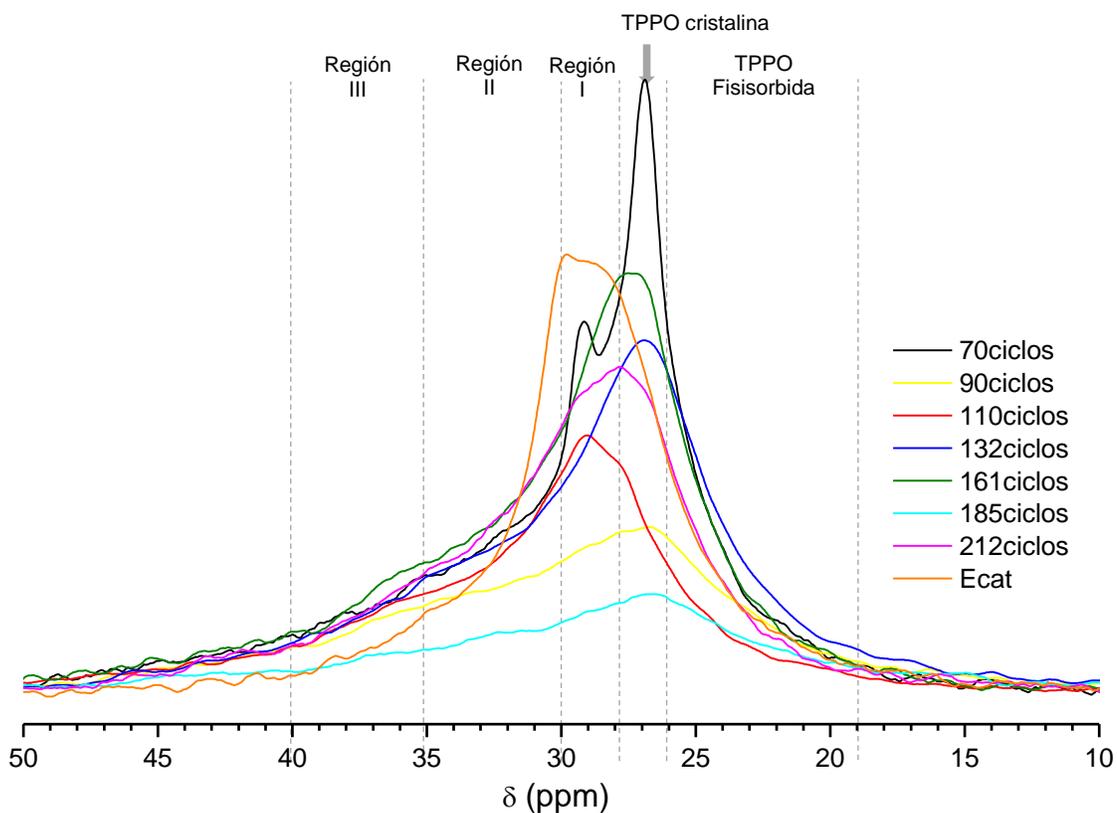
Investigaciones previas han demostrado que el desplazamiento químico de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN para la TPPO aumenta a medida que incrementa la afinidad de enlace hacia los sitios ácidos de Brönsted.<sup>69,78</sup> Por consiguiente, las diferencia en los valores de  $\delta_{31\text{P}}$  es atribuida a la adsorción fuerte de TPPO en los sitios ácidos protonados en las paredes de los mesoporos. Como resultado se puede determinar la fuerza de los sitios ácidos indirectamente de los desplazamientos de las señales en los espectros de RMN. Los espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN de los catalizadores de FCC empleados se presentan en la **Figura 28**.

En los espectros de la **Figura 27** se pueden identificar tres ambientes distintivos: una región de señales entre 20 y 26 ppm, una señal isotrópica a 27 ppm y una serie de señales entre 28 y 48 ppm. El primer grupo de resonancias a frecuencias menores se atribuyen a TPPO fisisorbida en la muestra, mientras que la señal más intensa se atribuye a de TPPO cristalina. Una deconvolución adecuada a frecuencias mayores, permitió la identificación de tres grupos de señales distintas, las cuales indican la presencia de 3 tipos de sitios ácidos de Brönsted con variedad de fuerzas acídicas. Estas señales fueron agrupadas y clasificadas en los sitios I a III, de acuerdo a pequeñas semejanzas en los desplazamientos químicos. Esta información se resume en la **Tabla 16**.

Un aumento en el desplazamiento químico se asocia a una interacción mayor de la TPPO con el sitio ácido y por tanto a un aumento en la fuerza ácida. Las resonancias denominadas como sitios III a alrededor de 38 ppm, se atribuyen a sitios ácidos de Brönsted con mayor fuerza ácida, mientras que las señales a 29 ppm (sitios I) son asociadas a sitios ácidos que presentan una interacción menor con la TPPO. Es importante mencionar que los sitios I y II se asignan a sitios Brönsted con acidez media, ya que para este tipo de catalizadores se cree sólo existen sitios de esta

naturaleza tras los procesos de desactivación, lo cual permitiría explicar la actividad catalítica en el test ACE.

**Figura 27.** Espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN de los catalizadores de FCC cargados con 0.32 mmol de TPPO/g de sólido.



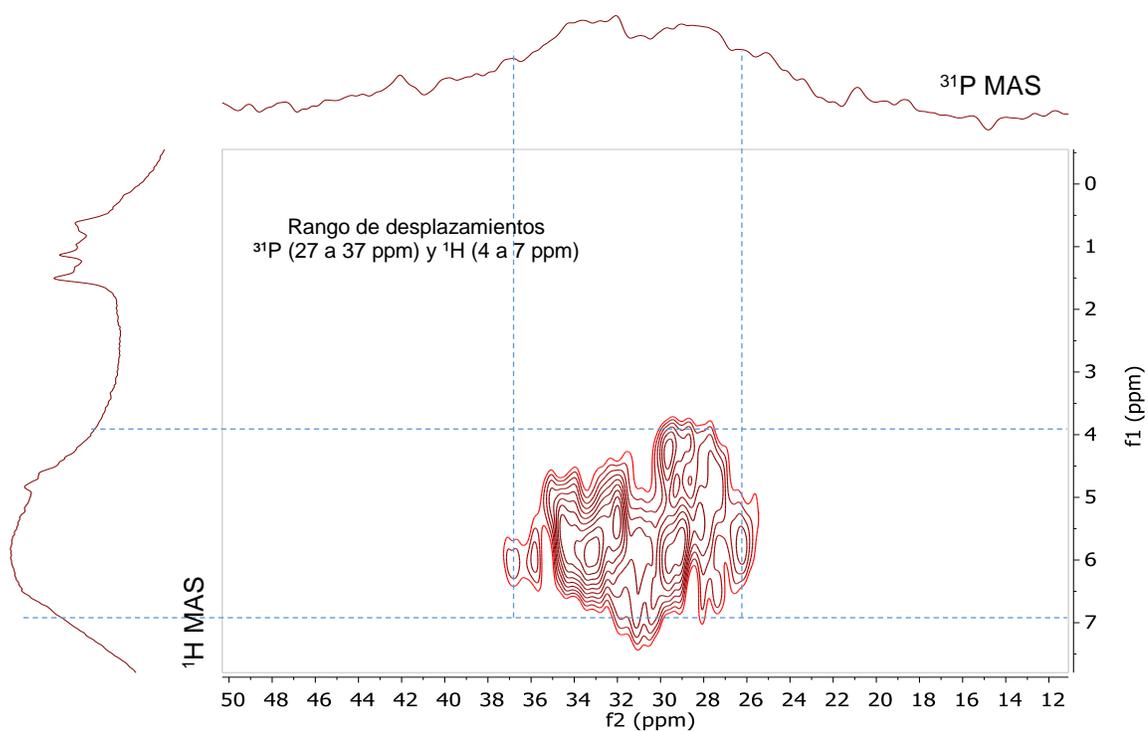
El espectro  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  HETCOR RMN para el catalizador desactivado a 90 ciclos es presentado en la **Figura 28**. Las señales de contorno mostradas corresponden a la TPPO en interacción con sitios ácidos de Brönsted en el rango de 4 a 6.5 ppm en el eje  $^1\text{H}$  MAS y 27 a 37 ppm en el eje  $^{31}\text{P}$ . Este experimento de correlación directa permite confirmar las asignaciones realizadas para los sitios I a III, y evidencian la presencia de sitios ácidos de Brönsted superficiales en las muestras de catalizador.

**Tabla 15.** Asignación de las señales de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN y concentración de los sitios ácidos (adsorción de TPPO) para los catalizadores de FCC.

Catalizador	Desplazamiento químico $^{31}\text{P}$ MAS NMR (ppm)					Concentración sitios ácidos Brönsted ( $\mu\text{mol/g}$ )
	Región III	Región II	Región I	TPPO cristalina	TPPO fisisorbida	
<b>70 ciclos</b>	38.05 41.93	31.38 33.43 35.22	29.22	26.86 27.72	21.97 24.05 25.56	26.1
<b>90 ciclos</b>	39.67 43.81	32.91 36.27	29.13	26.45	19.18 22.84	19.3
<b>110 ciclos</b>	38.42 41.40	30.78 33.75 36.18	29.17	27.73	22.74 25.49	21.6
<b>132 ciclos</b>	39.09	32.40 35.09	29.94	26.71 27.68	19.22 24.31	26.1
<b>161 ciclos</b>	37.25 40.81	31.34 34.10 36.57	28.50	26.98	24.15	27.8
<b>185 ciclos</b>	37.25 40.81	32.09 34.89	28.60	26.34	23.33	10.3
<b>212 ciclos</b>	38.13 42.35	35.13	28.29 29.68	27.22	24.90	23.5
<b>E-CAT</b>	37.52	33.07 34.91	29.99	27.71	21.18 22.78 24.08	22.8

La cuantificación de los sitios ácidos de Brönsted en  $\mu\text{mol/g}$  se lista en la **Tabla 15**. Al comparar las concentraciones de los sitios ácidos para los diferentes catalizadores, no se observa una tendencia clara que permita correlacionar el número de sitios activos con el número de ciclos de desactivación, como se identificó con la adsorción de TMP. Para ello se realizó un análisis comparativo entre los resultados obtenidos por cada una de las moléculas sonda empleadas, el cual se presenta a continuación.

**Figura 28.** Espectro  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  HETCOR RMN para el catalizador desactivado a 90 ciclos, obtenido por la adsorción de TPPO

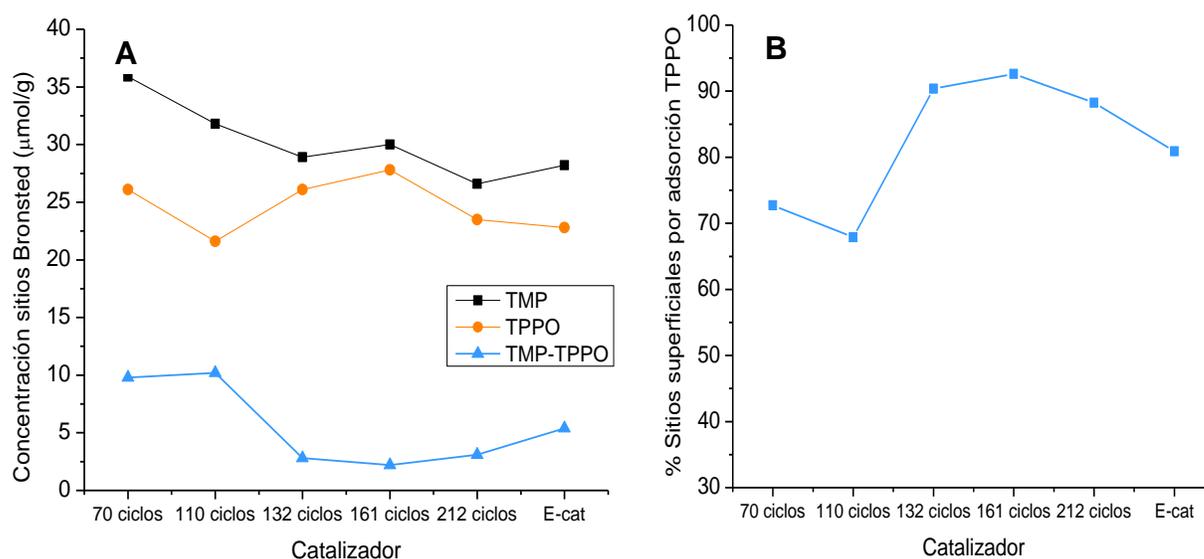


**Comparación de la concentración de sitios ácidos por adsorción de TPPO y TMP.** En la caracterización de las propiedades ácidas a partir de  $^{31}\text{P}$  NMR, se ha discutido ampliamente el uso de TMP para detectar los sitios ácidos de Brønsted totales existentes en las estructuras externas e internas de la zeolita, y la identificación de sitios ácidos externos a través de la TPPO.<sup>79</sup> La diferencia en las concentraciones obtenidas a partir de estas dos moléculas sonda, da información acerca de la concentración de sitios ácidos internos. Estos resultados se presentan en la **Tabla 16** y **Figura 29**.

**Tabla 16.** Concentración de sitios ácidos de Brönsted por la adsorción de TMP y TPPO

Catalizador	TMP (Brönsted total) $\mu\text{mol/g}$	TPPO (Brönsted) $\mu\text{mol/g}$	TMP-TPPO $\mu\text{mol/g}$	% sitios superficiales
70 ciclos	35.9	26.1	9.8	72.74
110 ciclos	31.8	21.6	10.2	67.89
132 ciclos	28.9	26.1	2.8	90.39
161 ciclos	30	27.8	2.2	92.61
212 ciclos	26.6	23.5	3.1	88.23
E-cat	28.2	22.8	5.4	80.89

**Figura 29.** Cuantificación de sitios ácidos por la adsorción de moléculas sonda. (A) Concentración en  $\mu\text{mol/g}$  para sitios Brönsted por TMP, TPPO y sitios internos y (B) % de sitios superficiales obtenidos por la adsorción de TPPO.



La **Figura 29A** muestra las concentraciones de sitios ácidos individuales -TMP (color negro) y TPPO (color naranja)- y la concentración de sitios ácidos internos en la zeolita (color azul). Como tendencia general se observa la disminución de los sitios internos asociada un número menor de sitios activos tras la desactivación

(aumento de ciclos hidrotérmicos) y es consecuente con los resultados en las secciones anteriores. Asimismo cabe resaltar el aumento en el porcentaje de sitios superficiales en la **Figura 29B** identificados con la TPPO. Cuando los catalizadores sufren procesos de desactivación se inicia un proceso de desaluminación excesivo y una disminución en la actividad catalítica por pérdida de sitios ácidos. En las muestras estudiadas, se atribuyen los sitios existentes a sitios superficiales de naturaleza ácida fuerte que se cree son los sitios responsables de la actividad reportada tanto para los catalizadores preparados a escala de laboratorio y el catalizador de equilibrio.

#### **3.4. MODELO DE DESACTIVACIÓN PARA CATALIZADORES DESACTIVADOS EN PLANTA PILOTO Y EN UNA UNIDAD INDUSTRIAL**

La evaluación de los catalizadores de FCC a escala de laboratorio, se ha convertido en un método esencial para medir el desempeño de muestras de catalizadores experimentales y comerciales. Este desempeño tiene que ver tanto con las propiedades catalíticas como características de fluidización, resistencia a la atrición entre otras propiedades de igual o mayor importancia que deben ser consideradas.<sup>80</sup> Históricamente, los métodos de evaluación más empleados constituyen las pruebas de microactividad (MAT) y ensayos en planta piloto, a través de las cuales se busca simular las condiciones de reacción de los catalizadores comerciales de FCC en el “riser”.

La desactivación de los catalizadores es un problema recurrente en el proceso de FCC. Sin duda se espera que las propiedades claves de los catalizadores tales como área superficial, acidez y actividad disminuyan a medida que los catalizadores envejecen. Sin embargo, es importante comparar las variaciones en estas propiedades con el fin de identificar el mejor parámetro para su uso en la selección de catalizadores y crear un modelo físico para obtener una mejor formulación de los catalizadores.<sup>81</sup>

Debido a las condiciones de operación en la unidad de FCC, una fracción del inventario del catalizador debe ser reemplazado con catalizador fresco de forma continua, y por tanto, se tiene una distribución de propiedades que reflejan la distribución de edades de las partículas en la muestra de catalizador de equilibrio. Para la industria de refinación es importante predecir las propiedades de equilibrio en los catalizadores evaluados.

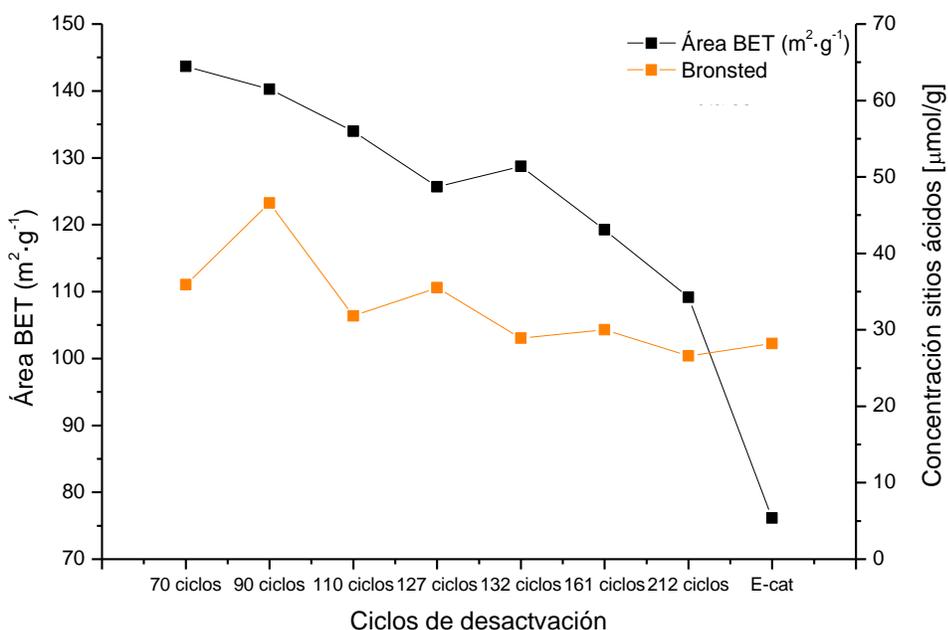
Un modelo de desactivación es propuesto para los catalizadores de FCC bajo estudio. Este busca correlacionar los resultados de las propiedades ácidas calculadas a partir de  $^{31}\text{P}$ -TMP-RMN, y el cambio de las características estructurales producto de los ciclos de desactivación implícitas en:

- El área externa (porosimetría)
- Los porcentajes de conversión (MAT-ACE).
- Porcentaje relativo de aluminio tetraédrico

### **Cambio en el área externa**

Un perfil de desactivación típico para los catalizadores de FCC, es mostrado en la **Figura 30**. En este puede observarse la disminución del área superficial BET y su relación directa con la concentración de sitios ácidos. Un efecto conocido de la desactivación de los catalizadores es la pérdida de área superficial. Para los catalizadores de FCC empleados se estima una disminución aproximada del 50% del área superficial en comparación a los 70 ciclos de desactivación. El cambio en el área superficial también está asociado a la formación de mesoporos y por tanto a un aumento en la distribución de tamaños de poro. Para el catalizador de equilibrio de obtienen los valores más bajos de área superficial y concentración de sitios ácidos. Este resultado concuerda con investigaciones previas.<sup>81</sup>

**Figura 30.** Cambio de la acidez de Brönsted en relación al área superficial (BET) y los ciclos de desactivación.



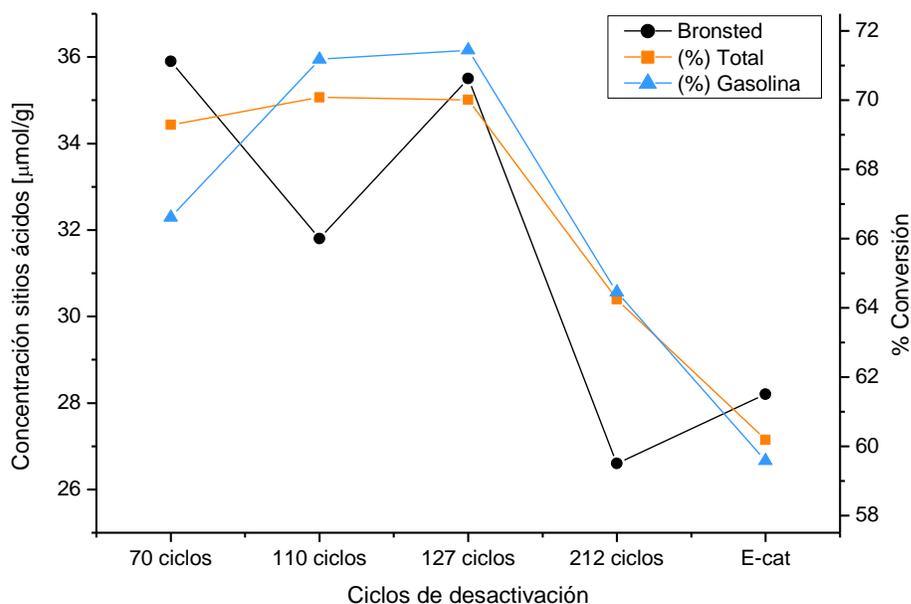
### Cambio en los porcentajes de conversión

Finalmente, se estudió la relación entre los porcentajes de conversión obtenidos del test MAT-ACE y la concentración de sitios ácidos de Brönsted, para las muestras de catalizador desactivado. El perfil de la **Figura 31**, refleja la dependencia directa de los sitios de aluminio como sitios activos para las reacciones de conversión de hidrocarburos en combustibles y otros productos útiles.

A medida que aumentan los ciclos de operación a los que es sometido el catalizador en la unidad de FCC, se pierden sitios ácidos los cuales son los responsables de la actividad del catalizador. Efectos de mayor o igual importancia como el taponamiento de los poros, envenenamiento de la zeolita por la presencia de metales, formación de coque y desaluminación excesiva de la zeolita, entre otros, se ven reflejados en el desempeño del catalizador. Aunque no se puede predecir de forma precisa, se puede prever que para alcanzar las condiciones de equilibrio a

través de las pruebas en planta piloto, los catalizadores aún se pueden someter a un número mayor de ciclos de desactivación. Para este punto se puede esperar una disminución drástica de las propiedades ácidas, así como del área superficial y porcentajes de conversión.

**Figura 31.** Relación de los porcentajes de conversión del test MAT-ACE con respecto a la acidez de Brönsted y los ciclos de desactivación.

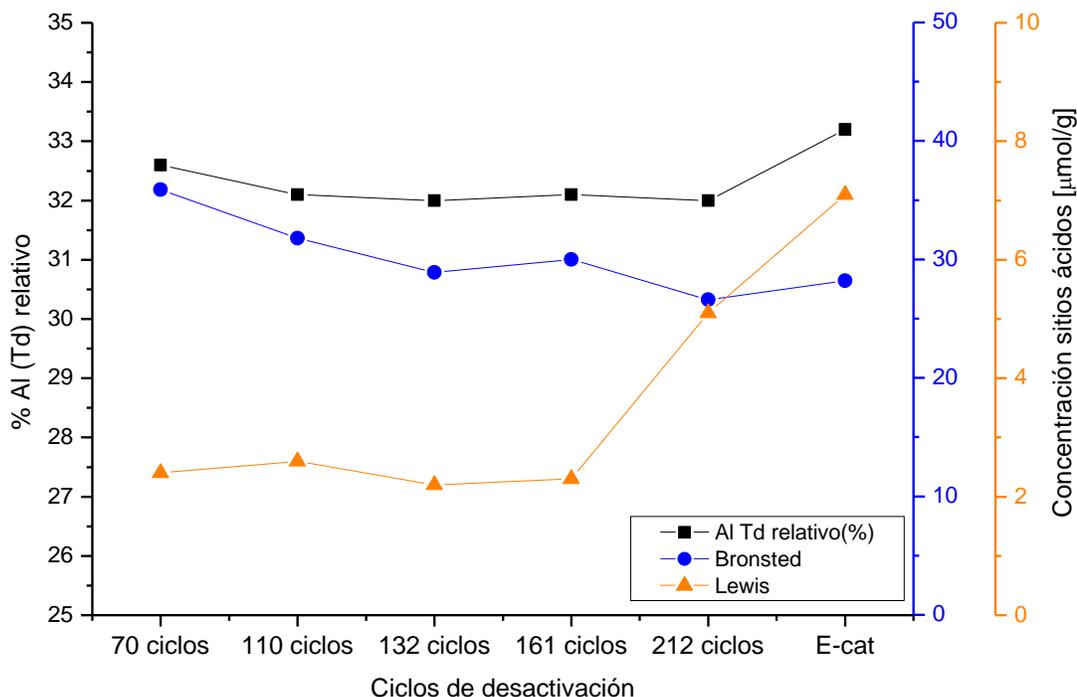


### Cambio de la acidez con en el contenido de aluminio

La **Figura 32** permite correlacionar los cambios en la concentración de sitios ácidos (Brönsted y Lewis) con respecto al contenido relativo de aluminio tetraédrico, y el número de ciclos de desactivación. Dado que la cantidad de sitios ácidos es directamente proporcional al número de sitios de Al, este perfil refleja la pérdida de sitios activos conforme las muestras de catalizador pierden sitios de aluminio (desaluminación). Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por  $^{27}\text{Al}$  RMN, se observa una pequeña variación el contenido de aluminio para los catalizadores desactivados entre 70 y 212 ciclos y la disminución en los sitios ácidos de Brönsted,

asociado a este fenómeno. Para el catalizador de equilibrio se observa un ligero aumento en el contenido de Al (IV) y a su vez un aumento en la concentración de sitios ácidos de Lewis. Esto puede atribuirse a una posible interconversión en la coordinación de los átomos de aluminio de las especies EFAL (sitios Lewis) de Al (VI) a Al(IV), como se mencionó en la sección (3.2.3.3). Estos resultados reflejan los cambios estructurales que ocurren en los catalizadores y son una primera aproximación para entender su desempeño.

**Figura 32.** Relación entre las propiedades acidas, el porcentaje de aluminio Td relativo (%) y los ciclos de desactivación.



#### 4. CONCLUSIONES

Los experimentos de  $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  RMN permitieron analizar las características estructurales de los catalizadores de FCC. Mediante  $^1\text{H}$  RMN fue posible identificar y cuantificar los grupos OH presentes en la zeolita y componentes de la matriz, como seis grupos de señales (A-F) en el espectro RMN. Los resultados mostraron un decrecimiento en los grupos hidroxilos totales y sitios ácidos de Brönsted (Grupos B) para los catalizadores desactivados a 70, 90, 110 y 132 ciclos y un aumento para los catalizadores de 161 ciclos hasta el catalizador de equilibrio. Esto sugiere un cambio estructural marcado y generación de especies de diferente naturaleza para los catalizadores de los últimos ciclos producto del tratamiento hidrotérmico en la desactivación. A su vez se encontró que los sitios Brönsted presentes en las muestras exhiben un rango de 4 a 6 ppm, que posiblemente corresponden a sitios de acidez media a fuerte.

$^{27}\text{Al}$  y  $^{27}\text{Al}$  3QMAS RMN permitió identificar los diferentes ambientes para cada coordinación de aluminio (tetraédrica y octaédrica) y sus respectivos parámetros cuadrupolares, que fueron confirmados tras la simulación con SIMPSON. La medida de las constantes de acoplamiento cuadrupolar ( $C_Q$ ) permitió obtener información de los alrededores de las especies de aluminio presentes en el material. Valores menores en la constante cuadrupolar están relacionados a especies octaédricas que presentan mayor simetría con sus alrededores, y por tanto se asignan a los componentes de la matriz. Por su parte, un valor mayor en la constante cuadrupolar refleja alrededores menos simétricos y por tanto se sugiere corresponden a especies tetraédricas en la zeolita.

Adicionalmente, se encontró que el número de sitios de aluminio disminuye conforme aumenta el número de ciclos de desactivación, como consecuencia directa de la desaluminación y reestructuración del sólido ácido. El número mayor

de sitios tetraédricos y la disminución de sitios octaédricos en el catalizador de equilibrio, sugiere un cambio de coordinación de las especies de aluminio extrared (sitios ácidos de Lewis) de octaédrico a tetraédrico, hecho que concuerda con reportes anteriores para catalizadores de FCC gastados.

Mediante  $^{29}\text{Si}$  RMN fue posible identificar los ambientes de silicio presentes en el grupo de muestras. Los espectros obtenidos pueden considerarse como la superposición de señales de los componentes individuales del catalizador. Se destaca la formación de material amorfo como especies  $\text{Si}(\text{OAl})$  las cuales presentan una mayor intensidad en los espectros de silicio para los catalizadores de los últimos ciclos y E-cat. Por otra parte, se encontró que los sitios  $\text{Si}(\text{3Al})$  son los sitios más desactivados para la zeolita, los cuales se atribuyen como posibles sitios o centros primarios de coquización.

La adsorción de TMP y  $^{31}\text{P}$  MAS RMN permitió la identificación y cuantificación de los sitios ácidos Brønsted y Lewis en los catalizadores de FCC. Las variaciones de las densidades electrónicas generadas por las especies de aluminio presentes en la zeolita, dieron lugar a diferentes desplazamientos químicos y por tanto fue posible determinar una distribución de sitios ácidos. La interacción preferente del P con los sitios ácidos de acidez media a fuerte fue observada, así como la disminución de sitios ácidos de Brønsted y el aumento de sitios Lewis. La disminución en la concentración de sitios ácidos con el número de ciclos, explicó el efecto de este sobre la baja actividad de los catalizadores en el test MAT-ACE y para el catalizador de equilibrio tras los ciclos reacción-regeneración en la unidad FCC.

$^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  HETCOR permitió conocer la proximidad de los diferentes sitios ácidos con la molécula sonda (TMP) en el material mediante su correlación con los diferentes grupos OH. Los resultados mostraron una fuerte evidencia de que la TMP interacciona con los sitios ácidos de Brønsted entre 48 y 80 ppm en su estado oxidado y como especie fosfonio entre -12 y 12 ppm, lo que permitió corroborar su

asignación. Este resultado puede sugerir que los sitios Brönsted provienen de la zeolita como sitios de acidez media a fuerte y no de la matriz ya que estos son sitios de acidez baja que no interaccionan con la molécula sonda.

La adsorción de TPPO y  $^{31}\text{P}$  MAS RMN dio lugar a la identificación de sitios ácidos Brönsted superficiales con diferentes fuerzas ácidas (medias y fuertes), debido a la interacción de la TPPO con los sitios Si-OH-Al en las paredes de los mesoporos. La determinación de los sitios internos de la zeolita fue calculada como la diferencia de la concentración de sitios Brönsted por TMP y TPPO, mostrando una disminución notable de sitios con el número de ciclos hidrotérmicos. A través de  $^{31}\text{P}$ -TPPO-MAS RMN se evidenció un aumento en el porcentaje de sitios superficiales lo cual es un indicativo de que las muestras estudiadas presentan sitios activos de esta naturaleza y son responsables de la actividad catalítica reportada a través del test ACE, en otras palabras, podría mencionarse que los ciclos de desactivación dan lugar a sitios superficiales que pueden ser detectados por la adsorción de TPPO.

La comparación entre las propiedades ácidas determinadas por TMP, las propiedades estructurales como contenido relativo de aluminio y área superficial BET, y los porcentajes de conversión del test MAT-ACE, permitieron establecer perfiles de desactivación (modelo de desactivación) para los catalizadores de FCC desactivados a escala de laboratorio. En estos se encuentra que la pérdida de sitios ácidos, de área superficial y sitios de aluminio producto de la desaluminación, afectan directamente al desempeño catalítico de las muestras llevando a la disminución en los porcentajes de conversión total y conversión de gasolina con el incremento de los ciclos de desactivación. También puede deducirse que las propiedades de equilibrio (E-cat) aún no son alcanzadas para los 212 ciclos de desactivación. Sin embargo las propiedades estructurales y ácidas encontradas para los catalizadores desactivados bajo ciclos hidrotérmicos, se aproximan bastante bien a lo que sucede con las muestras de catalizador comerciales desactivadas.

## 5. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar los experimentos de  $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^{27}\text{Al}\}$  para resolver las proximidades moleculares entre las especies de Al, H y P a motivos específicos en la estructura cristalina. Esta información permitirá corroborar el análisis de los experimentos descritos en el presente trabajo y consolidar lo concluido. Así mismo, estudiar una muestra de catalizador desactivado mayor a 212 ciclos para observar que tanto se aproxima a las propiedades del catalizador equilibrio

## CITAS BIBLIOGRAFICAS

1. Vogt, E. T. C. & Weckhuysen, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7342–7370, (2015).
2. Reichle, D. A. Fluid Cat Cracking-Fifty Years Ago and Today. *Proc. 1992 NPRA Natl. Meet. New Orleans*, **p**, AM-92-1., (1992).
3. Sadeghbeigi, R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook. An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units*, 87-115, 2012.
4. Fujiyama, Y., Al-Tayyar, M. H., Dean, C. F., Aitani, A. & Redhwi, H. H. Development of High-Severity FCC Process : An Overview. in *Fluid Catalytic Cracking VII: Materials, Methods and Process Innovations*, 1–312, (2007).
5. Bouziden, G., Gentile, K. & Kunz, G. G. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> from fluid catalytic cracking case study: BP whiting refinery. *NPRA Meet. Natl. Environ. Saf. Conf. New Orleans. L.A.*, **p**, ENV-03-128, (2002).
6. McKetta, J. J. & Cunningham, W. A. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, (Marcel Dekker, Inc., New York), **13**, 8–11, (1981)
7. Greensfelder, B. S., Voge, H. H. & Good, M. G. Catalytic and Thermal Cracking of Pure Hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2573–2584, (1949).
8. Dupain, X., Makkee, M. & Moulijn, J. A. Optimal conditions in fluid catalytic cracking: A mechanistic approach. *Appl. Catal. A Gen.*, **297**, 198–219, (2006).
9. Mance, D., van der Zwan, J., Velthoen, M. E. Z., Meirer, F., Weckhuysen, B. M., Baldus, M., Vogt, E. T.C. A DNP-supported solid-state NMR study of carbon species in fluid catalytic cracking catalysts. *Chem. Commun.*, **53**, 3933–3936, (2017).
10. Humphries, A., Harries, D. H. & O'connor, P. the Nature of Active Sites in

- Zeolites: Influence on Catalyst Performance. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **76**, 42–59, (1993).
11. Yang, W.-C. *Handbook of fluidization and fluid-particles systems. Chemical Engineering*, (Marcel Dekker, Inc.), 150-170, (2003).
  12. Duarte. T, D. K. & Vicuña. G, W. A. Efecto de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita ZSM-5 usada como aditivo en catalizadores de FCC, sobre su rendimiento hacia propileno, (UIS, 2011).
  13. Chanagá. Q, T., Giraldo. D, S. & Almanza. P, L. Modificación de la relación zeolita-matriz en los catalizadores de FCC y su impacto en los rendimientos y la calidad de los destilados medios. *Ing. Univ. Bogotá*, **13**, 9–26, (2009).
  14. Duarte. D, D. P. & Gómez. V, L. E. Preparación de catalizadores de FCC a nivel de laboratorio y comparación con catalizadores FCC comerciales. (UIS, 2007).
  15. Payra, P. & Dutta, P. K. Zeolites: A Primer. *Handb. Zeolite Sci. Technol.*, **35**, 1–19, (2003).
  16. Lobo, R. F. Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites. *Handb. Zeolite Sci. Technol.*, 1–25, (2003).
  17. Masoudian, S. K., Sadighi, S. & Abbasi, A. Synthesis and characterization of high aluminum zeolite X from technical grade materials. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, **8**, 54–60 (2013).
  18. Rodriguez. O, D. C. & Vargas. R, M. del P. Estudio teórico-experimental de la desaluminación de la zeolita Y mediante Difracción de Rayos X. (UIS, 1997).
  19. Boronat, M. & Corma, A. Factors Controlling the Acidity of Zeolites. *Catal. Letters*, **145**, 162–172, (2015).
  20. Igarashi, M. Nakano, T., Thi, P. T., Nozue, Y., Goto, A., Hashi, K., Ohki, S., Shimizu, T., Krajnc, A., Jeglic, P., Arcon, D. NMR study of thermally

activated paramagnetism in metallic low-silica X zeolite filled with sodium atoms. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **87**, 1–7, (2013).

21. Sandoval, L. E., González, J. A. & Trujillo, C. General aspects of zeolite acidity characterization. *Microporous Mesoporous Mater.*, **215**, 229–243, (2015).
22. Li, S., Huang, S-J., Shena, W., Zhang, H., Fang, H., Zheng, A., Liu, S-B., Deng, F. Probing the spatial proximities among acid sites in dealuminated H-Y zeolite by solid-state NMR spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 14486–14494, (2008).
23. Isernia, T, L. F. Efecto de la temperatura del tratamiento hidrotérmico sobre las características fisico-químicas y el comportamiento catalítico de una zeolita tipo MFI. *Ciencia*, **16**, 438–447, (2008).
24. Pu, X., Liu, N. & Shi, L. Acid properties and catalysis of USY zeolite with different extra-framework aluminum concentration. *Microporous Mesoporous Mater.*, **201**, 17–23, (2015).
25. Li, S. *et al.* Brønsted/Lewis Acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite : A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study Brønsted / Lewis Acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite : A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11161–11171, (2007).
26. O'Connor, P. & Pouwels, A. C. FCC Catalyst Deactivation : A Review and Directions for further Research. in *Catalyst Deactivation*, **88**, 129–144, (1994).
27. Ravichander, N., Chiranjeevi, T., Gokak, D. T., Voolapalli, R. K. & Choudary, N. V. FCC catalyst and additive evaluation-A case study. *Catal. Today*, **141**, 115–119, (2009).
28. Cerqueira, H. S., Caeiro, G., Costa, L. & Ramôa, R. F. Deactivation of FCC catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **292**, 1–13, (2008).

29. Cala, G. M. & Mayorga, B. R. A. Estudio del efecto de las condiciones de desactivación sobre la porosidad y accesibilidad en catalizadores comerciales desactivados de FCC. (UIS, 2006).
30. Jiménez-García, G., De Lasa, H., Quintana-Solórzano, R. & Maya-Yescas, R. Catalyst activity decay due to pore blockage during catalytic cracking of hydrocarbons. *Fuel*, **110**, 89–98, (2013).
31. Psarras, A. C., Lappas, A. A. & Iliopoulou, E. F. Advanced artificial deactivation of FCC catalysts. in *Advances in Fluid Catalytic Cracking Testing, Characterization, and Environmental Regulations*, (ed. Ocelli, M. L.), 127-131, (2010).
32. Mitchell, B. R. Metal Contamination of Cracking Catalysts. 1. Synthetic Metals Deposition on Fresh Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 209–213, (1980).
33. Wallenstein, D., Farmer, D., Knoell, J., Fougret, C. M. & Brandt, S. Progress in the deactivation of metals contaminated FCC catalysts by a novel catalyst metallation method. *Appl. Catal. A Gen.*, **462–463**, 91–99, (2013).
34. Wallenstein, D., Roberie, T. & Bruhin, T. Review on the deactivation of FCC catalysts by cyclic propylene steaming. *Catal. Today*, **127**, 54–69, (2007).
35. Peters, A. W. Instrumental methods of FCC catalyst characterization. *Fluid Catal. Crack. Sci. Technol. Stud. Surf. Catal.*, **76**, 183–221, (1993).
36. Brouwer, D. H., Darton, R. J., Morris, R. E. & Levitt, M. H. A Solid-State NMR Method for Solution of Zeolite Crystal Structures. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10365–10370, (2005).
37. Psarras, A. C., Iliopoulou, E. F., Kostaras, K., Lappas, A. A. & Pouwels, C. Investigation of advanced laboratory deactivation techniques of FCC catalysts via FTIR acidity studies. *Microporous Mesoporous Mater.*, **120**, 141–146, (2009).

38. Chen, N.-Y., Liu, M.-C., Yang, S.-C., Sheu, H.-S. & Chang, J.-R. Impacts of Binder-Zeolite Interactions on the Structure and Surface Properties of NaY–SiO<sub>2</sub> Extrudates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 8456–8468, (2015).
39. Behera, B., Ray, S. S. & Singh, I. D. Chapter 12 NMR studies of FCC feeds, catalysts and coke. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **166**, 163–200, (2007).
40. Pfeifer, H. & Ernst, H. NMR Studies of Zeolites. in *ANNUAL VOLUME REPORTS ON NMR SPECTROSCOPY*, **28**, 91–176, (1994).
41. Chu, Y., Yu, Z., Zheng, A., Fang, H., Zhang, H., Huang, S-J., Liu, S-B, Deng, F. Acidic strengths of bronsted and lewis acid sites in solid acids scaled by <sup>31</sup>P NMR chemical shifts of adsorbed trimethylphosphine. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 7660–7667, (2011).
42. Hunger, M. Solid-State NMR Spectroscopy. *Zeolite Charact. Catal. A Tutor.*, 65–105, (2009).
43. Andrew, E. R., Bradbury, A. & Eades, R. G. Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed. *Nature*, **182**, 1659–1659, (1958).
44. Muller, M., Harvey, G. & Prins, R. Quantitative multinuclear MAS NMR studies of zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.*, **34**, 281–290, (2000).
45. Deschamps, M. Ultra-fast MAS NMR studies. *Ann. Rep. NMR Spec.*, **81**, 109–144, (2014).
46. Lim, K. H. & Grey, C. P. Characterization of extra-framework cation positions in zeolites NaX and NaY with very fast <sup>23</sup>Na MAS and multiple quantum MAS NMR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9768–9780, (2000).
47. Klinowski, J. Nuclear magnetic resonance studies of zeolites. in *Progress in NMR Spectroscopy*, **16**, 237–309, (1984).
48. Mafra, L., Vidal-moya, J. A. & Blasco, T. *Structural Characterization of Zeolites by Advanced Solid State NMR Spectroscopic Methods.*, **77**, 260-338, (2012).

49. Fleisch, T. H., Meyers, B. L., Ray, G. J., Hall, J. B. & Marshall, C. L. Hydrothermal dealumination of faujasites. *J. Catal.*, **99**, 117–125, (1986).
50. Malicki, N.; Mafra, L.; Quoineaud, A-A.; Rocha, J.; Thibaul-Starzyk, F.; Fernandez, C. Multiplex MQMAS NMR of quadrupolar nuclei. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **28**, 13–21, (2005).
51. Frydman, L.; Harwood, J. S. Isotropic spectra of half-integer quadrupolar spins from bidimensional MAS NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5367–5368, (1995).
52. Vosegaard, T.; Florian, P.; Massiot, D.; Grandinetti, P. J. Multiple Quantum Magic-Angle Spinning using Rotatory Resonance Excitation. *J. Chem. Phys.*, **114**, 4618–4624, (2001).
53. Massiot, D.; Touzo, B.; Trumeau, D.; Coutures, J. P.; Virlet, J.; Florian, P.; Grandinetti, P. J. Two-dimensional magic-angle spinning isotropic reconstruction sequences for quadrupolar nuclei. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **6**, 73–83, (1996).
54. Argyle, M. & Bartholomew, C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts*, **5**, 145–269, (2015).
55. Behera, B. & Ray, S. S. Structural changes of FCC catalyst from fresh to regeneration stages and associated coke in a FCC refining unit: A multinuclear solid state NMR approach. *Catal. Today*, **141**, 195–204, (2009).
56. Occelli, M. L., Kalwei, M., Wolker, A., Eckert, H., Auroux, A., Gould, S. A.C. The use of nuclear magnetic resonance, microcalorimetry, and atomic force microscopy to study the aging and regeneration of fluid cracking catalysts. *J. Catal.*, **196**, 134–148, (2000).
57. Occelli, M. L., Voigt, U. & Eckert, H. The use of solid state nuclear magnetic resonance (NMR) to study the effect of composition on the properties of equilibrium fluid cracking catalysts (FCCs). *Appl. Catal. A Gen.*, **259**, 245–251, (2004).

58. Garcés, P., Glasser, F. P., Brew, D. R. M., Zornoza, E. & Payá, J. Pozzolanic activity of a spent fluid catalytic cracking catalyst residue. *Adv. Cem. Res.* **23**, 105–111, (2011).
59. Trochez, J. J., Gutiérrez, R. M. De, Rivera, J. & Bernal, S. A. Synthesis of Geopolymer from Spent FCC : Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> Molar Ratios. *Mater. Constr.*, **65**, 1–11, (2015).
60. Zheng, A., Liu, S. & Deng, F. Acidity characterization of heterogeneous catalysts by solid-state NMR spectroscopy using probe molecules. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **55–56**, 12–27, (2013).
61. Kao, H.-M. & Grey, C. P. Characterization of the Lewis acid sites in zeolite HY with the probe molecule trimethylphosphine, and <sup>31</sup>P/<sup>27</sup>Al double resonance NMR. *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 459–464, (1996).
62. Lunsford, J. H., Rothwell, W. P. & Shen, W. Acid sites in zeolite Y: A solid state NMR and infrared study using Trimethylphosphine as a probe molecule. *Am. Chem. Soc.*, **107 (6)**, 1540–1547, (1985).
63. Zheng, A., Huang, S.-J., Chen, W.-H., Wu, P.-H., Zhang, H., Lee, H.-K., de Ménorval, C., Deng, F., Liu, S.-B. <sup>31</sup>P chemical shift of adsorbed trialkylphosphine oxides for acidity characterization of solid acids catalysts. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 7349–7356, (2008).
64. Hunger, M. Bronsted acid sites in zeolites characterized by Multinuclear solid-state NMR spectroscopy. *Catal. Rev-Sci. Eng.*, **39**, 345–393, (1997).
65. Zheng, A., Huang, S.-J., Wang, Q., Zhang, H., Deng, F., Liu, S.-B. Progress in development and application of solid-state NMR for solid acid catalysis. *Chinese J. Catal.*, **34**, 436–491, (2013).
66. Zheng, A., Liu, S. Bin & Deng, F. <sup>31</sup>P NMR Chemical Shifts of Phosphorus Probes as Reliable and Practical Acidity Scales for Solid and Liquid Catalysts. *Chem. Rev.*, **117**, 12475–12531, (2017).

67. Zheng, A., Huang, S.-J., Liu, S.-B. & Deng, F. Acid properties of solid acid catalysts characterized by solid-state  $^{31}\text{P}$  NMR of adsorbed phosphorous probe molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 14889, (2011).
68. Bare, S. R., Charochak, M. E., Kelly, S. D., Lai, B., Wang, J., Chen-Wiegart, Y-C. Characterization of a fluidized catalytic cracking catalyst on ensemble and individual particle level by X-ray micro- and nanotomography, micro-X-ray fluorescence, and micro-X-ray diffraction. *ChemCatChem*, **6**, 1427–1437, (2014).
69. Rakiewicz, E. F., Peters, A. W., Wormsbecher, F., Sutovich, K. J. & Mueller, K. T. Characterization of acid sites in zeolitic and other inorganic systems using solid-state P-31 NMR of the probe molecule trimethylphosphine oxide. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2890–2896, (1998).
70. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today.*, **41**, 207–219, (1998).
71. Jiao, W., Wu, X., Li, G., Xue, T., Wang, Y., Tang, Y. Core-Shell Zeolite Y@ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Nanorods Composite: Optimized FCC Catalyst Assembly for Processing Heavy Oil. *ChemCatChem*, **7**, 2574-2583, (2017).
72. DeCanio, E. C., Edwards, J. C. & Bruno, J. W. Solid-State  $^1\text{H}$  MAS NMR Characterization of  $\gamma$ -Alumina and Modified Y-Aluminas. *Journal of Catalysis* **148**, 76–83, (1994).
73. Huittinen, N., Sarv, P. & Lehto, J. A proton NMR study on the specific sorption of yttrium(III) and europium(III) on gamma-alumina [ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ]. *J. Colloid Interface Sci.*, **361**, 252–258, (2011).
74. Barrow, N. S., Scullard, A. & Collis, N. Surface selective  $^1\text{H}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR observations of strontium oxide doped  $\gamma$ -Alumina. *Johnson Matthey Technol. Rev*, **60**, 90–77, (2016).
75. Lian, W. & Yao, W. Fatigue life prediction of composite laminates by FEA

- simulation method. *Int. J. Fatigue*, **32**, 123–133, (2010).
76. Baba, T. & Ono, Y. Dynamic properties of protons in solid acids as studied.pdf. *Appl. Catal. A Gen.*, **181**, 227–238, (1999).
  77. Kennedy, G. J., Afeworki, M., Calabro, D. C., Chase, C. E. & Smiley, R. J. <sup>1</sup>H MAS NMR (Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance) Techniques for the Quantitative Determination of Hydrogen Types in Solid Catalysts and Supports. *Appl. Spectrosc.*, **58**, 698–704, (2004).
  78. Na, K., Jo, C., Kim, J., Cho, K., Jung, J., Seo, Y., Messinger, R. J., Chmelka, B. F., Ryoo, R. Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures. *Science.*, **333**, 328–332, (2011).
  79. Kim, T. W., Kim, S-Y., Kim, J-C., Kim, Y., Ryoo, R., Kim, C-U. Selective p-xylene production from biomass-derived dimethylfuran and ethylene over zeolite beta nanosponge catalysts. *Appl. Catal. B Environ.*, **185**, 100–109, (2016).
  80. Moorehead, E. L., McLean, J. B. & Cronkright, W. A. Microactivity evaluation of FCC catalysts in the laboratory: Principles, approaches and applications. in *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*, **76**, 223–255, (1993).
  81. Roncolatto, R. E. & Lam, Y. L. Effect of vanadium on the deactivation of FCC catalysts. *Braz. J. Chem. Eng.*, **15**, 12-26, (1998).

## BIBLIOGRAFÍA

ARGYLE, M. & Bartholomew, C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts*, **5**, 145–269, (2015).

BEHERA, B. & Ray, S. S. Structural changes of FCC catalyst from fresh to regeneration stages and associated coke in a FCC refining unit: A multinuclear solid state NMR approach. *Catal. Today*, **141**, 195–204, (2009).

BEHERA, B., Ray, S. S. & Singh, I. D. Chapter 12 NMR studies of FCC feeds, catalysts and coke. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **166**, 163–200, (2007).

CALA, G, M. & Mayorga, B, R. A. Estudio del efecto de las condiciones de desactivación sobre la porosidad y accesabilidad en catalizadores comerciales desactivados de FCC. (UIS, 2006).

CERQUEIRA, H. S., Caeiro, G., Costa, L. & Ramôa, R. F. Deactivation of FCC catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **292**, 1–13, (2008).

CHANAGÁ, Q, T., Giraldo, D, S. & Almanza, P, L. Modificación de la relación zeolita-matriz en los catalizadores de FCC y su impacto en los rendimientos y la calidad de los destilados medios. *Ing. Univ. Bogotá*, **13**, 9–26, (2009).

CHEN, N.-Y., Liu, M.-C., Yang, S.-C., Sheu, H.-S. & Chang, J.-R. Impacts of Binder-Zeolite Interactions on the Structure and Surface Properties of NaY–SiO<sub>2</sub> Extrudates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 8456–8468, (2015).

CHU, Y., Yu, Z., Zheng, A., Fang, H., Zhang, H., Huang, S.-J., Liu, S.-B, Deng, F. Acidic strengths of bronsted and lewis acid sites in solid acids scaled by <sup>31</sup>P NMR chemical shifts of adsorbed trimethylphosphine. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 7660–7667,

(2011).

DeCANIO, E. C., Edwards, J. C. & Bruno, J. W. Solid-State  $^1\text{H}$  MAS NMR Characterization of  $\gamma$ -Alumina and Modified Y-Aluminas. *Journal of Catalysis*, **148**, 76–83, (1994).

DUARTE. D, D. P. & Gómez. V, L. E. Preparación de catalizadores de FCC a nivel de laboratorio y comparación con catalizadores FCC comerciales. (UIS, 2007).

DUARTE. T, D. K. & Vicuña. G, W. A. Efecto de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita ZSM-5 usada como aditivo en catalizadores de FCC, sobre su rendimiento hacia propileno. (UIS, 2011).

FRYDMAN, L.; Harwood, J. S. Isotropic spectra of half-integer quadrupolar spins from bidimensional MAS NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5367–5368, (1995).

GARCÉS, P., Glasser, F. P., Brew, D. R. M., Zornoza, E. & Payá, J. Pozzolanic activity of a spent fluid catalytic cracking catalyst residue. *Adv. Cem. Res.*, **23**, 105–111, (2011).

HUMPHRIES, A., Harries, D. H. & O'connor, P. the Nature of Active Sites in Zeolites: Influence on Catalyst Performance. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **76**, 42–59, (1993).

HUNGER, M. Solid-State NMR Spectroscopy. *Zeolite Charact. Catal. A Tutor.*, 65–105, (2009).

HUNGER, M. Bronsted acid sites in zeolites characterized by Multinuclear solid-state NMR spectroscopy. *Catal. Rev-Sci. Eng.*, **39**, 345–393, (1997).

JIAO, W., Wu, X., Li, G., Xue, T., Wang, Y., Tang, Y. Core-Shell Zeolite Y@ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods Composite: Optimized FCC Catalyst Assembly for Processing Heavy Oil. *ChemCatChem*, **7**, 2574-2583, (2017).

KAO, H.-M. & Grey, C. P. Characterization of the Lewis acid sites in zeolite HY with the probe molecule trimethylphosphine, and <sup>31</sup>P/<sup>27</sup>Al double resonance NMR. *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 459–464, (1996).

KENNEDY, G. J., Afeworki, M., Calabro, D. C., Chase, C. E. & Smiley, R. J. <sup>1</sup>H MAS NMR (Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance) Techniques for the Quantitative Determination of Hydrogen Types in Solid Catalysts and Supports. *Appl. Spectrosc.*, **58**, 698–704, (2004).

LUNSFORD, J. H., Rothwell, W. P. & Shen, W. Acid sites in zeolite Y: A solid state NMR and infrared study using Trimethylphosphine as a probe molecule. *Am. Chem. Soc.*, **107 (6)**, 1540–1547, (1985).

MASSIOT, D.; Touzo, B.; Trumeau, D.; Coutures, J. P.; Virlet, J.; Florian, P.; Grandinetti, P. J. Two-dimensional magic-angle spinning isotropic reconstruction sequences for quadrupolar nuclei. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **6**, 73–83, (1996).

MOOREHEAD, E. L., McLean, J. B. & Cronkright, W. A. Microactivity evaluation of FCC catalysts in the laboratory: Principles, approaches and applications. in *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*, **76**, 223–255, (1993).

OCCELLI, M. L., Kalwei, M., Wolker, A., Eckert, H., Auroux, A., Gould, S. A.C. The use of nuclear magnetic resonance, microcalorimetry, and atomic force microscopy to study the aging and regeneration of fluid cracking catalysts. *J. Catal.*, **196**, 134–148, (2000).

OCCELLI, M. L., Voigt, U. & Eckert, H. The use of solid state nuclear magnetic resonance (NMR) to study the effect of composition on the properties of equilibrium fluid cracking catalysts (FCCs). *Appl. Catal. A Gen.*, **259**, 245–251, (2004).

O'CONNOR, P. & Pouwels, A. C. FCC Catalyst Deactivation: A Review and Directions for further Research. in *Catalyst Deactivation*, **88**, 129–144, (1994).

PAYRA, P. & Dutta, P. K. Zeolites: A Primer. *Handb. Zeolite Sci. Technol.*, **35**, 1–19 (2003).

PETERS, A. W. Instrumental methods of FCC catalyst characterization. *Fluid Catal. Crack. Sci. Technol. Stud. Surf. Catal.*, **76**, 183–221, (1993).

|

PSARRAS, A. C., Lappas, A. A. & Iliopoulou, E. F. Advanced artificial deactivation of FCC catalysts. in *Advances in Fluid Catalytic Cracking Testing, Characterization, and Environmental Regulations*, (ed. Ocelli, M. L.), 127-131, (2010).

RAKIEWICZ, E. F., Peters, A. W., Wormsbecher, F., Sutovich, K. J. & Mueller, K. T. Characterization of acid sites in zeolitic and other inorganic systems using solid-state P-31 NMR of the probe molecule trimethylphosphine oxide. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2890–2896, (1998).

TROCHEZ, J. J., Gutiérrez, R. M. De, Rivera, J. & Bernal, S. A. Synthesis of Geopolymer from Spent FCC: Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> Molar Ratios. *Mater. Constr.*, **65**, 1–11, (2015).

VOGT, E. T. C. & Weckhuysen, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7342–7370, (2015).

WALLENSTEIN, D., Farmer, D., Knoell, J., Fougret, C. M. & Brandt, S. Progress in the deactivation of metals contaminated FCC catalysts by a novel catalyst metallation method. *Appl. Catal. A Gen.*, **462–463**, 91–99, (2013).

ZHENG, A., Huang, S-J., Chen, W-H., Wu, P-H., Zhang, H., Lee, H-K., de Ménorval, C., Deng, F., Liu, S-B. <sup>31</sup>P chemical shift of adsorbed trialkylphosphine oxides for acidity characterization of solid acids catalysts. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 7349–7356, (2008).

ZHENG, A., Huang, S-J., Wang, Q., Zhang, H., Deng, F., Liu, S-B. Progress in development and application of solid-state NMR for solid acid catalysis. *Chinese J. Catal.*, **34**, 436–491, (2013).

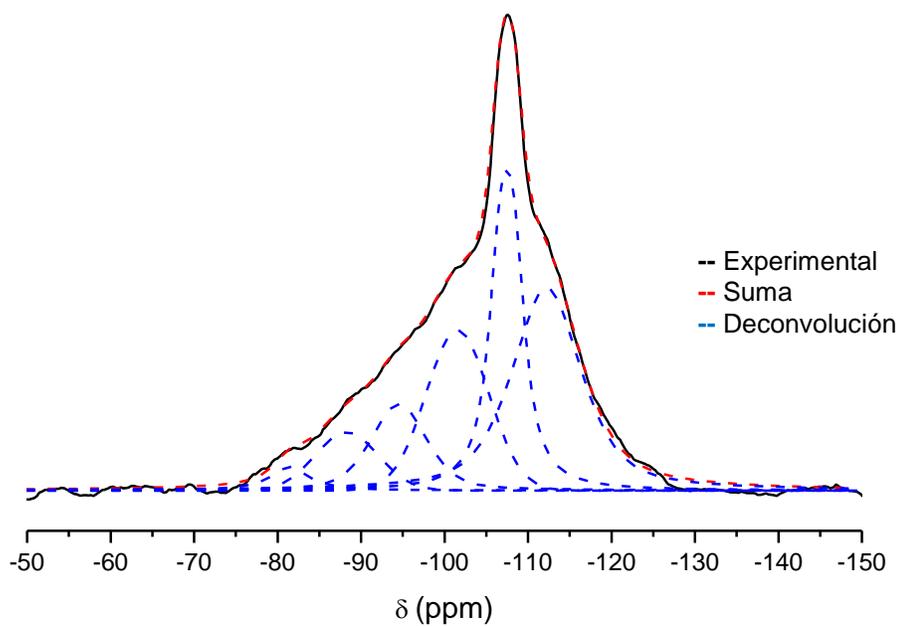
ZHENG, A., Liu, S. Bin & Deng, F. <sup>31</sup>P NMR Chemical Shifts of Phosphorus Probes as Reliable and Practical Acidity Scales for Solid and Liquid Catalysts. *Chem. Rev.* **117**, 12475–12531, (2017).

ZHENG, A., Huang, S.-J., Liu, S.-B. & Deng, F. Acid properties of solid acid catalysts characterized by solid-state <sup>31</sup>P NMR of adsorbed phosphorous probe molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 14889, (2011).

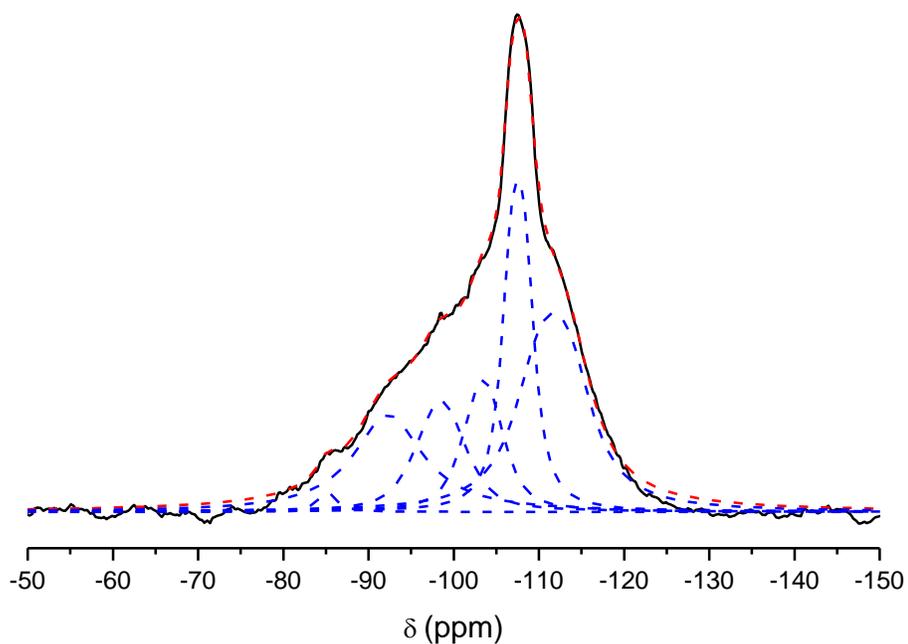
ZHENG, A., Liu, S. & Deng, F. Acidity characterization of heterogeneous catalysts by solid-state NMR spectroscopy using probe molecules. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **55–56**, 12–27, (2013).

## ANEXOS

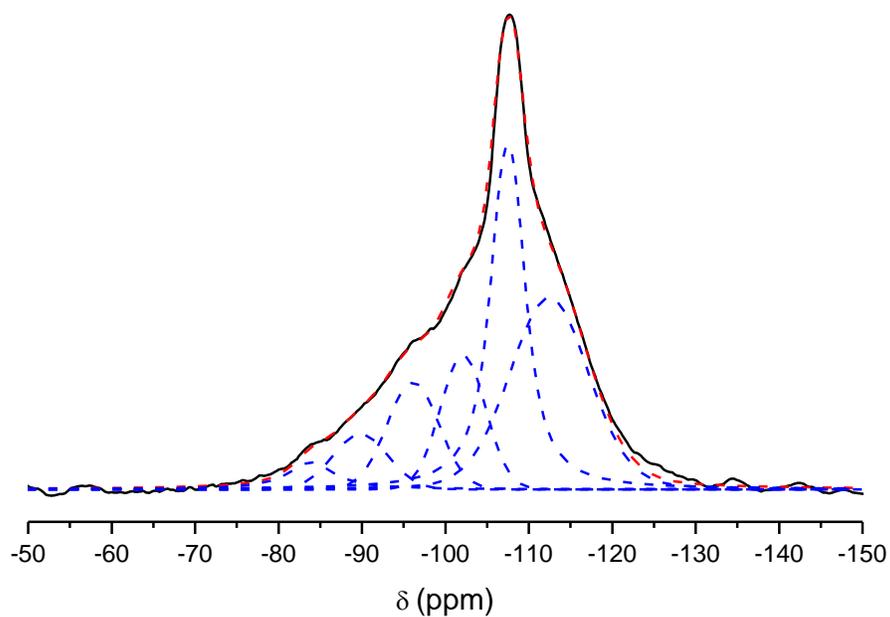
**Anexo A.** Deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 70 ciclos.



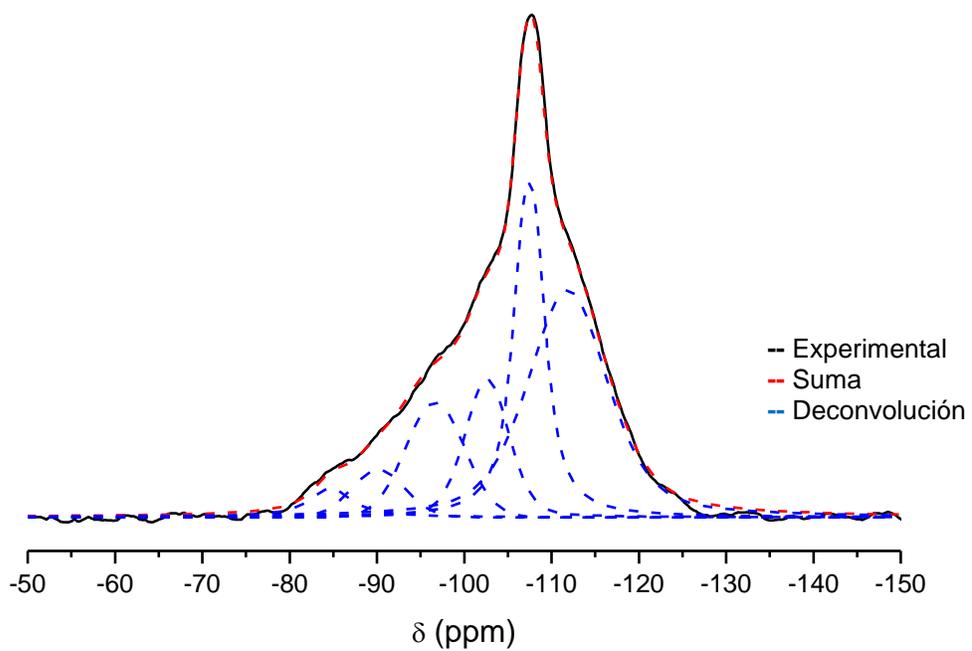
**Anexo B.** Deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 90 ciclos.



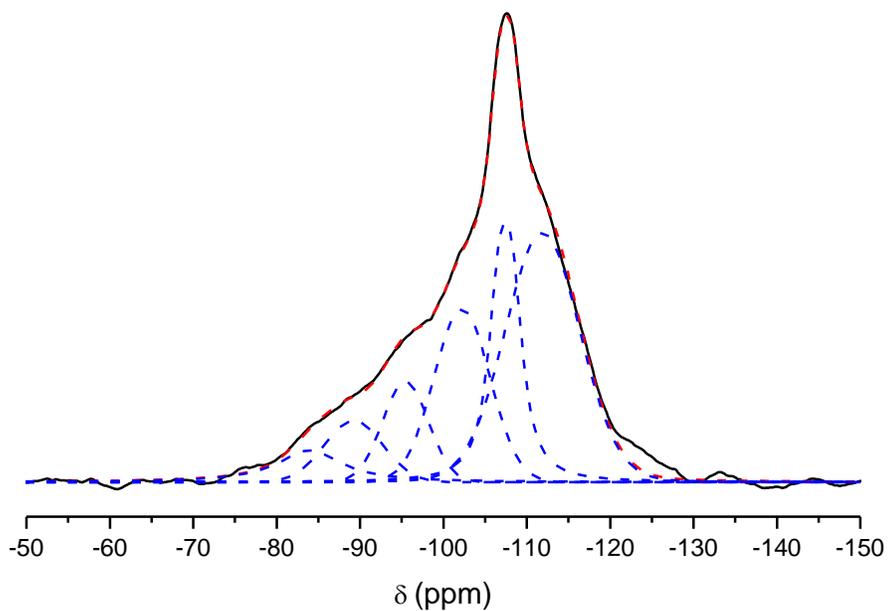
**Anexo C.** Deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 110 ciclos.



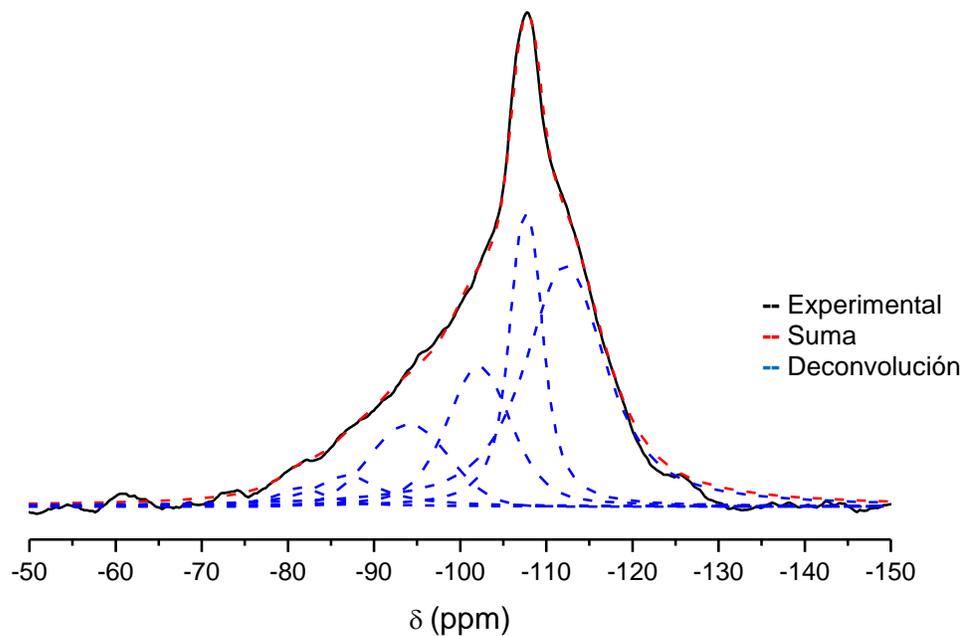
**Anexo D.** Deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 132 ciclos.



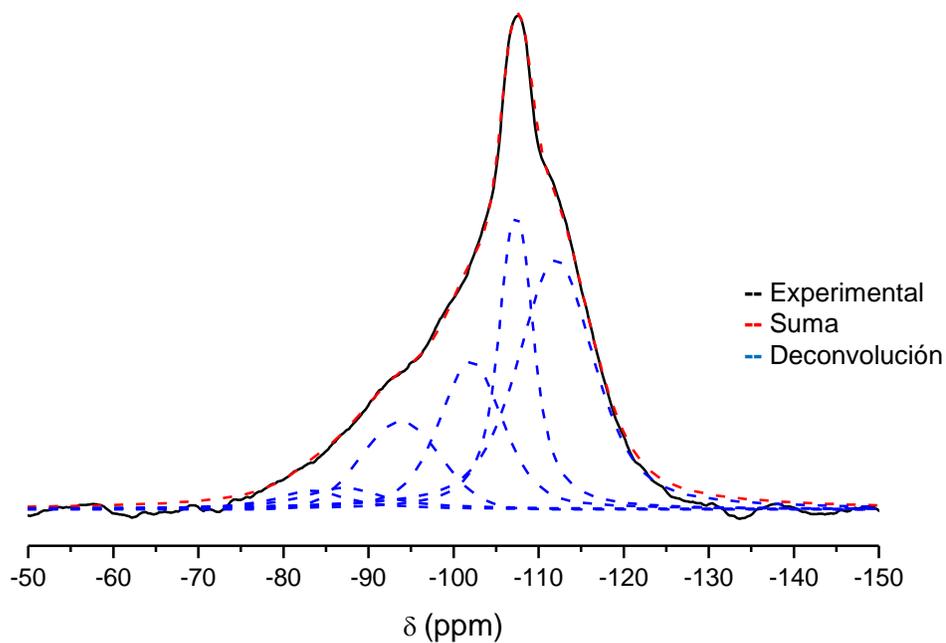
**Anexo E.** Deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 161 ciclos.



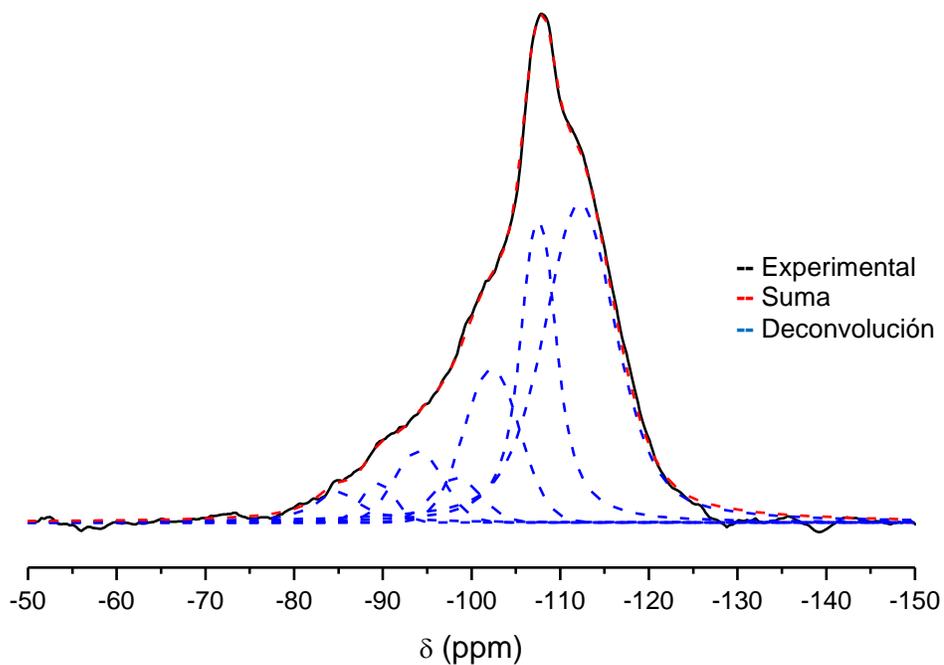
**Anexo F.** Deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 185 ciclos.



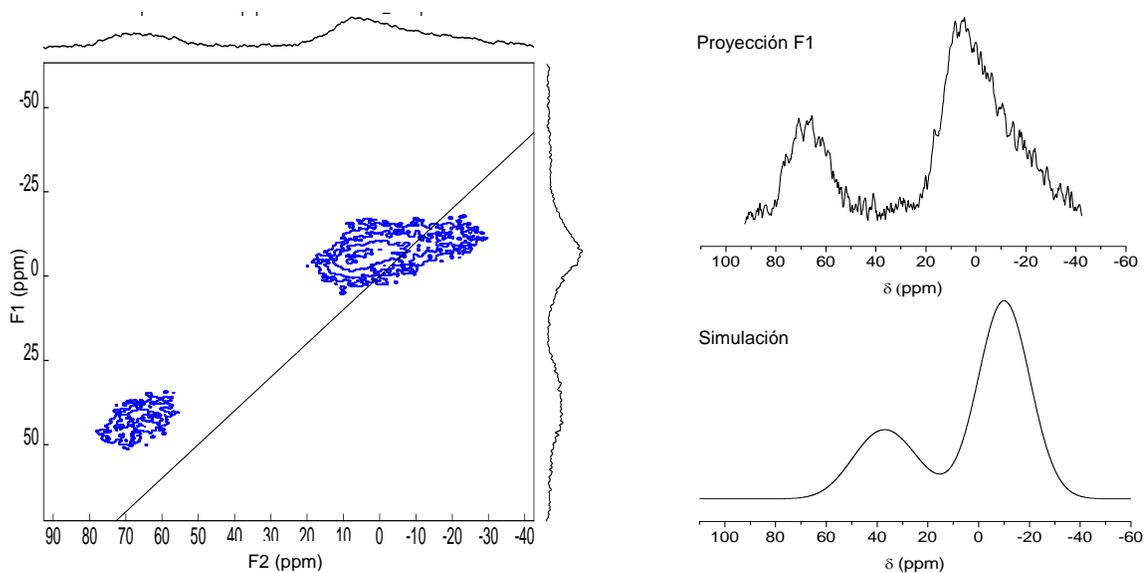
**Anexo G.** Deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 212 ciclos.



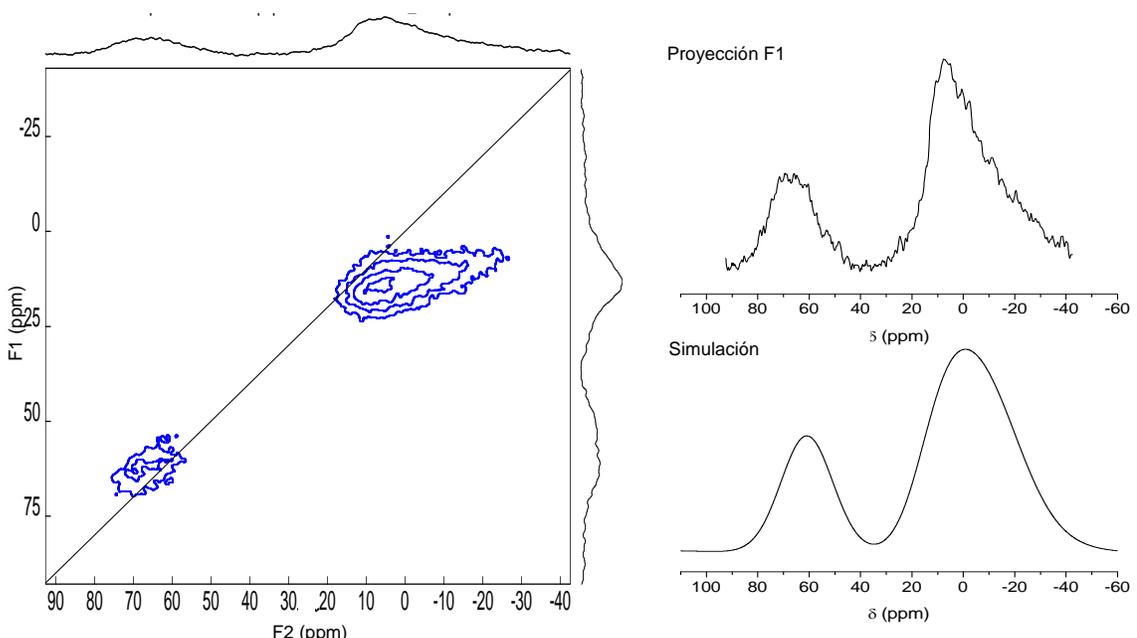
**Anexo H.** Deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN con 6 picos Gaussianos para el catalizador de equilibrio (E-cat).



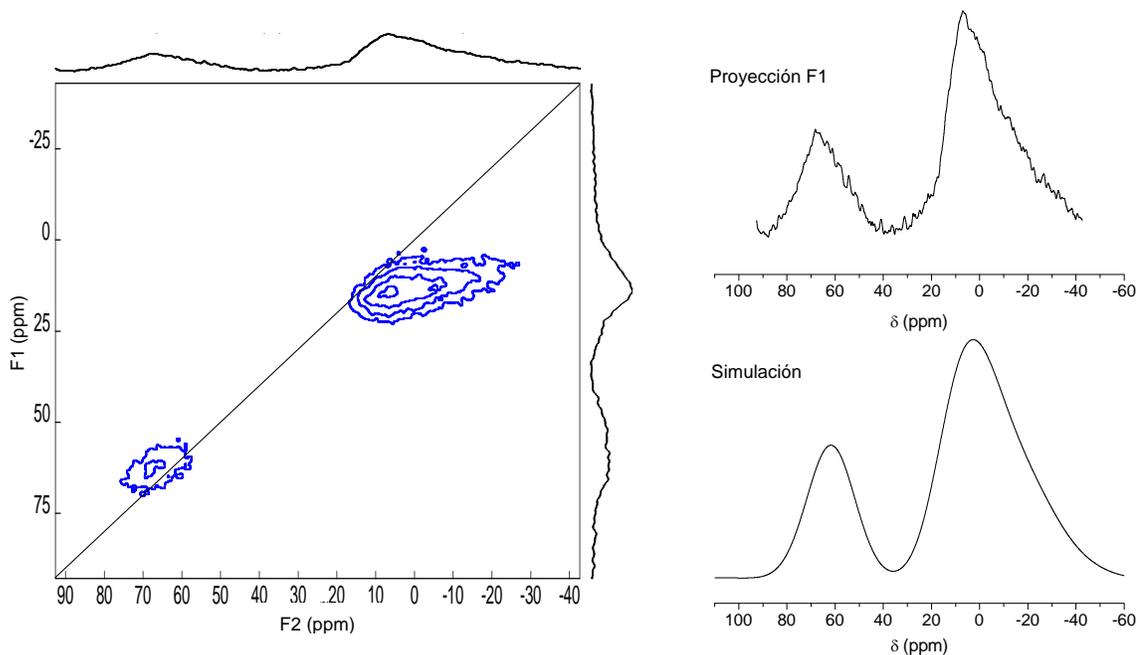
**Anexo I.** Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 70 ciclos (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der).



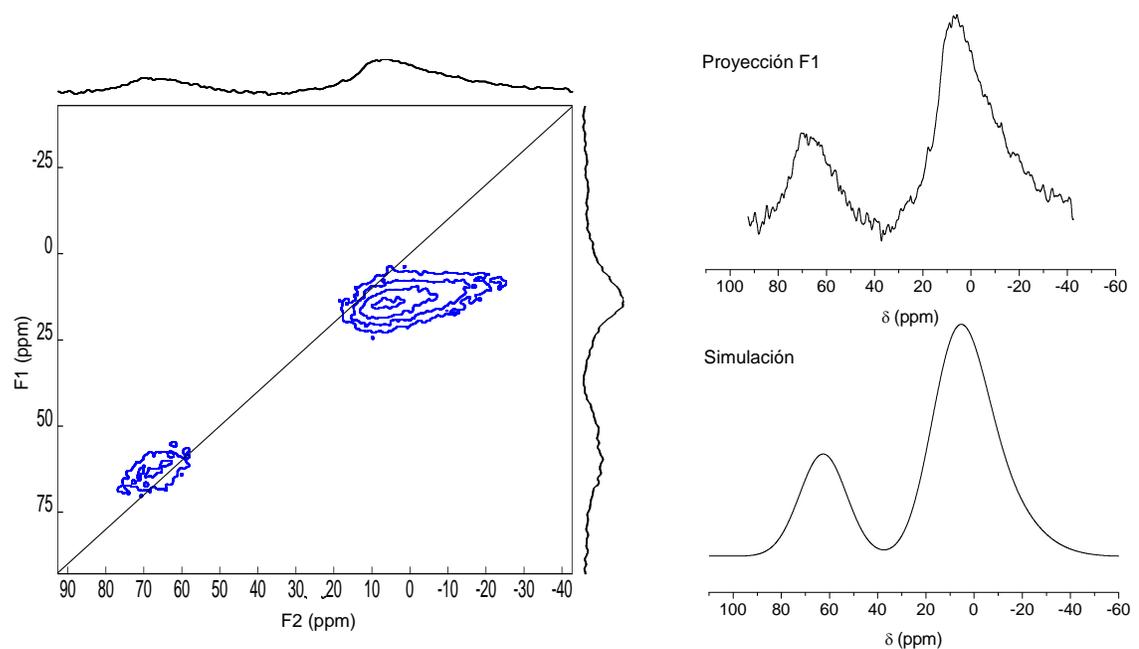
**Anexo J.** Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 110 ciclos (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der).



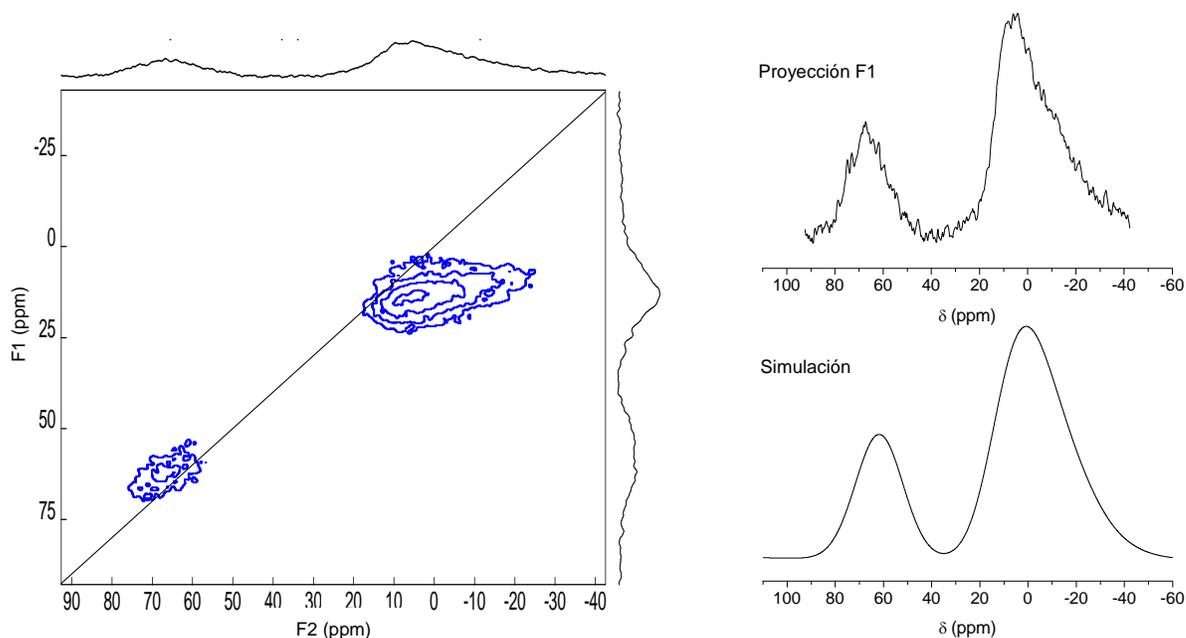
**Anexo K.** Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 127 ciclos (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der).



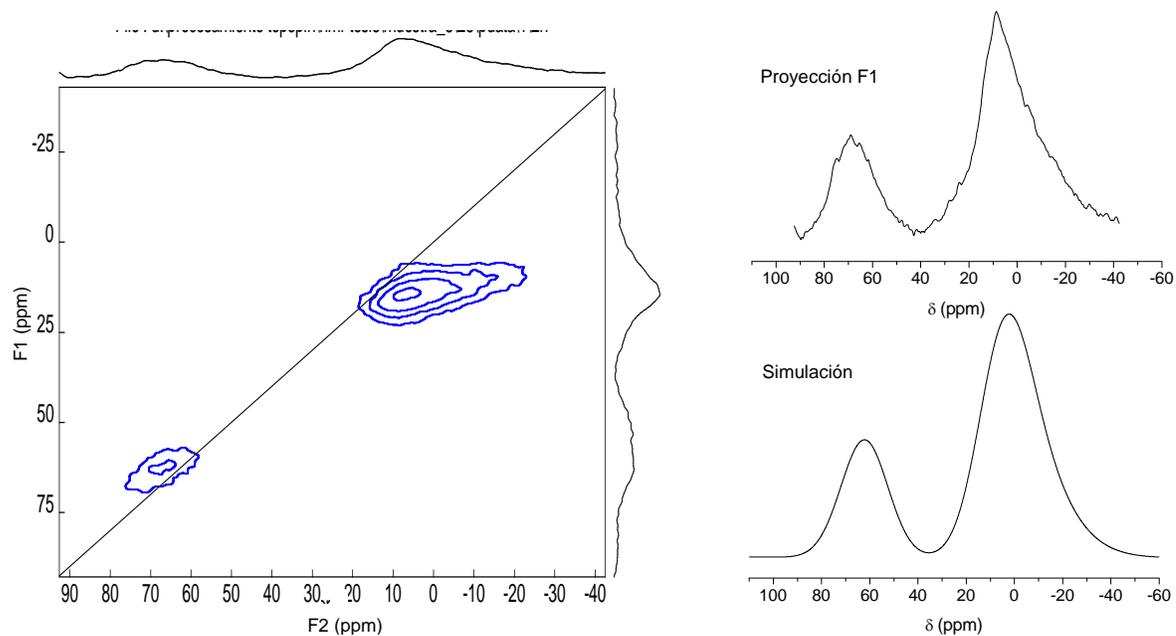
**Anexo L.** Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 132 ciclos (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der).



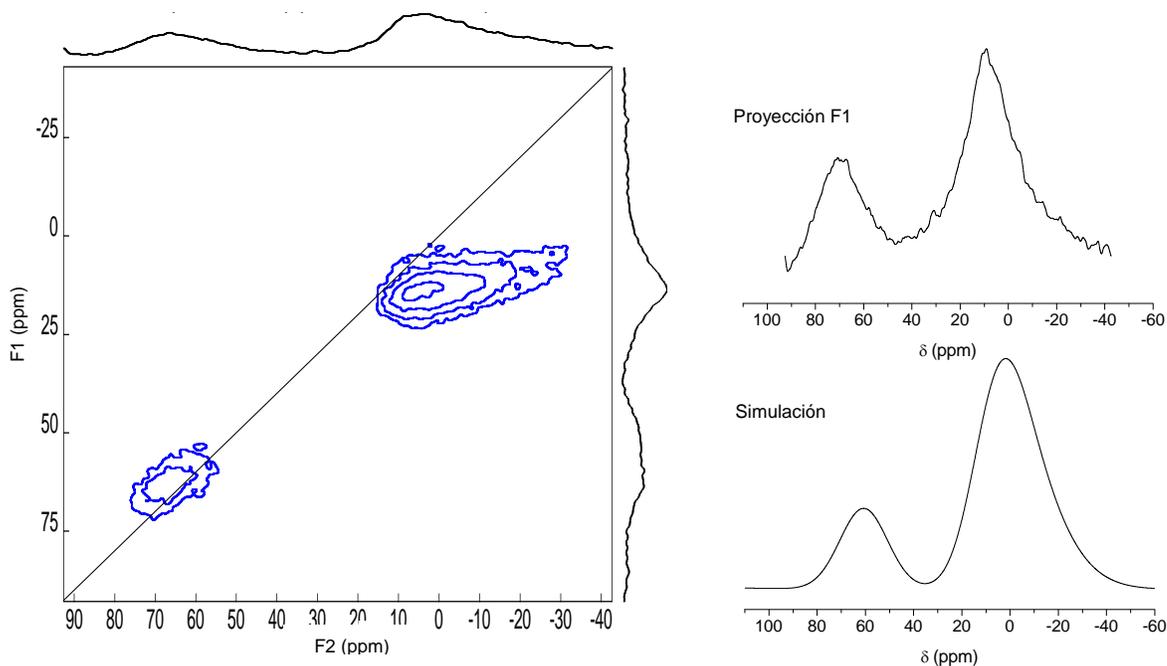
**Anexo M.** Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 161 ciclos (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der).



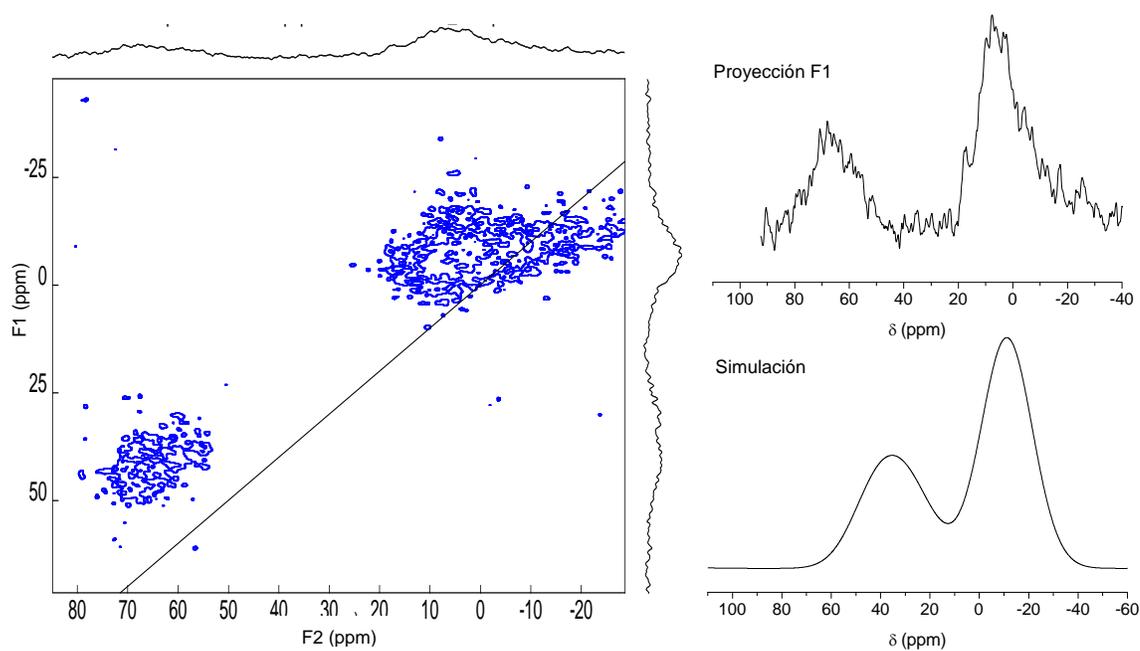
**Anexo N.** Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 185 ciclos (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der).



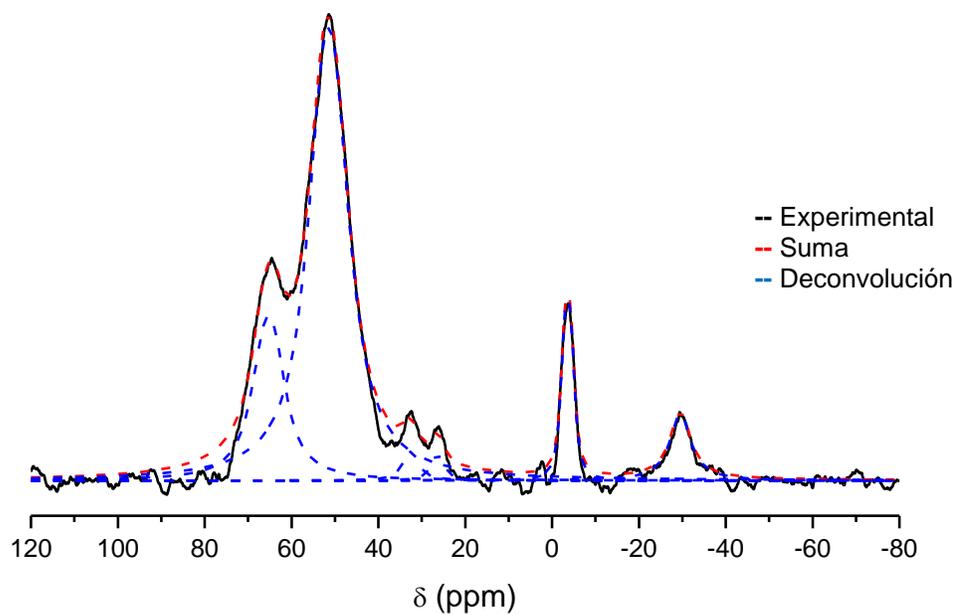
**Anexo O.** Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MQMAS RMN para el catalizador desactivado a 212 ciclos (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der).



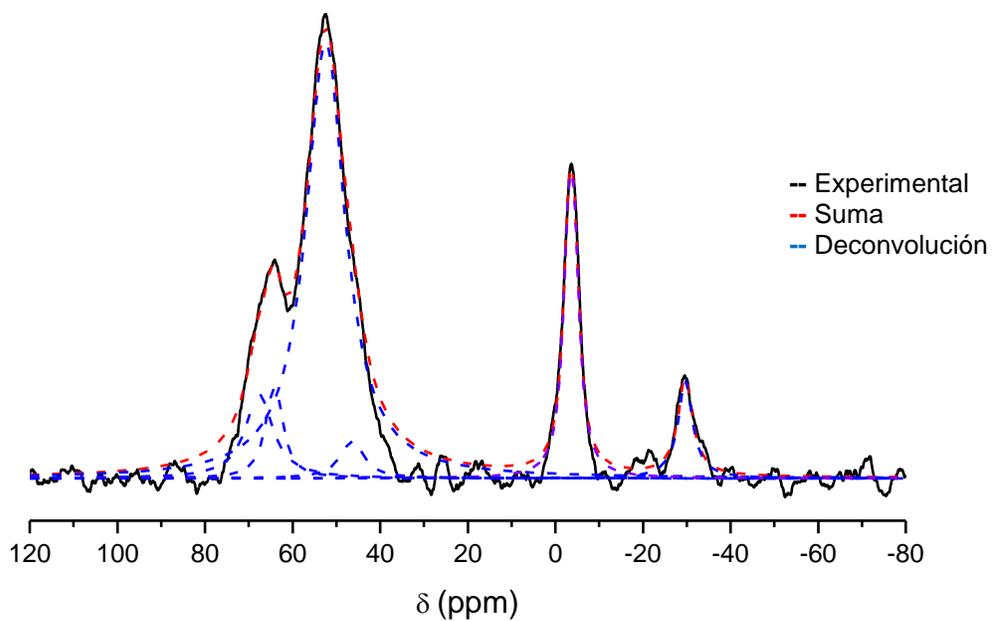
**Anexo P.** Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MQMAS RMN para el catalizador de equilibrio (E-cat) (izq), proyección de la proyección isotrópica y simulación SIMPSON (der).



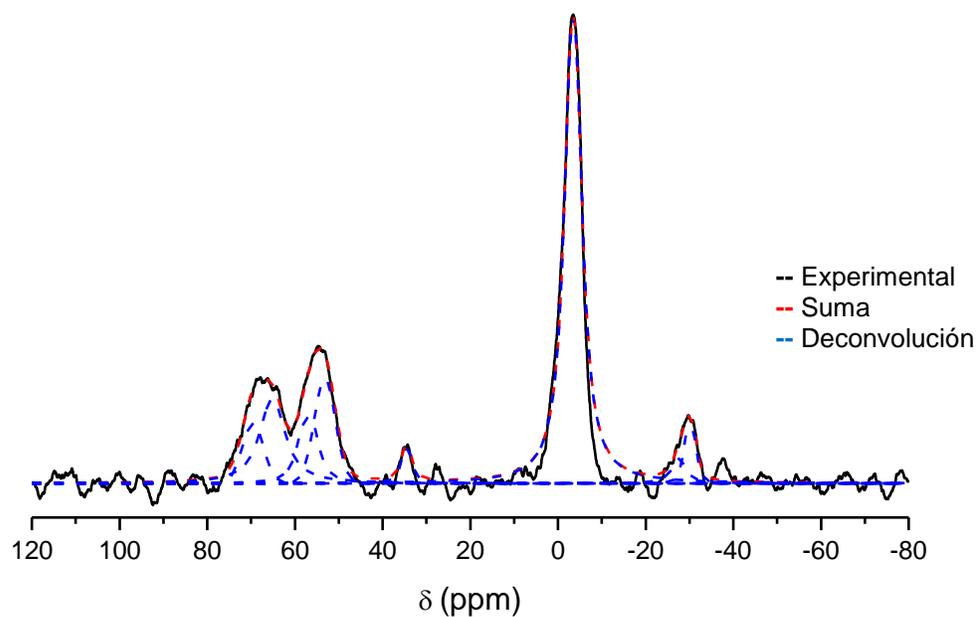
**Anexo Q.** Deconvolución del espectro de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 70 ciclos.



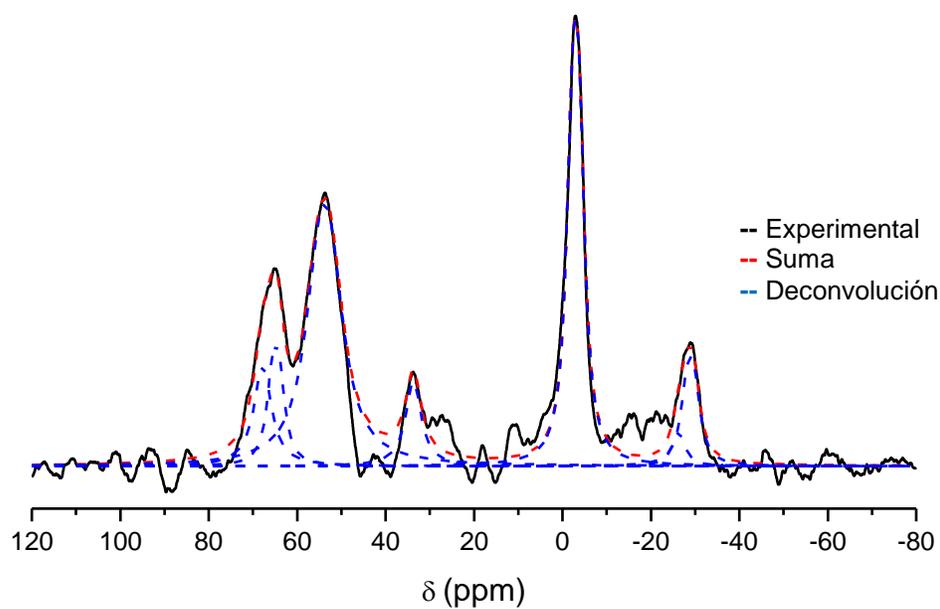
**Anexo R.** Deconvolución del espectro de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 90 ciclos.



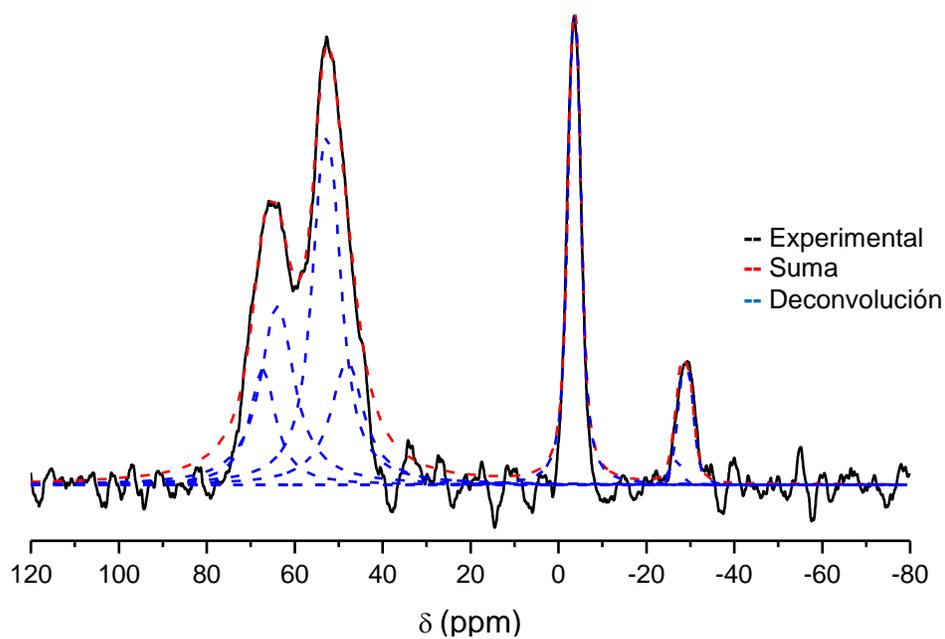
**Anexo S.** Deconvolución del espectro de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 110 ciclos.



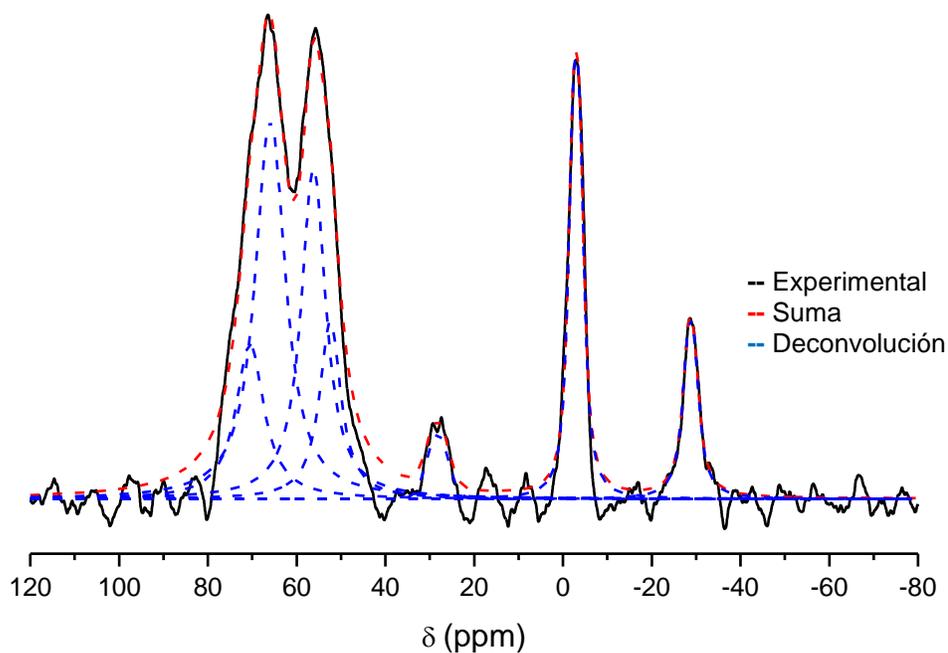
**Anexo T.** Deconvolución del espectro de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 127 ciclos.



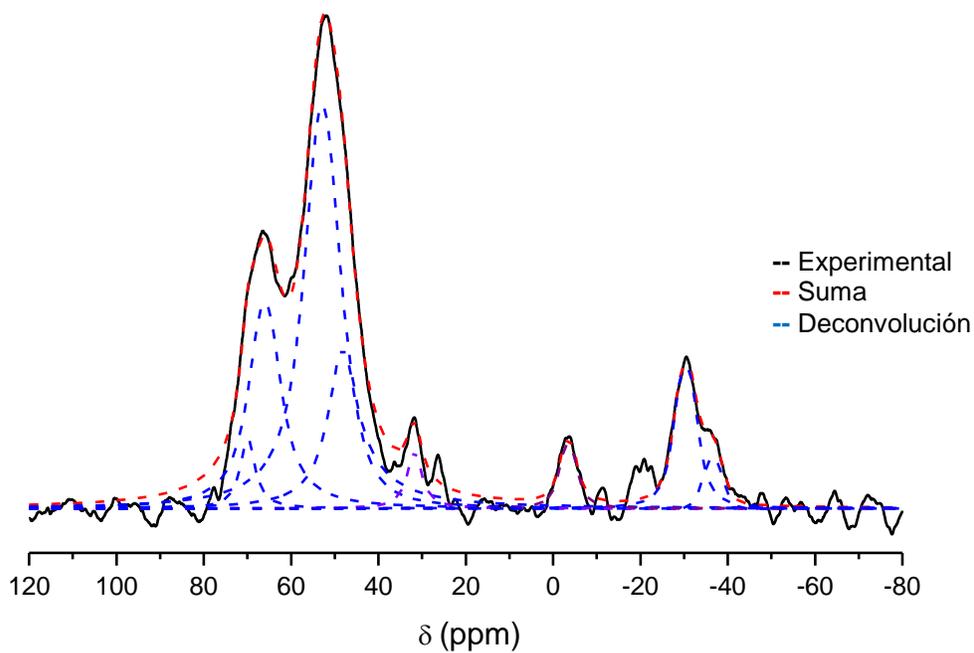
**Anexo U.** Deconvolución del espectro de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 132 ciclos.



**Anexo V.** Deconvolución del espectro de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 161 ciclos.



**Anexo W.** Deconvolución del espectro de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador desactivado a 212 ciclos.



**Anexo X.** Deconvolución del espectro de  $^{31}\text{P}$  MAS RMN con 10 picos Gaussianos para el catalizador de equilibrio (E-cat).

