

**DETERMINACIÓN MEDIANTE XPS DE LAS ESPECIES SUPERFICIALES DE  
NÍQUEL Y VANADIO EN CATALIZADORES DE FCC DESACTIVADOS  
MEDIANTE IMPREGNACIÓN CÍCLICA DE METALES (CMI) Y  
DESACTIVACIÓN CÍCLICA CON AIRE-PROPILENO (CPS)**

Álvaro Andrés Amaya Vesga

Universidad Industrial de Santander

Facultad de ciencias

Escuela de Química

Maestría en Química

Bucaramanga

2018

**DETERMINACIÓN MEDIANTE XPS DE LAS ESPECIES SUPERFICIALES DE  
NÍQUEL Y VANADIO EN CATALIZADORES DE FCC DESACTIVADOS  
MEDIANTE IMPREGNACIÓN CÍCLICA DE METALES (CMI) Y  
DESACTIVACIÓN CÍCLICA CON AIRE-PROPILENO (CPS)**

Álvaro Andrés Amaya Vesga

Trabajo de Investigación para optar por el título de:  
Magíster en Química

**Director**

Fernando Martínez Ortega  
Doctor en Química

**Codirectores**

Martha Eugenia Niño Gómez  
Doctora en Química

Carlos Andrés González Sánchez  
Doctor en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander  
Facultad de ciencias  
Escuela de Química  
Maestría en Química  
Bucaramanga

2018

## **AGRADECIMIENTOS**

Universidad Industrial de Santander / Escuela de Química

Instituto Colombiano del Petróleo – ICP y a la Empresa Colombiana de Petróleos -  
ECOPETROL

Convenio UIS-ICP No. 5219040

Centro de Investigaciones en Catálisis – CICAT

Laboratorio de Ciencia de Superficies – SurfLab

Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular – LEAM

Laboratorio de Análisis Químico de la Escuela de Química - Universidad Industrial  
de Santander

Laboratorio de Consultas Industriales de la Universidad Industrial de Santander

Agradecimientos al Doctor Carlos Andrés González Sánchez (ICP) y a los profesores Fernando Martínez Ortega y Martha Eugenia Niño Gómez, por el acompañamiento brindado durante el transcurso del proyecto.

Agradecimientos a los compañeros Liseth J. Duarte Correa y Jhonatan Rodríguez Pereira.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	21
1.    CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE .....	23
1.1.  MARCO TEÓRICO.....	23
PARTE 1: PROCESO DE CRAQUEO CATALÍTICO DE LECHO FLUIDIZADO....	23
1.1.1. Proceso de Craqueo Catalítico de Lecho Fluidizado y el catalizador de equilibrio.....	23
1.1.2. Contaminación del catalizador de FCC con níquel .....	23
1.1.3. Contaminación del catalizador de FCC con vanadio .....	24
1.1.4. Métodos de desactivación de catalizadores de FCC a escala piloto: Impregnación cíclica de Metales (CMI) y desactivación Cíclica con Aire Propileno (CPS) .....	25
PARTE 2: ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X.....	26
1.1.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X - XPS .....	26
1.1.6. Cuantificación en XPS .....	27
1.1.7. Tratamiento de señales XPS .....	28
1.1.7.1. Modelado del <i>Background</i> .....	28
1.1.7.2. Calibración de la escala de energía de enlace .....	28
1.1.7.3. Funciones modelantes .....	28
1.1.7.4. Restricciones y atributos para las funciones modelantes.....	29
1.1.7.5. Nomenclatura para citar atributos de una señal modelante .....	29
1.1.8. Límite de detección y relación señal / ruido .....	29
1.1.9. Señales satélites .....	30

1.1.10. Señales Auger .....	31
1.1.11. Acoplamiento Espín-Orbital .....	32
1.2. ESTADO DEL ARTE .....	33
1.2.1. Señal de Ni 2p en catalizadores de FCC y soportes similares.....	33
1.2.2. Señal de V 2p en catalizadores de FCC y soportes similares.....	35
1.2.3. Señal La 3d para la especie La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	36
1.2.3.1. Modelo propuesto por <i>Sunding</i> y colaboradores (Sunding et al. 2011).....	36
1.2.3.2. Modelo clásico .....	37
1.2.4. Estudio del coque superficial mediante XPS empleando la señal C 1s .....	38
2. CAPÍTULO 2: SÍNTESIS DE MUESTRAS DE REFERENCIA Y CARACTERIZACIÓN QUÍMICA PRELIMINAR DE LOS CATALIZADORES DE FCC ESTUDIADOS .....	40
2.1. METODOLOGÍA .....	40
2.1.1. Muestras de catalizadores de FCC empleados .....	40
2.1.1.1. Catalizadores de Equilibrio – Ecat .....	40
2.1.1.2. Muestras obtenidas por los procesos de desactivación CMI y CPS .....	41
2.1.2. Caracterización del contenido total de Ni y V.....	41
2.1.3. Síntesis de patrones de referencia para el estudio del Ni, Fe y La presente en los catalizadores de FCC .....	42
2.1.4. Caracterización por Espectroscopia UV-VIS con reflectancia difusa .....	44
2.1.5. Estudio de las especies de Ni y V mediante Espectroscopia Raman .....	44
2.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	45
2.2.1 Contenido global de Ni y V para las muestras de catalizadores de FCC estudiadas.....	45
2.2.2. Síntesis de muestras de referencia para el estudio de Ni .....	46

2.2.2.1. Síntesis de NiO y NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	46
2.2.2.2. Síntesis de la muestra Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5) .....	47
2.2.2.3. Síntesis de la muestra Ni/SiO <sub>2</sub> (5).....	48
2.2.3. Estudio por espectroscopia DRS/UV-VIS para las muestras de catalizadores .....	49
2.2.4. Estudio por espectroscopia Raman para las muestras de catalizadores de FCC estudiadas .....	51
2.3. CONCLUSIONES CAPÍTULO 2 .....	53
3. CAPÍTULO 3: DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA DE ANÁLISIS XPS PARA EL ESTUDIO DE CATALIZADORES DE FCC.....	55
3.1. METODOLOGÍA .....	55
3.1.1. Equipo XPS.....	55
3.1.2. Pretratamiento de las muestras para el análisis XPS .....	56
3.1.2.1. Eliminación de partículas contaminantes .....	56
3.1.2.2. Eliminación del material carbonoso remanente (coque) .....	56
3.1.3. Diseño del protocolo de toma de espectros XPS.....	57
3.1.3.1. Corrección del efecto de carga .....	57
3.1.3.2. Energía de paso del analizador .....	57
3.1.3.3. Macerado del catalizador .....	57
3.1.4. Procedimiento para la interpretación de los espectros XPS .....	58
3.1.4.1. Selección del background y modelamiento matemático para las señales de baja intensidad.....	58
3.1.4.2. Selección del background y modelamiento matemático para las señales de alta intensidad.....	58
3.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	60

PARTE 1: CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA ADQUISICIÓN DE LOS ESPECTROS OBTENIDOS POR XPS.....	60
3.2.1. Corrección de efecto de carga .....	60
3.2.2. Energía de paso del analizador .....	60
3.2.3. Efecto del proceso de maceración .....	62
PARTE 2: CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS OBTENIDOS POR XPS.....	63
3.2.4. Análisis preliminar de los elementos presentes en superficie .....	63
3.2.5. Región C 1s .....	64
3.2.6. Región Si 2p, Si 2s, Al 2p y Al 2s.....	66
3.2.6.1. Señales Si 2p y Si 2s .....	66
3.2.6.2. Señales Al 2p y Al 2s .....	69
3.2.7. Región Fe 2p .....	73
3.2.8. Región O 1s / V 2p:.....	75
3.2.9. Región Ni 2p / La 3d / Fe 2s .....	78
3.2.9.1. Señal La 3d (La <sup>3+</sup> ).....	78
3.2.9.2. Señal de Ni 2p .....	85
3.2.9.3. Estudio de la interferencia causada por la señal Fe 2s.....	90
3.2.9.4. Modelamiento del Background en la región Ni 2p / La 3d / Fe 2s.....	92
3.2.10. Reproducibilidad de resultados.....	93
3.2.11. Límites de detección (L.O.D) .....	95
3.3. CONCLUSIONES CAPÍTULO 3 .....	97
4. CAPÍTULO 4: ESTUDIO POR XPS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL DE LOS CATALIZADORES DE FCC TIPO ECAT Y DESACTIVADOS VÍA CMI Y CPS.....	99

4.1. METODOLOGÍA .....	99
4.1.1. Efecto del método de desactivación, sobre la composición química superficial de los catalizadores de FCC estudiados.....	99
4.1.2. Estudio del coque superficial formado en catalizadores de FCC desactivados mediante el método CMI .....	101
4.1.2.1. Estudio del coque superficial mediante XPS.....	101
4.1.2.2. Caracterización por espectroscopia Raman para el estudio de coque generado en muestras de catalizadores de FCC.....	102
4.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	103
4.2.1. Estudio de las posibles especies superficiales de níquel.....	103
4.2.2. Concentración superficial de níquel presente en las muestras de catalizadores de FCC estudiadas .....	104
4.2.3. Estudio de las posibles especies superficiales de vanadio .....	107
4.2.4. Concentración superficial de vanadio presente en las muestras de catalizadores de FCC estudiadas .....	108
4.2.5. Efecto de las condiciones de desactivación en la relación Si/(Si+Al) superficial.....	110
4.2.6. Relación entre el factor Si/(Si+Al) y la desactivación del catalizador .....	114
4.2.7. Estudio del coque superficial formado en catalizadores de FCC desactivados por el método CMI.....	121
4.2.7.1. Caracterización por XPS.....	121
4.2.7.2. Caracterización por Espectroscopia Raman .....	124
4.3. CONCLUSIONES CAPÍTULO 4 .....	126
5. RECOMENDACIONES .....	128
BIBLIOGRAFÍA.....	130
ANEXOS .....	138

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Parámetros de ajuste para el estudio de la señal V 2p correspondiente a vanadio 3+, 4+ y 5+ (Biesinger et al. 2010). .....	35
<b>Tabla 2.</b> Señales empleadas para la interpretación de la señal La 3d para una muestra de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	37
<b>Tabla 3.</b> Condiciones de desactivación empleadas de los catalizadores de FCC estudiados.....	42
<b>Tabla 4.</b> Patrones de referencia sintetizados para el estudio de los elementos Ni, La y Fe.....	43
<b>Tabla 5.</b> Efecto de la energía de paso en los valores de FWHM y área para la señal Ni 2p de la muestra de NiO. ....	61
<b>Tabla 6.</b> Efecto de la energía de paso en los valores de FWHM y área de la señal Ni 2p para la muestra Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	62
<b>Tabla 7.</b> Comparación del área corregida de las señales Si 2p* y Si 2s. ....	68
<b>Tabla 8.</b> Comparación del área corregida de las señales Al 2p y Al 2s*. ....	71
<b>Tabla 9.</b> Área corregida para las señales Si 2s, Si 2p plasmón y Ni 2p para las muestras SiO <sub>2</sub> y Ni/SiO <sub>2</sub> (5). ....	72
<b>Tabla 10.</b> Congruencia de áreas para el modelo de background Shirley de 3 regiones (3R-Shirley). ....	81
<b>Tabla 11.</b> Restricciones empleadas en el modelo de ajuste para la señal La 3d. .	82
<b>Tabla 12.</b> Relaciones experimentales de área y posición encontradas para diferentes muestras de catalizador de FCC gastado. ....	83

<b>Tabla 13.</b> Relación de áreas para las diferentes señales empleadas en el estudio de la señal Ni 2p. ....	87
<b>Tabla 14.</b> Reproducibilidad de las concentraciones reportadas en el procedimiento de análisis mediante XPS. ....	94
<b>Tabla 15.</b> Propiedades químicas de las muestras de catalizadores empleadas para el estudio del coque. ....	122

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Concentración global de Ni y V para los diferentes catalizadores de FCC estudiados.....	45
<b>Figura 2.</b> Espectro DRS/UV-VIS de la muestra NiO formada a partir de la descomposición térmica de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O a 1.000 °C durante 12 h. ....	46
<b>Figura 3.</b> a) Espectro DRS/UV-VIS de la muestra Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5) y b) espectro Raman para las muestras NiO y Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5).....	47
<b>Figura 4.</b> a) Espectro DRS/UV-VIS para las muestras SiO <sub>2</sub> , NiO y NiSiO <sub>3</sub> . b) Espectro infrarrojo para las muestras Ni/SiO <sub>2</sub> y SiO <sub>2</sub> .....	48
<b>Figura 5.</b> Espectro DRS/UV-VIS para diferentes catalizadores estudiados. [m] indica que la muestra ha sido macerada.....	49
<b>Figura 6.</b> Espectro Raman para las muestras: a) CPS100-50-780 [m], b) UDH9-65-705 [m], c) Ecat-1 [m] y d) La/SiO <sub>2</sub> (5). “N” indica señal no identificada; [m] indica que la muestra ha sido macerada.....	51
<b>Figura 7.</b> Espectro XPS para la muestra UDH-1 a) sin macerar y b) macerada. ..	63
<b>Figura 8.</b> Espectro XPS general para la muestra Ecat-1.....	64
<b>Figura 9.</b> Espectro XPS de alta resolución para la señal C 1s de la muestra Ecat-1.....	65
<b>Figura 10.</b> Región Al 2p / Si 2p / Al 2s / Si 2s para las muestras a) UDH-1, b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y c) SiO <sub>2</sub> .....	67

<b>Figura 11.</b> Interferencia casada por las señales Ni 3p y Ni 3s (ejemplificadas usando la especie Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) a las señales Al 2p y Al 2s respectivamente (ejemplificadas mediante la muestra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	70
<b>Figura 12.</b> Espectros de alta resolución de la señal Fe 2p para las muestras a) Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7) y b) CMI100-50-780.....	74
<b>Figura 13.</b> Área corregida para las señales Fe 2p <sub>1/2</sub> (azul) y Fe 2p <sub>3/2</sub> (naranja) en función de la señal Fe 3p.....	74
<b>Figura 14.</b> Diferentes modelos de background para la región O 1s / V 2p.....	76
<b>Figura 15.</b> a) Background 1R-Shirley y b) Background 2R-Shirley aplicado a la región O 1s/V 2p de la muestra CMI100-50-780.....	77
<b>Figura 16.</b> Posibles modelos para la determinación del background en la región Ni 2p / La 3d / Fe 2s para las muestras a) Ecat-1 y b) La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	80
<b>Figura 17.</b> Ajuste de señales para la señal La 3d para la muestra de La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5), usando las restricciones 1-6 expresadas en la Tabla 11. ....	84
<b>Figura 18.</b> Ajuste de las señales Ni 2p para las muestras: a) Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5) y b) Ni/SiO <sub>2</sub> (5).....	86
<b>Figura 19.</b> Modelo de ajuste de señales para la señal Ni 2p de la muestra a) NiO y b) NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	89
<b>Figura 20.</b> Señal Fe 2s para las muestras a) lámina metálica y b) Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7). Contrastación con la señal Ni 2p y La 3d.....	91
<b>Figura 21.</b> Modelo de ajuste de señales Ni 2p y La 2d aplicado a la muestra CMI100-50-780.....	93
<b>Figura 22.</b> Límites de detección calculados para los elementos a) vanadio y b) níquel, presentes en diversas muestras de catalizadores de FCC estudiadas.....	96

<b>Figura 23.</b> Concentración de Ni en superficie para las diferentes muestras de catalizadores de FCC estudiadas. Ver valores exactos en los Anexos 2 y 6 .....	105
<b>Figura 24.</b> Contenido de vanadio para las diferentes muestras de catalizador FCC estudiadas. Ver valores exactos en los Anexos 2 y 6 .....	108
<b>Figura 25.</b> Relación $Si/(Si+Al)$ para las diferentes muestras de catalizadores estudiadas.....	110
<b>Figura 26.</b> a) Relación entre la relación $Si/(Si+Al)$ y el contenido de vanadio en superficie. b) Relación entre el área total perdida y el contenido de vanadio en superficie.....	112
<b>Figura 27.</b> Concentración superficial de silicio (azul) y aluminio (naranja) en función de la relación $Si/(Si+Al)$ .....	115
<b>Figura 28.</b> Relación $Si/(Si+Al)$ (barra azul) y pérdida de área superficial total (línea naranja) para diferentes muestras de catalizadores de FCC estudiadas. Ver valores exactos en el Anexo 7. ....	116
<b>Figura 29.</b> Correlación entre la relación $Si/(Si+Al)$ con el área superficial (a) total, (b) microporosa (zeolita) y (c) mesoporosa (matriz). Ver valores exactos en en Anexo 7.....	117
<b>Figura 30.</b> Modelo propuesto de la desaluminación superficial del catalizador...	120
<b>Figura 31.</b> Espectro XPS de la señal C 1s para las muestras a) CMI60-20-780, b) CMI100-50-780, c) CMI13-45 y d) CMI180-50-780 sin calcinar.....	123
<b>Figura 32.</b> Espectros Raman obtenidos para las muestras a) CMI60-20-780, b) CMI100-50-780, c) CMI13-45 y d) CMI60-65-780.....	125

## LISTA DE ANEXOS

<b>Anexo A.</b> Modelo de operación del equipo de XPS empleado en el presente trabajo.....	138
<b>Anexo B.</b> Concentración global de los elementos Ni y V presentes en los catalizadores de FCC estudiados. ....	140
<b>Anexo C.</b> Partículas metálicas presentes en muestras de catalizador FCC de equilibrio y desactivado en planta piloto .....	141
<b>Anexo D.</b> Factores de sensibilidad relativos empleados en el presente trabajo..	142
<b>Anexo E.</b> Gráficas de correlación de áreas para el conjunto de señales Si 2p* experimental y calculada, y las señales Al 2s* experimental y calculada. ....	143
<b>Anexo F.</b> Composición química superficial para cada una de las muestras de catalizadores de FCC estudiadas. ....	144
<b>Anexo G.</b> Propiedades texturales y la relación Si/(Si+Al) para las muestras de catalizadores de FCC estudiadas. ....	146
<b>Anexo H.</b> Cálculo modelo para predecir el efecto de la desaluminación total de la zeolita, en la relación Si/(Si+Al) en superficie. ....	147

## SIGLAS Y ABREVIATURAS

<b>Siglas en inglés</b>	<b>Significado en inglés</b>	<b>Significado en español</b>
<b>AEO</b>		Acoplamiento Espín-Orbital
<b>CMI</b>	Cyclic Metal Impregnation	Impregnación cíclica de metales
<b>CPS</b>	Cyclic Propylene Steaming	Desactivación cíclica con aire-propileno
<b>DRS</b>	Diffuse Reflectance Spectroscopy	Espectroscopia de Reflectancia Difusa
<b>Ecat</b>	Equilibrium catalyst	Catalizador FCC de equilibrio
<b>E.Pass</b>	Pass Energy	Energía de paso
<b>FCC</b>	Fluid Catalytic Cracking	Proceso de craqueo catalítico de lecho fluidizado
<b>ICP/AES</b>	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy	Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente
<b>IMFP</b>	Inelastic Mean Free Path	Camino libre medio inelástico
<b>[m]</b>		Muestra Macerada
<b>RE</b>	Rare Earth	Metales de tierras raras
<b>SEM-EDS</b>	Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray	Microscopía electrónica de barrido acoplado con

	Spectroscopy		espectroscopia de energía dispersiva
<b>TPR</b>	Temperature Programmed Reduction		Reducción a temperatura programada
<b>USY</b>	Ultra Stable Zeolite Y		Zeolita Y ultra estable
<b>XPS</b>	X Ray Photoelectron Spectroscopy		Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

## RESUMEN

**Título:** DETERMINACIÓN MEDIANTE XPS DE LAS ESPECIES SUPERFICIALES DE NÍQUEL Y VANADIO EN CATALIZADORES DE FCC DESACTIVADOS MEDIANTE IMPREGNACIÓN CÍCLICA DE METALES (CMI) Y DESACTIVACIÓN CÍCLICA CON AIRE-PROPILENO (CPS).

**Autor:** AMAYA VESGA, Álvaro Andrés\*\*

**Palabras clave:** Proceso de craqueo catalítico de lecho fluidizado, Catalizador de FCC, Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.

**Descripción:** En el presente trabajo se llevó a cabo la implementación de una metodología de análisis para el uso de la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), en el estudio de la composición química superficial de catalizadores de FCC empleados por la empresa Ecopetrol. Para este propósito, se estudió el efecto de diversas variables experimentales de análisis como: energía de paso del analizador y macerado de la muestra, con el fin de optimizar la calidad de los resultados obtenidos. Así mismo, se estudiaron las condiciones más apropiadas para la interpretación de los espectros XPS obtenidos, en donde se determinó para cada una de los elementos de interés (Si, Al, O, Ni, V, La, C, Fe), la señal más adecuada para su estudio, junto con la forma del modelamiento del background, los parámetros de ajuste y las restricciones que operan en las señales modelantes. Finalmente, la metodología de análisis XPS elaborada se empleó para estudiar la composición química superficial de una serie de muestras de catalizadores de FCC de interés obtenidas tanto a escala real como por métodos de desactivación a escala piloto, haciendo énfasis en el estudio de los elementos Ni y V. De igual manera, se estudiaron los elementos Si y Al, haciendo uso de la relación  $Si/(Si+Al)$ , con el fin de describir el efecto del método de desactivación sobre esta propiedad.

\*Tesis de Maestría

\*\*Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química. Director: Fernando Martínez Ortega. Codirectores: Martha Eugenia Niño Gómez y Carlos Andrés González Sánchez.

## ABSTRACT

**Title:** DETERMINATION BY XPS OF THE OF SURFACE SPECIES OF NICKEL AND VANADIUM PRESENT IN FCC CATALYSTS OBTAINED BY CYCLIC METAL IMPREGNATION (CMI) AND CYCLIC PROPYLENE STEAMING (CPS).

**Author:** AMAYA VESGA, Álvaro Andrés \*\*

**Key words:** Fluid Catalytic Cracking Process, FCC Catalyst, X-Ray Photoelectron Spectroscopy

**Description:** The purpose of this research was to develop a methodology to study the surface chemical composition of FCC catalysts by using X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The FCC catalysts studied were supplied by the Colombian Petroleum Company (Ecopetrol). Several analysis conditions such as: analyzer pass energy and some sample pretreatments were evaluated and optimized to achieve the best possible results. Likewise, in data treatment, the fitting parameters corresponding to each signal selected to study a determinate element, such as: background modeling method and fitting constraints, were studied and tested with the aim to achieve the best study method for each element. Interferences between the signals of interest were also studied and corrected employing fitting procedures and mathematic models. Finally, the produced methodology was used to study the surface chemical composition of a set of samples of FCC catalysts, emphasizing in Ni and V elements; these samples were obtained by two pilot scale deactivation methods (Cyclic Metal Impregnation and Cyclic Propylene Steaming) and from FCC unit in refinery (Ecat Samples). Additionally, Si and Al elements were also studied by using the  $Si/(Si+Al)$  ratio, and this property was correlated with the deactivation degree of the catalyst, to understand the phenomena occurring on the surface of the FCC catalyst during its deactivation.

\*Master's thesis

\*\*Basic Sciences Faculty. School of Chemistry. Director: Fernando Martínez Ortega. Co-directors: Martha Eugenia Niño Gómez and Carlos Andrés González Sánchez.

## INTRODUCCIÓN

El proceso de Craqueo Catalítico de Lecho Fluidizado (FCC) es un proceso en el cual se lleva a cabo la conversión de moléculas hidrocarbonadas grandes a moléculas más pequeñas, tales como aquellas que componen la gasolina. El rompimiento de los enlaces para formar moléculas más pequeñas se lleva a cabo mediante alta temperatura y la acción de un catalizador. Durante el proceso de FCC, el catalizador es continuamente sometido a un ambiente altamente oxidante (fase de regeneración) y reductor (fase de craqueo). Estas condiciones severas de reacción conllevan al deterioro de la actividad catalítica. Adicionalmente, tras cada ciclo de craqueo, metales como Ni y V (los cuales están presentes en el crudo) se depositan sobre el catalizador, generando efectos adversos en las reacciones que este cataliza y contribuyendo a la destrucción estructural del catalizador. Para evitar que las propiedades del catalizador se deterioran hasta niveles desfavorables, parte del inventario del catalizador es remplazado por catalizador fresco, de modo que las propiedades fisicoquímicas y su actividad catalítica permanezcan estabilizadas o equilibradas; en este estado, el catalizador se conoce como catalizador de equilibrio.

Conocer cómo serían las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica de un catalizador, cuando este alcanza el estado de “catalizador de equilibrio”, es un aspecto muy importante para industria petroquímica. Diversos métodos a escala piloto buscan simular las condiciones severas de reacción del proceso de craqueo a escala real de una refinería, pero en tiempos más cortos. Estos métodos se conocen como métodos de desactivación, y dos de los más importantes son: impregnación cíclica de metales - CMI (*Cyclic Metal Impregnation*) y desactivación cíclica con aire y propileno - CPS (*Cyclic Propylene Steaming*). Durante la implementación de un método de desactivación, se deben encontrar las condiciones adecuadas de diversas variables de operación, de modo que se genere el efecto deseado en el catalizador. Propiedades fisicoquímicas y

texturales, tales como la actividad catalítica, el área superficial, contenido de Ni y V y distribución espacial de estos metales, son algunos de los indicadores que permiten conocer, en qué grado de exactitud el método de desactivación logra simular las propiedades fisicoquímicas del catalizador de equilibrio.

En catálisis heterogénea, es bien conocido que la superficie juega un rol muy importante en el fenómeno catalítico, sin embargo, con respecto a la desactivación a escala piloto del catalizador de FCC, son pocas las investigaciones realizadas acerca de comprender el efecto que tienen los métodos de desactivación CMI y CPS, sobre el contenido y las especies superficiales de Ni y V, empleando técnicas con alto carácter superficial tales como la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), la cual es una poderosa herramienta que permite estudiar la composición química de la superficie de materiales, y conocer los estados de oxidación y especies formadas por dichos elementos.

Aunque la técnica XPS podría brindar información relevante para estudiar la superficie del catalizador de FCC, su uso se ve seriamente limitado por diversos factores, tales como la baja concentración de los metales Ni y V, y el solapamiento de señales. En este trabajo se llevó a cabo la implementación de una metodología analítica por XPS, con el fin de poder analizar la composición química de catalizadores de FCC gastados (tipo Ecat y a escala piloto), haciendo énfasis en los elementos Ni, V (y sus posibles especies presentes), Si y Al. Para la elaboración de la metodología de análisis, se tuvieron en cuenta diversos parámetros para la adquisición, la forma de interpretación y ajuste de cada una de las señales estudiadas, teniendo en cuenta el método de modelamiento del background, las restricciones de posición, el ancho total a la altura media del pico (FWHM) y su área. Ya establecida la metodología de análisis, se estudió para cada una de las muestras suministradas, el contenido y las especies presentes de Ni y V en superficie. La información XPS obtenida se empleó para analizar el efecto de los métodos de desactivación (CMI y CPS) usados para lograr simular el grado de desactivación del catalizador Ecat de planta.

# 1. CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

## 1.1. MARCO TEÓRICO

### PARTE 1: PROCESO DE CRAQUEO CATALÍTICO DE LECHO FLUIDIZADO

#### 1.1.1. Proceso de Craqueo Catalítico de Lecho Fluidizado y el catalizador de equilibrio

El proceso de craqueo catalítico de lecho fluidizado (FCC) emplea un catalizador y alta temperatura para la conversión de hidrocarburos de cadenas largas, en productos de cadenas más cortas y comercialmente más valiosos tales como la gasolina. El catalizador empleado en el proceso de FCC se compone de una mezcla compleja de alúmina (matriz activa), arcilla (matriz inactiva), zeolita Y ultra estable – USY (fase catalítica) y  $\text{SiO}_2$  (aglutinante). El craqueo de las moléculas es acelerado principalmente por los sitios ácidos de la zeolita (Cheng, E Thomas Habib, et al. 2008). Durante el proceso de FCC, el catalizador es continuamente sometido a condiciones severas de reacción y de regeneración, de modo que sus propiedades catalíticas se ven afectadas tras el paso de cada ciclo de craqueo. Para evitar que la actividad catalítica descienda a niveles desfavorables, parte del inventario del catalizador es sustituido diariamente por catalizador fresco, permitiendo así que sus propiedades permanezcan en equilibrio; en este estado el catalizador se conoce como catalizador de Equilibrio o Ecat (Vogt & Weckhuysen 2015; Meirer et al. 2015).

#### 1.1.2. Contaminación del catalizador de FCC con níquel

En el petróleo, el níquel se encuentra presente principalmente ligado al anillo tetrapirrólico de porfirinas, las cuales suelen ser de gran tamaño debido a la

presencia de sustituyentes de cadena larga (Vincz et al. 2015). Durante el proceso de FCC, el níquel se va depositando continuamente en la superficie del catalizador, y una vez allí presenta baja movilidad (Vincz et al. 2015; Wu et al. 2015; Wallenstein et al. 2013). El ambiente reductor de la fase de craqueo induce la formación de níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ), el cual cataliza procesos de deshidrogenación, provocando menor selectividad hacia el producto deseado, mayor formación de coque y una alta producción de hidrógeno gaseoso (Bryden et al. 2015). La alúmina y el dióxido de silicio presentes en el catalizador logran en gran medida apaciguar el efecto negativo del níquel, reaccionando con el óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) generado en la fase de regeneración (temperaturas superiores a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ), para formar compuestos del tipo  $\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$  (soluciones de níquel) y  $\text{NiSiO}_3$ , los cuales dificultan la formación de níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ) (Cadet et al. 1991; Cheng, E Thomas Habib, et al. 2008; Petti et al. 1998; Busca et al. 2014).

### **1.1.3. Contaminación del catalizador de FCC con vanadio**

El vanadio actúa como catalizador en reacciones de deshidrogenación cuando está presente en estados de oxidación altos (4+ y 5+), mientras que a estados de oxidación bajos (3+ o menores) presenta poco o nula actividad deshidrogenante (Xu et al. 2002; E. Tangstad et al. 2006). El efecto más crítico del vanadio es su participación indirecta en la destrucción de la red cristalina del material zeolítico, contribuyendo así a la pérdida en la selectividad hacia la gasolina. En las condiciones oxidantes de la unidad de regeneración se favorece la formación de óxidos de vanadio (5+) ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2^+$ ) los cuales reaccionan con vapor de agua formando especies ácidas de vanadio ( $\text{H}_3\text{VO}_4$ ) y ácido metavanádico ( $\text{HVO}_3$ ), los cuales se difunden hacia la zeolita e intercambian un  $\text{H}^+$  por un  $\text{Na}^+$  para formar sales sódicas, las cuales se hidrolizan con el vapor de agua para producir  $\text{NaOH}$ , el cual es el agente principal en la destrucción del material zeolítico. (E. Tangstad et al. 2006; Xu et al. 2002).

El vanadio es una especie altamente móvil en el ambiente oxidante de la unidad de regeneración, el cual puede migrar entre las partículas o al interior de la partícula y su distribución en el catalizador de FCC es generalmente homogénea (Krishnaiah et al. 2004). La presencia de óxidos de metales de tierras raras (principalmente lantano) permiten el apaciguamiento del vanadio, mediante la formación de vanadatos parcialmente inactivos y estables:  $REVO_4$  (Sousa-Aguiar et al. 2013).

#### **1.1.4. Métodos de desactivación de catalizadores de FCC a escala piloto: Impregnación cíclica de Metales (CMI) y desactivación Cíclica con Aire Propileno (CPS)**

Debido a la complejidad del proceso de FCC, diversos métodos a escala de laboratorio han sido desarrollados con el propósito de “simular” el efecto de desactivación del proceso de FCC en el catalizador, con el fin de predecir las propiedades fisicoquímicas del catalizador de equilibrio, ya que este es el que determina el rendimiento y eficiencia de dicho proceso. Uno de estos métodos, es el método de Impregnación Cíclica de Metales – CMI, en el cual se realiza la fijación de los metales (Ni y V) y la desactivación hidrotérmica mediante ciclos de craqueo, muy similar a lo ocurrido en el proceso de FCC a escala real. Cada ciclo está constituido por las siguientes tres etapas (Bendiksen et al. 1995):

**Fase de craqueo:** En esta etapa se emplea una solución de complejos de  $Ni^{2+}$  y  $VO^{+2}$  disueltos en hidrocarburos livianos (por ejemplo, Aceite liviano de ciclo y gasóleo de vacío), como materia prima para llevar a cabo reacciones de craqueo catalítico. El ambiente de esta etapa es principalmente reductor.

**Fase de despojo:** Se simulan las condiciones de separación de la unidad de *Stripper* empleando una atmósfera de  $N_2$  y vapor de agua.

**Fase de regeneración:** Se lleva a cabo la combustión del coque a altas temperaturas (superior a 700 °C), en atmósfera con oxígeno (o aire) y vapor de agua. El ambiente en esta etapa es oxidante.

Otro método ampliamente usado es la Desactivación Cíclica con Aire-Propileno - CPS, el cual se lleva a cabo en dos pasos: primero, se realiza la impregnación del catalizador con una solución de complejos de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{VO}^{2+}$  disueltos en un solvente orgánico (por ejemplo, ciclohexano). Seguidamente, el catalizador impregnado es sometido a un proceso de desactivación óxido-reductor, empleando una mezcla de propileno/ $\text{N}_2$  como agente reductor, y una mezcla de aire u oxígeno con vapor de agua como agente oxidante. Debido a la presencia de un ambiente oxidante y uno reductor, las especies de níquel y de vanadio pueden estar presentes tanto en estados de oxidación altos como bajos, similar a como ocurre a escala real.

## **PARTE 2: ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X**

### **1.1.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X - XPS**

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X - XPS es una técnica analítica que permite la caracterización química superficial, analizando hasta una profundidad cercana a los 10 nm e identificando los elementos desde el litio al uranio; adicionalmente se puede obtener información acerca de los estados de oxidación y las especies químicas de los elementos presentes (van der Heide 2011). En esta técnica se estudian las energías de enlace (B.E) de los electrones provenientes desde los niveles internos de los elementos presentes en la muestra. Los electrones son excitados usando rayos X ( $h\nu$ ), de modo que si la energía del fotón es mayor que la B.E para un electrón determinado, este sale de la muestra y llega al detector con una energía cinética ( $E_k$ ) descrita por la ecuación:

$$E_k = hv - B.E - \Phi_{xps} \quad (1)$$

Donde  $\Phi_{xps}$  se conoce como la función de trabajo del equipo (asumiendo que no hay efecto de carga superficial en la muestra). El modo de operación de un equipo XPS convencional se resume en el **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

### 1.1.6. Cuantificación en XPS

La concentración atómica (at%) para un elemento  $i$  en una muestra con  $n$  elementos, se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$at\%(i) = \frac{Ac(i)}{\sum_{i=1}^n Ac(i)} \times 100 \quad (2)$$

Donde  $Ac(i)$  es el área corregida para una señal determinada del elemento  $i$ . El área corregida se determina a partir de la siguiente expresión:

$$Ac(i) = \frac{A(i)}{R.S.F \times T \times \lambda} = \quad (3)$$

En la cual  $T$  es un factor de corrección de la función de transmisión del sistema analizador y es propio del equipo empleado. El término  $\lambda$  está relacionado al camino libre inelástico medio (IMFP) y depende de la energía cinética del fotoelectrón. El factor RSF se denomina factor relativo de respuesta y depende del elemento y de la señal empleada para el análisis. Estos factores RSF suelen ser propios de cada casa fabricante de equipos XPS (Casa Software Ldt 2009; van der Heide 2011).

## **1.1.7. Tratamiento de señales XPS**

### **1.1.7.1. Modelado del *Background***

Diversos modelos matemáticos han sido desarrollados para buscar determinar el background más apropiado para una señal XPS; entre ellos se encuentran el modelo lineal, *Shirley*, *Tougaard* y los polinomiales, entre otros. Estos métodos o modelos matemáticos constituyen una herramienta base para modelar el background de una señal, más no precisa determinarlo realmente en todos los casos. El *background* Shirley es el método más ampliamente usado en el modelamiento de la línea base para una gran variedad de señales XPS, sin embargo, este método de background, al igual que muchos otros modelos propuestos como el lineal y polinomial, no posee un fundamento físico (Herrera-Gomez et al. 2014; Casa Software Ldt 2009).

### **1.1.7.2. Calibración de la escala de energía de enlace**

La calibración de la escala se realiza para ajustar la función de trabajo ( $\Phi_{\text{xps}}$ ) a cero y corregir efectos de carga leves. Generalmente la escala de energía de enlace se calibra asignando un valor predeterminado para la señal C 1s atribuída a los grupos C-C/C-H del carbono de contaminación (*adventicio*), empleándose valores entre los 284,6 y 285,0 eV (van der Heide 2011; Casa Software Ldt 2009).

### **1.1.7.3. Funciones modelantes**

Para modelar las señales obtenidas por XPS, generalmente se emplean funciones Gaussianas, Lorentzianas y mezclas entre ellas mediante adición o multiplicación. En el software Casa XPS, GL(x) equivale a una mezcla de multiplicación y SGL(x) equivale a la adición; donde x equivale a la proporción de la componente Lorentziana (en porcentaje) (Casa Software Ldt 2009).

#### **1.1.7.4. Restricciones y atributos para las funciones modelantes**

Para el ajuste de una señal XPS, en donde se requieren  $n$  señales modelantes, habrá  $3n$  parámetros de ajuste para determinar ( $n$  posiciones,  $n$  FWHM y  $n$  áreas), es decir,  $3n$  grados de libertad (el término “grado de libertad” es propuesto por el presente autor). De este modo, el algoritmo de ajuste empleado por el software deberá encontrar los  $3n$  parámetros más apropiados para el modelamiento de la señal obtenida.

Las restricciones se usan para relacionar las áreas, FWHM y posiciones entre dos señales. Las restricciones de área y FWHM son multiplicativas (ej.  $A = 2xB$ ) y la restricción de posición es aditiva (ej.  $A = B+1$ ). Cada restricción (ecuación independiente) que opere en un modelamiento, elimina un grado de libertad, con el fin de lograr un mayor control sobre el ajuste de las señales (Casa Software Ltd 2009).

#### **1.1.7.5. Nomenclatura para citar atributos de una señal modelante**

Los parámetros más importantes de una señal modelante establecida son: posición, ancho a media altura y el área. Para citar la posición se emplea el término “eV” el cual devuelve el valor de la energía de enlace para una señal determinada, ejemplo:  $eV(\text{“señal”}) = 200 \text{ eV}$ . De forma análoga, para citar el valor del FWHM se usa el término “FWHM”. Para citar el valor del área bruta y área corregida se emplea el término “A” y “Ac” respectivamente; las formas de citación mencionadas son propuestas por el presente autor.

#### **1.1.8. Límite de detección y relación señal / ruido**

En XPS, la relación señal / ruido (S/N) equivale a la relación entre el área de una señal y el ruido o desviación estándar ( $\sigma$ ) de la misma, en donde este último parámetro es calculado empleando el software CasaXPS.

El límite de detección hace referencia a la mínima concentración superficial en la que debe estar presente un elemento determinado, para que su área pueda ser detectada. En XPS, el límite de detección depende de la relación señal/ruido (S/N) y de la señal empleada para realizar el análisis. Teniendo en cuenta que la relación S/N equivale a  $\text{Área}/\sigma$ , el límite de detección expresado en concentración másica (%w/w) puede ser calculado a partir de la siguiente expresión:

$$\text{L. O. D} = 3 \times \frac{\sigma}{A} \times \%w/w = 3 \times \frac{\sigma_i}{A(i)} \times \frac{Ac(i) \times pm(i)}{\sum_1^n Ac(i) pm(i)} = \frac{3 \times \sigma_i \times pm(i)}{\sum_1^n Ac(i) pm(i)} \quad (4)$$

Como se puede observar, el límite de detección equivale a 3 veces la concentración calculada a partir del ruido. Debido a que la dispersión de las lecturas en los analizadores de XPS crece proporcionalmente acorde aumenta la intensidad, el ruido de una señal (y su L.O.D) tiende a ser mayor para aquellas señales cuya línea esté en un valor más alto de intensidad.

#### 1.1.9. Señales satélites

Diversos factores inherentes a la estructura electrónica del elemento, a la naturaleza de la especie química y a la muestra, dan lugar a la generación de señales adicionales, las cuales son producto de la pérdida de energía del fotoelectrón emitido, al interaccionar con otros electrones presentes en la muestra; estas señales se conocen como señales *satélites* y se clasifican en: *plasmon loss structure*, *shake-up*, *shake-off* y *multiplet splitting*. Las señales por *multiplet splitting* se dan en átomos con electrones de valencia desapareados, ya que cuando se genera una vacancia electrónica interna por el proceso de fotoemisión se produce un acoplamiento entre el electrón desapareado y el electrón externo desapareado, generando una serie de estados finales los cuales se manifiestan en el espectro electrónico (Biesinger et al. 2010; van der Heide 2011).

Las señales por pérdida de energía por efecto plasmón son atribuidas a interacciones del fotoelectrón emitido con electrones en la banda de conducción, las cuales conllevan a la pérdida de cantidades discretas de energía en el fotoelectrón emitido, lo que genera una serie de señales con energía de enlace ( $E.B + nv_p$ ), donde E.B es la energía de la banda principal, n el armónico del plasmón (1, 2, 3...) y  $v_p$  es la frecuencia base del plasmón. Estas interacciones pueden ser oscilaciones de tipo *bulk* (3D) o superficiales (2D) (van der Heide 2011).

Finalmente, los procesos conocidos como *Shake-up* y *Shake-off* se generan cuando el fotoelectrón emitido interactúa con los electrones de la banda de valencia. En el efecto *Shake-up* ocurre la transición de electrones de valencia a niveles discretos o no discretos localizados cerca al nivel de *Fermi*; la energía para esta transición es suministrada por el fotoelectrón emitido, confiriéndole a este una pérdida de cantidades discretas de energía y generando señales derivadas con una mayor energía de enlace; si la señal puede ser separada o diferenciada de la señal principal, este efecto se asume como una señal satélite, pero en caso de no poder ser diferenciada, se asume como una asimetría. Por otra parte, en el efecto *Shake-off* los electrones de valencia son excitados a un estado continuo no enlazado localizados por encima de  $E_{vac}$  y a diferencia del proceso *Shake-up*, en *Shake-off* el electrón de valencia son expulsados del átomo; este fenómeno contribuye a la señal de *background* (Hofmann 2013; van der Heide 2011).

#### **1.1.10. Señales Auger**

Cuando un electrón interno es emitido de la muestra, se genera una vacancia electrónica la cual puede ser llenada mediante la transición electrónica de un electrón de mayor energía. La energía liberada como producto de la transición electrónica (de mayor a menor energía) puede ser irradiada en forma de un fotón (usualmente de rayos X para transiciones en niveles internos) o promover la

emisión de otro electrón presente en el elemento; este fenómeno se conoce como efecto Auger (van der Heide 2011).

La energía de enlace aparente a la que se observa una señal Auger determinada, depende de la energía de excitación de la muestra ( $h\nu$ ), sin embargo, su energía cinética es constante ya que depende solo de la diferencia energética de los estados electrónicos en donde se da la transición y de la energía de enlace del fotoelectrón emitido por el efecto Auger; Las señales Auger observadas en un espectro XPS usualmente no presentan una forma definida y su modelamiento constituye un procedimiento tedioso (Casa Software Ldt 2009).

#### **1.1.11. Acoplamiento Espín-Orbital**

Para los subniveles cuánticos con  $l$  (número cuántico del subnivel) mayor a 0 se genera un efecto conocido como acoplamiento de espín-orbital, en el cual el momento magnético del orbital se acopla con el momento magnético del spin del electrón, de modo que se generan dos estados electrónicos denominados como  $(l + s)$  y  $(l - s)$ , en donde  $s$  es el espín electrónico cuyo valor es  $-1/2$ . La energía de separación entre ambos estados electrónicos se denomina energía de acoplamiento espín-orbital; cuando esta energía es lo suficientemente grande, la señal XPS correspondiente a los subniveles d, p o f se manifiesta como dos señales. La relación de áreas entre las señales de los estados  $(l + s)$  y  $(l - s)$  para un subnivel  $l$  depende de la población de electrones que pueden presentar ambas configuraciones; la configuración de mayor energía tendrá  $(2(l + 1/2) + 1)$  electrones, mientras que la configuración de menor energía tendrá  $(2(l - 1/2) + 1)$ . De este modo, para el subnivel p ( $l = 1$ ), los dos estados de acoplamiento espín orbital son  $p_{3/2}$  y  $p_{1/2}$  con una relación de áreas de 2 a 1. De forma análoga, para el subnivel d ( $l = 2$ ) se observarán las señales  $d_{5/2}$  y  $d_{3/2}$ , las cuales tendrán una relación de área de 3 a 2.

## 1.2. ESTADO DEL ARTE

La aplicación de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para el estudio de catalizadores de FCC, es una práctica poco usual, de acuerdo al bajo número de reportes disponibles en la literatura científica. Esta tendencia puede tener origen en diversos factores como: concentraciones no adecuadas de los elementos a estudiar, solapamiento de señales y procedimientos complejos de ajuste de señales. A continuación, se describen los principales aportes de la técnica XPS para el estudio del Ni, V y La presentes en catalizadores de FCC, matrices similares y patrones de referencia para las especies usualmente encontradas en catalizadores de FCC.

### 1.2.1. Señal de Ni 2p en catalizadores de FCC y soportes similares

Para el estudio de Ni presente en catalizadores de FCC gastado se ha usado principalmente la señal Ni 2p<sub>3/2</sub>, la cual, en la mayoría de los casos, ha sido interpretada como la contribución de dos especies: una señal de aproximadamente 854 eV se atribuye a la especie NiO y otra señal cercana a 856,5 eV es atribuida a las especies NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiSiO<sub>3</sub>, las cuales presentan energías de enlace muy similares entre sí, y no es posible su separación mediante un ajuste convencional de señales. Cuando la muestra se somete a un tratamiento de reducción con H<sub>2</sub> y alta temperatura, una señal observada a 852 eV es atribuida a la presencia de níquel metálico (Ocelli & Stencel 1988; Petti et al. 1998).

Los factores limitantes para estudiar el níquel presente en catalizadores de FCC gastado, se deben principalmente a la baja concentración en la que está presente este elemento, y a la interferencia de la señal La 3d<sub>3/2</sub> con las señales Ni 2p<sub>3/2</sub> de las especies NiO y NiM<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (Andersson et al. 1984; Petti et al. 1998). *Petti* y colaboradores proponen un modelo para el estudio de la señal Ni 2p de las

especies NiO y NiM<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, relacionando las señales de La 3d<sub>5/2</sub> (señal satélite y señal principal) con la señales La 3d<sub>3/2</sub>, de modo que se pueda sustraer la contribución de la señal La 3d<sub>3/2</sub> a la señal Ni 2p<sub>3/2</sub> de las especies NiM<sub>x</sub>O<sub>y</sub> y NiO (Petti et al. 1998). Adicionalmente, estos autores reportan en su trabajo la cuantificación de níquel hasta en concentraciones cercanas a los 1.000 ppm, empleando esta metodología de corrección de la interferencia entre las señales de Ni 2p y La 3d<sub>3/2</sub> anteriormente mencionadas.

El efecto causado por la interferencia de la señal La 3d<sub>3/2</sub> a la señal Ni 2p<sub>3/2</sub> puede ser crítico o no, dependiendo de la relación de concentraciones entre el níquel y el lantano. En el trabajo reportado por *Petti* y colaboradores (Petti et al. 1998), la concentración de lantano osciló entre 0,1 y 1,8 % (expresados como %w de RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dependiendo del tipo de catalizador. La relación de ppm La / ppm Ni osciló entre 0,14 y 8,40, para las cuales, se encontró interferencia leve o despreciable para relaciones menores a 0,6. En este tipo de muestras, el catalizador de FCC presentó concentraciones másicas de níquel en el rango de 1.381 a 6.112 partes por millón.

Aunque para el estudio de la señal Ni 2p en óxidos de níquel a nivel másico, se han empleado modelos compuestos por varias señales, tal como es indicado por *Biesinger* y colaboradores (Biesinger et al. 2009) (E.pass del analizador a 10 y 20 eV), cuando se trabaja con bajas concentraciones de níquel (E.pass 29,35 eV), el uso de tales señales no es relevante, y solo es necesario el uso de cuatro señales simples para modelar tanto las señales principales como para los satélites de la especie NiO, tal como lo indica Garbarino (Garbarino et al. 2016). Igualmente, para el caso de señales de Ni de las especies NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiSiO<sub>3</sub> presentes en matrices de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> respectivamente, estas pueden ser interpretadas mediante modelos que involucran la asignación de solo 4 señales (Biesinger et al. 2011; Grosvenor et al. 2006; Biesinger et al. 2009); ver ejemplo en la Figura 18 (Pág. 86). En este sentido, en los catalizadores de FCC, las señales

correspondientes a NiO y las especies NiM<sub>x</sub>O<sub>y</sub> podrían tratarse empleando modelos de ajuste con cuatro señales.

### 1.2.2. Señal de V 2p en catalizadores de FCC y soportes similares

Para el estudio mediante XPS, del vanadio presente en catalizadores de FCC y matrices similares, diversos autores suelen realizar la interpretación de la señal V 2p<sub>3/2</sub>, atribuyéndola principalmente a V (5+) y posiblemente a V (4+) (Tangstad et al. 2006). Cuando la muestra se somete a un tratamiento de reducción, se observa adicionalmente la presencia de V (3+) (Ocelli & Stencel 1988). Para la señal V 2p<sub>3/2</sub>, cada uno de los estados de oxidación se modela como una única banda con sus máximos de energía de enlace localizados en ≈517, ≈516 y ≈515 eV para vanadio 5+, 4+ y 3+ respectivamente (Ocelli & Stencel 1988).

El estudio de la señal V 2p puede realizarse mediante las condiciones de ajuste expresadas en la Tabla 1 (Biesinger et al. 2010), las cuales fueron obtenidas para muestras de vanadio a nivel másico.

**Tabla 1.** Parámetros de ajuste para el estudio de la señal V 2p correspondiente a vanadio 3+, 4+ y 5+ (Biesinger et al. 2010).

Parámetro	V (5+)	V (4+)	V (3+)
$\frac{\text{FWHM (V } 2p_{1/2})}{\text{FWHM (V } 2p_{3/2})}$	2,66	2,33	1,27
$\frac{\text{FWHM (V}_i)}{\text{FWHM (V(5+))}}$ <sup>a</sup>	1	1,33	3,66
$eV(V 2p_{1/2}) - eV(V 2p_{3/2})$	7,3 eV	7,3 eV	7,3 eV

<sup>a</sup> Vi equivale a V (5+), V (4+) y V (3+) dependiendo el caso.

### 1.2.3. Señal La 3d para la especie $\text{La}_2\text{O}_3$

El lantano presente en el catalizador de FCC se encuentra en estado de oxidación +3, sin embargo, este elemento podría estar en forma de contraión del material zeolítico, o cómo óxido ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) soportado. Cuando el lantano está en forma de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , este reacciona fácilmente con el agua del ambiente para formar  $\text{La}(\text{OH})_3$  superficial (Sunding et al. 2011), de modo que esta especie pueda estar presente en la superficie de los catalizadores de FCC. La señal La 3d correspondiente a La (3+) se caracteriza por su alta complejidad, ya que esta presenta señales satélites tipo multipletes y señales plasmones. Adicionalmente, cuando la medición se realiza empleando ánodo de aluminio, la señal Auger La MNN interfiere con la señal La 3d (Sunding et al. 2011). Diversos modelos han sido empleados para el estudio de la señal La 3d correspondiente a muestras de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; a continuación, se presentarán dos modelos para el tratamiento de esta señal.

#### 1.2.3.1. Modelo propuesto por *Sunding* y colaboradores (Sunding et al. 2011)

De acuerdo con *Sunding* y colaboradores (Sunding et al. 2011), la interpretación de la señal La 3d para una muestra de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (la cual forma  $\text{La}(\text{OH})_3$  en superficie) se puede interpretar empleando una serie de señales descritas en la Tabla 2 y teniendo como base las siguientes restricciones:

- La relación de áreas entre una señal y su señal análoga por efecto AEO es la teóricamente esperada, es decir, 3:2.
- El FWHM para una señal es igual a la de su análogo de AEO.
- La separación de energía entre las señales satélites y la señal principal se mantiene constante para los diferentes estados AEO.
- Las dos señales satélites cf1L enlazante, cf1L antienlazante presentan cada una, igual área para cada AEO.
- La separación de energía entre la señal plasmón y la señal principal es la misma en cada estado AEO para cada muestra.

- La relación de área entre la señal principal y la señal plasmón es la misma para cada estado AEO en una misma muestra.

Para poder estudiar adecuadamente la señal La 3d es necesario estudiar por separado la señal La MNN empleando un segundo ánodo (por ejemplo, Mg), de modo que se pueda modelar y sustraer la contribución de la señal La MNN a la señal La 3d cuando se mide con ánodo de Al. Adicionalmente, una de las dificultades para la aplicación del modelo de *Sunding* y colaboradores, radica en el uso de 8 señales modelantes, las cuales aumentan el grado de dificultad del procedimiento de ajuste, e implican la determinación de 24 parámetros de ajuste de señales.

**Tabla 2.** Señales empleadas para la interpretación de la señal La 3d para una muestra de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Tipo de señal	Componente $3d_{5/2}$	Componente $3d_{3/2}$
Principal	$3d_{5/2} \underline{cf}^0$	$3d_{3/2} \underline{cf}^0$
Satélite <i>Shake-up</i> (transferencia de carga)	$3d_{5/2} \underline{cf}^0$ enlazante $3d_{5/2} \underline{cf}^0$ antienlazante	$3d_{3/2} \underline{cf}^0$ enlazante $3d_{3/2} \underline{cf}^0$ antienlazante
<i>Plasmon loss structure</i>	$3d_{5/2}$ plasmón	$3d_{3/2}$ plasmón

### 1.2.3.2. Modelo clásico

La señal La 3d ha sido estudiada tradicionalmente empleando para cada estado de acoplamiento espín-orbital, una señal principal, una señal satélite y una señal plasmón tal como se reporta en *Mullica* y colaboradores (Mullica et al. 1993).

En algunos casos, el uso de este modelo se realiza sin tener en cuenta la contribución de la señal Auger La MNN, razón por la cual se suelen encontrar

problemas y discrepancias en el modelamiento del *background* y complicaciones en el tratamiento de las señales plasmones. Este método de ajuste depende significativamente de la forma del modelamiento del background, sin embargo, su aplicación resulta menos dispendiosa que el modelo de ajuste propuesto por *Sunding* y colaboradores, ya que involucra menos señales modelantes.

#### **1.2.4. Estudio del coque superficial mediante XPS empleando la señal C 1s**

La acumulación de coque en el catalizador impide que las moléculas a craquear, puedan difundirse hacia los sitios activos del catalizador, de este modo, la eliminación de este material carbonoso es una parte fundamental del proceso de FCC. El coque formado durante la etapa de craqueo tiende a generarse en la superficie del catalizador; la cantidad y naturaleza del coque depositado depende de diversos factores, entre ellos, el contenido de metales como Ni y V (Gaona et al. 2010; Haitao et al. 2011; Roncolatto et al. 2007).

*Jun* y colaboradores estudiaron mediante XPS el coque superficial formado en un catalizador de CGP-1, en el cual se encontró que el carácter superficial del coque (o su distribución en la superficie) tienen un efecto en eficiencia catalítica del catalizador (Jun et al. 2007); Resultados similares fueron obtenidos al correlacionarse el carácter superficial del coque con la actividad catalítica remanente en muestras de catalizador de FCC tipo Ecat (Haitao et al. 2011). El contenido de coque superficial que se forma está influenciado por la naturaleza de la carga de reacción; cuando hay presencia de fracciones ricas en moléculas voluminosas de alto peso molecular, tales como los asfáltenos, el coque tiende a depositarse con mayor carácter superficial (Haitao et al. 2011), así mismo, la cantidad de coque remanente en superficie depende de la temperatura a la cual se realice la regeneración del catalizador (Roncolatto et al. 2007). Para muestras de catalizador de FCC coquizado con aspecto negro, se ha encontrado que el coque

presenta un carácter más superficial que para el caso en que la muestra presenta un aspecto gris (Jun et al. 2007; Haitao et al. 2011).

## **2. CAPÍTULO 2: SÍNTESIS DE MUESTRAS DE REFERENCIA Y CARACTERIZACIÓN QUÍMICA PRELIMINAR DE LOS CATALIZADORES DE FCC ESTUDIADOS**

En el presente capítulo se describe cómo se lleva a cabo la preparación de las muestras patrones de los elementos Ni, Fe y La, las cuales son empleadas como muestras de referencia para el estudio de diferentes especies de estos elementos, mediante las diferentes técnicas analíticas empleadas en el presente trabajo.

El contenido de los elementos Ni y V presentes en los catalizadores de FCC estudiados se determinó mediante la técnica ICP. Adicionalmente, se realizó la caracterización preliminar de los catalizadores de FCC mediante la espectroscopia Raman y espectroscopia UV-VIS con reflectancia difusa con el fin de obtener información acerca de las especies químicas presentes.

### **2.1. METODOLOGÍA**

#### **2.1.1. Muestras de catalizadores de FCC empleados**

Las muestras de catalizadores de FCC estudiados fueron suministrados en su totalidad por el Instituto Colombiano del Petróleo - ICP, y se clasifican en:

##### **2.1.1.1. Catalizadores de Equilibrio – Ecat**

Las muestras correspondientes a Ecat fueron recolectadas en la unidad de craqueo catalítico de la refinería de Barrancabermeja de la empresa Ecopetrol después de culminado el ciclo de regeneración. Para este tipo de muestras se distinguen dos grupos:

**Grupo 1:** 2 muestras Ecat obtenidas empleando el mismo catalizador base que el empleado en los procesos de desactivación CMI y CPS. Estas muestras se denominan como Ecat-1 y Ecat-2.

**Grupo 2:** 2 muestras Ecat obtenidas empleando un catalizador base diferente al empleado en los procesos de desactivación CMI y CPS. Estas muestras se denominan como Ecat-A y Ecat-B.

#### **2.1.1.2. Muestras obtenidas por los procesos de desactivación CMI y CPS**

Las muestras de CMI fueron preparadas en las instalaciones del Instituto Colombiano del Petróleo siguiendo el procedimiento descrito por Báez (Báez 2009) empleando la unidad CMI modelo CMI1000/CPS, fabricada por la empresa Zeton®. Las muestras correspondientes al método de desactivación por CPS fueron generadas en la unidad de desactivación hidrotérmica (*Steaming Deactivation Unit* – SDU) modelo SDU5000/CPS fabricada por la empresa Zeton®. Los parámetros de operación y las condiciones de desactivación de cada una de las muestras se expresan en la Tabla 3.

#### **2.1.2. Caracterización del contenido total de Ni y V**

El contenido de Ni y V presente fue determinado siguiendo la norma ASTM D1977. Para la cuantificación de los elementos de interés se empleó el equipo de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, modelo Plasma 400 (Perkin Elmer), equipado con una celda Cetac6000AT con nebulizador ultrasónico, ubicado en las instalaciones del Instituto Colombiano del Petróleo. Las muestras fueron previamente calcinadas con aire en un horno estático a 600 °C durante 3 horas con el fin de remover el material carbonoso remanente.

**Tabla 3.** Condiciones de desactivación empleadas de los catalizadores de FCC estudiados.

Subgrupo de estudio <sup>a</sup>	Nombre <sup>b</sup>	Número de ciclos	% vapor H <sub>2</sub> O	Temperatura de regeneración
<b>CMI (Ciclos)</b>	CMI20-50-780	20	50%	780 °C
	CMI60-50-780	60	50%	780 °C
	CMI100-50-780	100	50%	780 °C
	CMI180-50-780	180	50%	780 °C
<b>CMI (% Vapor)</b>	CMI60-20-780	60	20%	780 °C
	CMI60-65-780	60	65%	780 °C
<b>CMI (Temp. Regeneración)</b>	CMI60-50-760	60	50%	760 °C
	CMI60-50-800	60	50%	800 °C
<b>CPS</b>	CPS100-50-780	100	50%	780 °C
<b>Muestras CPS de soporte <sup>c</sup></b>	UDH9-65-705	9	65%	705 °C
	UDH30-65-760	30	65%	760 °C
	UDH30-20-760	30	20%	760 °C
	UDH20-50-780	20	50%	780 °C

<sup>a</sup> Las muestras obtenidas por los métodos CMI y CPS, fueron obtenidas empleando el mismo catalizador base que las muestras Ecat-1 y Ecat-2.

<sup>b</sup> La nomenclatura se realiza mediante la siguiente secuencia: "Método de desactivación"- "número de ciclos"- "% de vapor de agua"- "temperatura de regeneración".

<sup>c</sup> Las muestras "CPS de soporte" no fueron hechas con el fin de simular el catalizador Ecat-1 y se realizaron en una unidad de desactivación diferente a la empleada en la muestra CPS100-50-780.

### 2.1.3. Síntesis de patrones de referencia para el estudio del Ni, Fe y La presente en los catalizadores de FCC

Los patrones de los metales a estudiar se prepararon de acuerdo a las condiciones mostradas en la Tabla 4. Para las muestras preparadas por Impregnación húmeda Incipiente (IHI), se impregnó 2,0 g del soporte macerado con un volumen determinado de solución acuosa que contenía una sal del metal de interés, de modo que la concentración del metal en el soporte fuera del

porcentaje deseado. Una vez impregnado, se dejó en reposo por 24 h a temperatura ambiente, seguido por un secado a 120 °C durante 12 h y posteriormente calcinación durante 24 h. Los patrones preparados se indican en la Tabla 4. Los reactivos empleados fueron: Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O para la impregnación de Ni, La y Fe respectivamente. Las muestras NiO y Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se prepararon a partir de la descomposición térmica de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. La muestra NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se preparó mediante mezcla mecánica de NiO con alúmina.

**Tabla 4.** Patrones de referencia sintetizados para el estudio de los elementos Ni, La y Fe.

Nombre	Método de preparación	Especie	Matriz	%p/p metal <sup>a</sup>	Temp Calcinación	Referencia
NiO	Calcinación	NiO	-		1.000 °C	
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Calcinación	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-		400 °C	Brockner, et al. 2007
NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mezcla mecánica	NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	No se calcina	Garbarino, et al. 2016
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	IHI	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	870 °C	Busca, et al. 2014
Ni/SiO <sub>2</sub> (5)	IHI	NiSiO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	5	1.000 °C	
La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	IHI	La <sup>3+</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	750 °C	
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7)	IHI	Fe <sup>3+</sup> <sup>c</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	750 °C	
Lámina metálica oxidada <sup>b</sup>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				

<sup>a</sup> Concentración nominal deseada del metal deseado.

<sup>b</sup> Su procedencia no se detalla en el presente trabajo.

<sup>c</sup> Posiblemente FeAlO<sub>3</sub>.

\* IHI equivale a impregnación húmeda incipiente.

\* Para el nombre de las muestras, el número entre paréntesis equivale a la concentración nominal del elemento impregnado.

#### **2.1.4. Caracterización por Espectroscopia UV-VIS con reflectancia difusa**

La caracterización mediante UV-VIS con reflectancia difusa se llevó a cabo en el espectrofotómetro SHIMADZU PC-2401, en el rango espectral de 200 a 800 nm. Las muestras fueron soportadas en una cinta doble fase y colocadas en el porta-muestras para su posterior análisis. La absorbancia fue calculada a partir de la ecuación de Kubelka-Munk y se expresa en unidades arbitrarias.

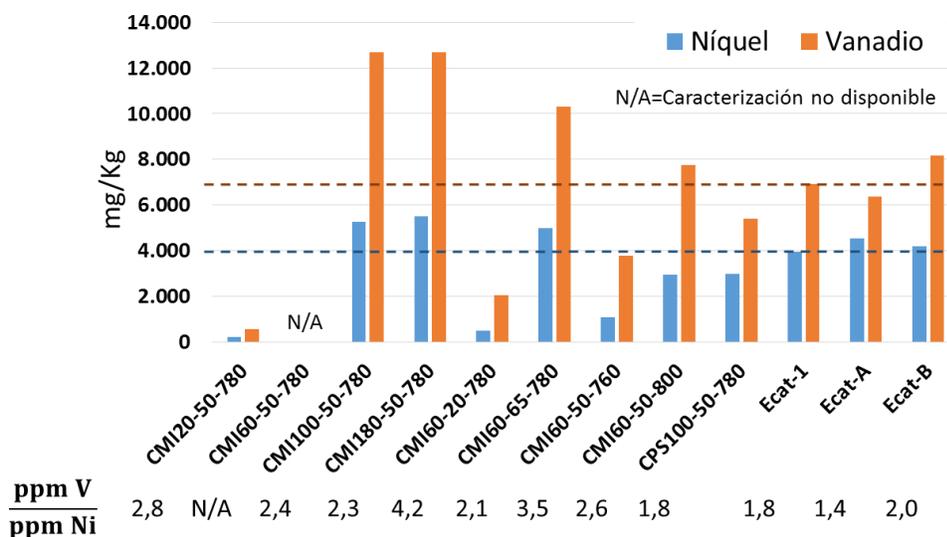
#### **2.1.5. Estudio de las especies de Ni y V mediante Espectroscopia Raman**

La técnica de espectroscopia Raman se empleó para estudiar las especies de Ni y V, teniendo en cuenta las bandas características para cada especie, según los datos la literatura científica (Morga et al. 2015; Ibarra et al. 2016). Para tal fin se empleó el espectrómetro Raman LabRam HR Evolution (Horiba), disponible en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguará. Para el análisis de Ni y V se empleó un láser de 785 nm con una potencia de 10 mW (100% de la potencia nominal) y una amplificación de 50X. Las muestras fueron maceradas y pastilladas para su posterior análisis. Todas las adquisiciones fueron realizadas usando el corrector de fluorescencia incorporado en el software de adquisición de datos.

## 2.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 2.2.1 Contenido global de Ni y V para las muestras de catalizadores de FCC estudiadas

El contenido global de Ni y V en los catalizadores de FCC estudiados se resume en la Figura 1 y el Anexo B. Como se logra observar, las concentraciones de Ni y V no son equivalentes en todos los catalizadores analizados; esto constituye un factor limitante a la hora de comparar el efecto que tienen las condiciones de desactivación sobre el Ni y el V presente en superficie, ya que dos muestras con diferencia significativa del contenido global de Ni y V no serían comparables entre sí, en el estudio superficial de estos metales. Para el método CMI, las muestras CMI20-50-780, CMI60-20-780 y CMI60-50-760 presentaron concentraciones significativamente bajas de Ni y V con respecto a lo que se espera obtener, mientras que las muestras CMI100-50-780, CMI180-50-780 y CMI60-65-780 presentaron concentraciones relativamente altas de estos elementos.



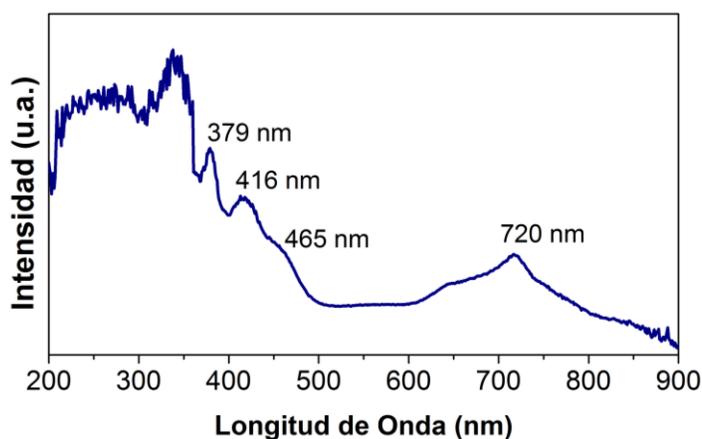
**Figura 1.** Concentración global de Ni y V para los diferentes catalizadores de FCC estudiados.

Esta tendencia sugiere que la eficiencia para impregnar los metales Ni y V en el catalizador de FCC está influenciada por las condiciones de desactivación. La relación de concentraciones V/Ni (ppm V / ppm Ni) para la muestra Ecat-1 es de 1,8. Para las muestras obtenidas por CMI, las cuales fueron obtenidas con una carga con relación V/Ni de 1,8, esta relación fue mayor en todos los casos, lo cual sugiere que el vanadio tiende a fijarse más fácilmente en el catalizador que el níquel.

## 2.2.2. Síntesis de muestras de referencia para el estudio de Ni

### 2.2.2.1. Síntesis de NiO y NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El NiO se preparó mediante la descomposición térmica de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en atmósfera ambiente, calcinando durante 12 h a 1.000 °C en un horno estático. El producto obtenido exhibió un color verde intenso característico del NiO. El espectro UV-VIS/DRS de la muestra NiO se expone en la Figura 2. Las señales de absorción encontradas a 379, 416, 465 y 720 nm permiten evidenciar la formación de NiO (Becerra & Castro-Luna 2005; Busca et al. 2014).

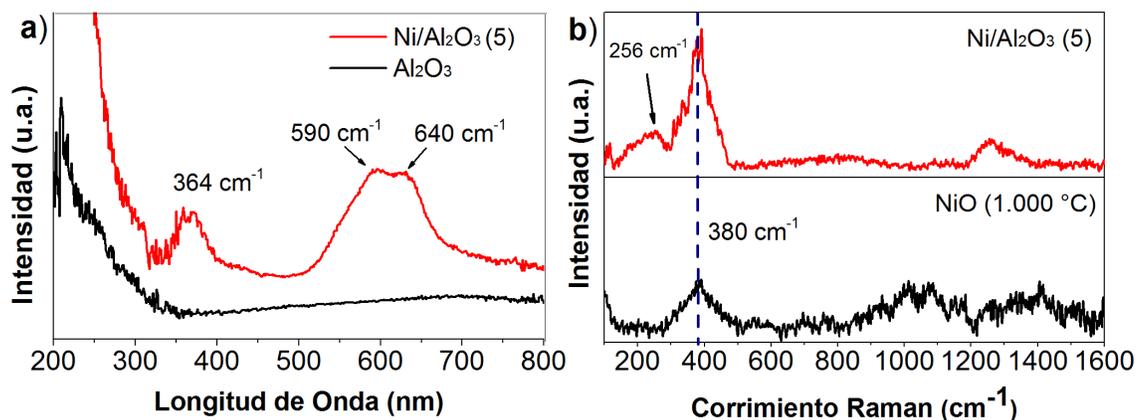


**Figura 2.** Espectro DRS/UV-VIS de la muestra NiO formada a partir de la descomposición térmica de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O a 1.000 °C durante 12 h.

La muestra NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se preparó a partir de la mezcla mecánica de la muestra NiO con alúmina, de modo que la concentración másica resultante de níquel sea del 10%.

### 2.2.2.2. Síntesis de la muestra Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5)

La muestra Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5) se preparó con el objetivo de sintetizar la especie NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Después de realizado el proceso de calcinación a 870 °C durante 12 h, la coloración del soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) impregnado con Ni(NO<sub>3</sub>).6H<sub>2</sub>O en solución fue azul claro, lo cual indica la formación de la espinela de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (Busca et al. 2014). La síntesis de la espinela se verificó mediante DRS y espectroscopia Raman; los espectros obtenidos se muestran en la Figura 3. Como se puede observar en el espectro DRS/UV-VIS, la presencia de las bandas a 364, 590 y 640 nm, indican la formación de la espinela de níquel (Becerra & Castro-Luna 2005). Adicionalmente, no se observó la presencia de bandas que correspondan al NiO (720 nm), por lo que se asume que la conversión es completa hacia la especie deseada.

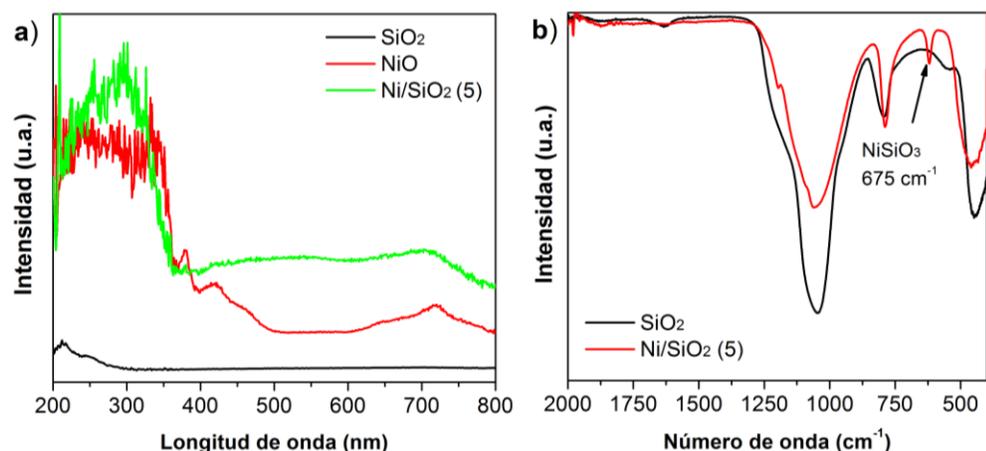


**Figura 3.** a) Espectro DRS/UV-VIS de la muestra Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5) y b) espectro Raman para las muestras NiO y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5).

Empleando la Espectroscopia Raman se observa que la señal más intensa para las especies NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (muestra Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5)), son muy cercanas entre sí (aproximadamente a 380 cm<sup>-1</sup>), lo cual impide poder estudiar adecuadamente estas especies cuando están presentes en una misma muestra. Este factor constituye una limitante para estudiar las especies de níquel presentes en catalizadores de FCC.

### 2.2.2.3. Síntesis de la muestra Ni/SiO<sub>2</sub> (5)

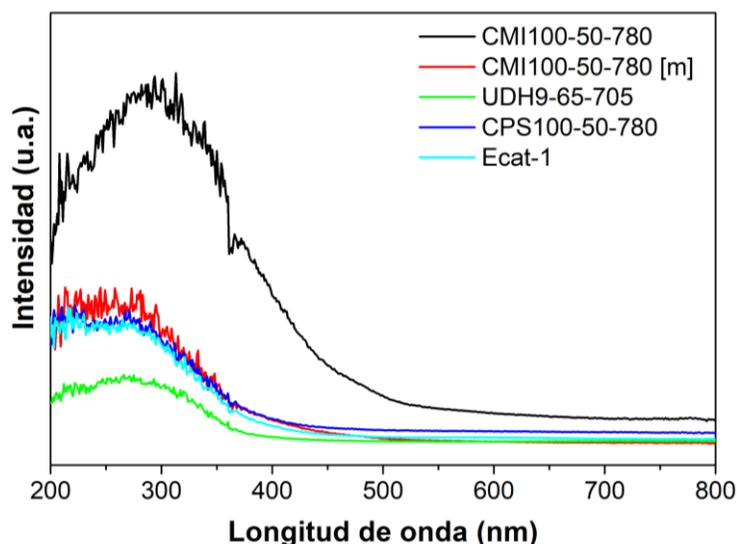
La muestra Ni/SiO<sub>2</sub> (5) se preparó con el objetivo de sintetizar la especie NiSiO<sub>3</sub>. Para corroborar la formación de silicato de níquel se empleó espectroscopia IR (ver Figura 4), mediante la cual se evidenció una banda cercana a 675 cm<sup>-1</sup>, la cual corresponde a la especie NiSiO<sub>3</sub> y que no está presente en el soporte de partida (SiO<sub>2</sub>) (Wu et al. 2014). Mediante DRS/UV-VIS no se observó la presencia de las señales características de la especie NiO, lo cual indica que el níquel reaccionó con el soporte para formar principalmente la especie NiSiO<sub>3</sub>.



**Figura 4.** a) Espectro DRS/UV-VIS para las muestras SiO<sub>2</sub>, NiO y NiSiO<sub>3</sub>.  
b) Espectro infrarrojo para las muestras Ni/SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>.

### 2.2.3. Estudio por espectroscopia DRS/UV-VIS para las muestras de catalizadores

Con el fin de determinar si la espectroscopia DRS/UV-VIS puede evidenciar la presencia de las especies de Ni ( $\text{NiO}$  y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) en los catalizadores de FCC, se estudió la muestra CMI100-50-780, la cual presenta una alta concentración de este elemento. Esta muestra se analizó con y sin macerar con el fin de determinar su efecto en la calidad de la señal obtenida; los espectros obtenidos se muestran en la Figura 5. Como se puede observar, la muestra CMI100-50-780 sin macerar no presenta las bandas características de las especies  $\text{NiO}$  y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , lo cual sugiere que la espectroscopia DRS/UV-VIS no permite estudiar las especies de níquel presentes ( $\text{NiO}$  y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) en este tipo de materiales, debido quizás a la baja concentración de las mismas. Adicionalmente, en la muestra CMI100-50-780 macerada no se observó bandas asociadas a estas especies de níquel, de modo que la limitación del uso de esta técnica para esta aplicación no está asociada a la morfología del catalizador ni a la distribución de estos metales en el mismo.



**Figura 5.** Espectro DRS/UV-VIS para diferentes catalizadores estudiados. [m] indica que la muestra ha sido macerada.

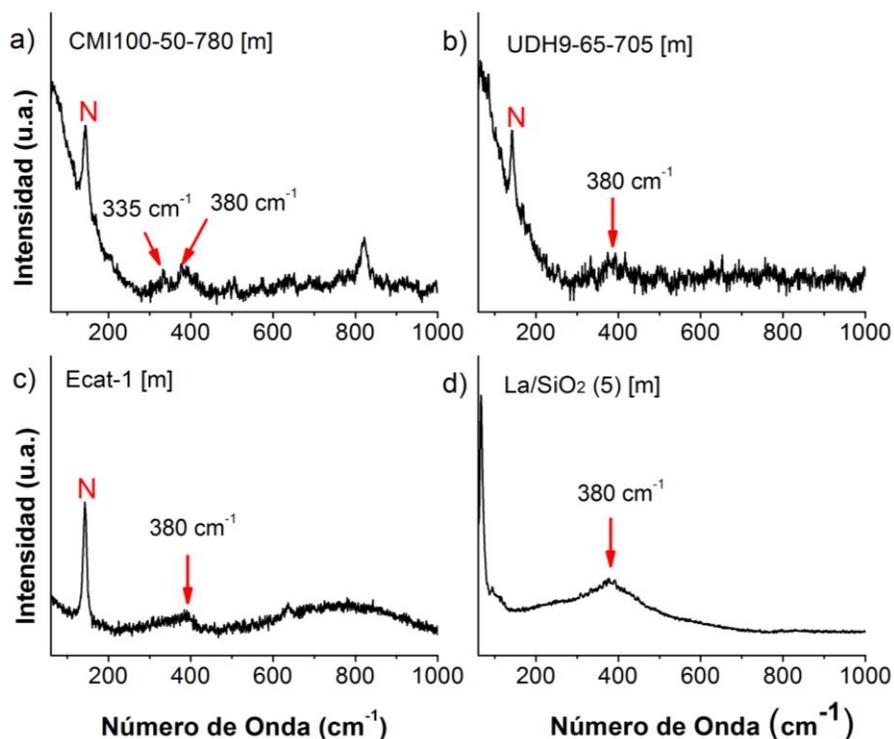
Aunque se ha reportado que esta técnica permite el estudio de níquel en forma de NiO soportado en matrices de alúmina, estando presente en bajas concentraciones (hasta 1.000 ppm de Ni) (Garbarino et al. 2016), en la muestra CMI100-50-780 no se observó esta especie de Ni mediante DRS/UV-VIS. Este hecho adicionalmente puede sugerir que la especie NiO no está presente en los catalizadores de FCC después de realizado el proceso de calcinación.

La muestra CMI100-50-780 calcinada exhibe un color amarillo intenso, el cual es posiblemente causado por la presencia de óxidos o sales de vanadio. La absorción producida después de 500 nm puede estar relacionada con la presencia de óxidos de vanadio como el  $V_2O_5$  (Strassberger et al. 2013) o vanadato de lantano (He et al. 2014). Ya que el proceso de maceración de la muestra causa un efecto significativo en la absorbancia entre 500 y 400  $cm^{-1}$ ; se evidencia que posiblemente el vanadio para la muestra CMI100-50-780 se encuentra preferencialmente en la superficie del catalizador y no distribuido homogéneamente en el catalizador. Por otra parte, para la muestra UDH-1 la cual no tiene vanadio ni níquel, se observa también una absorción UV (inferior a 400 nm), la cual es probablemente debida al lantano, ya que los componentes  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  usualmente no presentan absorbancia significativa en esta región (Carrero et al. 2013). Para las muestras Ecat-1 y CPS100-50-780, se observa igualmente absorción en la región UV, la cual es atribuida a la presencia de estas especies de La en el catalizador.

Ya que la espectroscopia DRS/UV-VIS no permite el estudio de las especies de Ni y V en catalizadores con contenidos moderados de estos elementos (4.000 ppm de Ni y 6.000 ppm de V), esta técnica no se utilizó para estudiar las demás muestras de catalizadores.

## 2.2.4. Estudio por espectroscopia Raman para las muestras de catalizadores de FCC estudiadas

La espectroscopia Raman es una poderosa técnica analítica que permite la caracterización cualitativa de diversos grupos funcionales o especies químicas. En este trabajo, esta técnica se empleó con el fin de encontrar información referente a las especies químicas de Ni y V presentes en catalizadores de FCC estudiados. Para determinar el alcance de esta técnica, se analizó la muestra CPS100-50-780 [m], la cual presenta un contenido de níquel y vanadio significativamente mayor que la muestra Ecat-1; los espectros obtenidos se muestran en la Figura 6.



**Figura 6.** Espectro Raman para las muestras: a) CPS100-50-780 [m], b) UDH9-65-705 [m], c) Ecat-1 [m] y d) La/SiO<sub>2</sub> (5). “N” indica señal no identificada; [m] indica que la muestra ha sido macerada.

Como se puede observar, la muestra CMI100-50-780 presenta una señal de baja intensidad cercana a  $380\text{ cm}^{-1}$ ; esta señal puede ser ocasionada a la presencia de NiO y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  tal como se demostró en la sección 2.1.3 (ver Figura 3, Pág. 47). No obstante, esta señal está presente también en la muestra UDH9-65-705, la cual no contiene níquel, lo cual evidencia que esta señal no se debe solo a las especies NiO y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , sino también a otros componentes presentes en el catalizador.

La muestra La/SiO<sub>2</sub> (5) también exhibió una banda cercana a  $380\text{ cm}^{-1}$ , por lo que esta señal también puede ser ocasionada por la presencia de lantano. Adicionalmente, diversos estudios basados en muestras de lantano soportadas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , evidencian señales cercanas a  $400\text{ cm}^{-1}$  las cuales son atribuidas a la especie  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Scheithauer et al. 1998). De este modo, es posible inferir que el lantano presente en el catalizador, contribuye a la señal observada a  $380\text{ cm}^{-1}$  presente en las muestras CMI100-50-780 y UDH9-65-705, sin embargo, para la muestra CMI100-50-780, esta banda es levemente más notoria que en la muestra Ecat-1, lo cual puede ser causado por una mayor presencia de la especie  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , la cual es más visible debido a la alta concentración de níquel en la muestra.

Debido a que el lantano es un componente principal del catalizador, y a que la señal observada cerca de  $380\text{ cm}^{-1}$  presenta una forma ancha y baja intensidad, no es posible emplear esta señal para estudiar las especies NiO y  $\text{NiAl}_2\text{O}_3$  mediante ajuste de las señales. Bajo esta premisa se concluye que la espectroscopia Raman no permite un adecuado estudio de las especies de Ni (NiO y  $\text{NiAl}_2\text{O}_3$ ) en muestras de catalizadores de FCC gastados, debido a las bajas concentraciones de estos metales y a interferencias con otros elementos como el lantano.

Para el caso de las especies de vanadio, se tomó también como referencia a la muestra CMI100-50-780, la cual tiene un alto contenido de vanadio global, el cual de acuerdo a diversos reportes, puede estar en forma de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LaVO}_4$  u otras posibles especies, incluyendo especies de vanadio (4+) (Bayraktar 2004; Tangstad et al. 2006). El espectro Raman de la muestra CMI100-50-780 permite

evidenciar una señal cercana a  $820\text{ cm}^{-1}$  la cual puede ser atribuida a la especie  $\text{LaVO}_4$ , ya que esta especie presenta señales intensas cercanas a  $855\text{ cm}^{-1}$  (Kaminskii et al. 2014; Jia et al. 2005). Adicionalmente, no se observaron señales cercanas a  $1.030\text{ cm}^{-1}$  la cual es característica de la especie  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Carrero et al. 2013), por lo que se deduce que el vanadio en la muestra CMI100-50-780 está en mayor grado como  $\text{LaVO}_4$  y en menor grado como  $\text{V}_2\text{O}_5$ . La señal atribuida a la especie  $\text{LaVO}_4$ , fue encontrada también para otras muestras con alto contenido de vanadio, como es el caso de la muestra CMI180-50-780. No obstante, esta señal no fue observada en las muestras CPS100-50-780 y Ecat-1, lo cual puede ser debido a su baja concentración de vanadio (con respecto a la muestra CMI100-50-780). De este modo, la espectroscopia Raman solo puede emplearse para estudiar el vanadio presente en catalizadores de FCC, cuando este está presente en concentraciones excesivamente altas, como en la muestra CMI100-50-780, y no en muestras con contenidos similares a los del catalizador de equilibrio.

### 2.3. CONCLUSIONES CAPÍTULO 2

- Los diferentes catalizadores de FCC estudiados presentaron diferencias significativas referentes a sus contenidos de Ni y V. Con respecto a la muestra Ecat-1, el método CMI genera concentraciones más altas o más bajas que la encontrada en la muestra Ecat-1.
- En el método CMI, las condiciones de desactivación pueden estar influenciando la cantidad de metales depositados en el catalizador.
- La espectroscopia DRS/UV-VIS no permite el estudio del níquel presente en los catalizadores de FCC gastados, debido principalmente a la baja concentración de este metal en el catalizador. Adicionalmente, no se encontró evidencia de la presencia de la especie  $\text{NiO}$  en las muestras analizadas.

- La espectroscopia Raman no puede ser utilizada adecuadamente para el estudio del níquel presente en catalizadores de FCC, ya que las señales más intensas de las especies NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se sobreponen entre sí, además, el lantano presente en el catalizador interfiere con estas señales. La baja concentración de níquel también constituye una limitante para para el estudio de este elemento mediante esta técnica.
- Acorde a los resultados obtenidos por la espectroscopia DRS/UV-VIS, la muestra CMI100-50-780 presenta enriquecimiento superficial de vanadio, lo cual es inusual acorde a diversos reportes científicos publicados.

### 3. CAPÍTULO 3: DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA DE ANÁLISIS XPS PARA EL ESTUDIO DE CATALIZADORES DE FCC

En el capítulo 3 se lleva a cabo el diseño de una metodología XPS que permita la correcta adquisición de datos, y la óptima interpretación de los mismos. Para este propósito se estudiaron diversos factores experimentales como: energía de paso del analizador, pretratamiento de la muestra, entre otros. Posteriormente se buscaron las condiciones de interpretación y ajuste de señales, más convenientes para cada una de las señales XPS obtenidas para las muestras de catalizadores estudiadas; para ello se estudió la forma del modelamiento del *background*, se implementó y verificó restricciones de ajuste de señales, y se establecieron métodos para eliminar las interferencias entre señales. Finalmente, se evaluó la reproducibilidad de la metodología de análisis elaborada y se determinaron los límites de detección para los elementos Ni y V.

#### 3.1. METODOLOGÍA

##### 3.1.1. Equipo XPS

Se empleó la plataforma XPS/ISS/UPS -A. Centeno- fabricada por la empresa SPECS®. Las principales características del equipo son: Analizador semiesférico PHOIBOS 150 2D-DLD; presión del orden de  $10^{-10}$  mbar en la cámara de análisis; fuente monocromática FOCUS 500 con ánodo de aluminio (1486,6 eV), sistema de compensación de carga mediante bombardeo de electrones de baja energía (0 – 10 eV) que opera hasta con una corriente máxima de 100  $\mu$ A.

Las condiciones de medición que fueron mantenidas constantes fueron:

**Fuente de emisión:** potencia (200 W) y voltaje (12 KV).

**Adquisición de espectros:** tiempo Dwell (0,1 s), ancho de paso (0,05 eV).

La máxima energía de paso permitida para la operación del analizador instalado es de 100 eV, y solo se podrá modular a valores menores. El tratamiento de los datos se realizó usando el software CasaXPS (versiones 2.3.17 y 2.3.18).

De acuerdo al diseño del equipo XPS empleado, las muestras fueron fijadas al portamuestras metálico empleando cinta conductora de carbono de doble fase para facilitar la compensación de carga (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

### **3.1.2. Pretratamiento de las muestras para el análisis XPS**

#### **3.1.2.1. Eliminación de partículas contaminantes**

Las partículas metálicas contaminantes liberadas por las unidades de desactivación (principalmente en las muestras CMI), fueron separadas por atracción magnética empleando un imán de neodimio (2x1x5 cm). Para muestras con un alto contenido de partículas contaminantes de gran tamaño y que no presentaban propiedades magnéticas, se empleó un tamiz con apertura de 180  $\mu\text{m}$  de poro para lograr su eliminación. Un ejemplo de estas partículas contaminantes se muestra en el Anexo C.

#### **3.1.2.2. Eliminación del material carbonoso remanente (coque)**

Las muestras fueron calcinadas a 600 °C en una mufla durante 3 h para remover el coque residual presente, teniendo en cuenta las recomendaciones descritas por diversos autores (Petti et al. 1998); esta temperatura es menor a la de los procesos de regeneración.

### **3.1.3. Diseño del protocolo de toma de espectros XPS**

Con el fin de diseñar un protocolo que permita estudiar adecuadamente la superficie del catalizador de FCC mediante XPS, se estudiaron diversos parámetros operacionales con el fin de encontrar las condiciones analíticas más favorables.

#### **3.1.3.1. Corrección del efecto de carga**

El uso del bombardeo con electrones de baja energía empleando *Flood Gun*, ha sido usado para corregir los efectos de carga superficial en este tipo de muestras (Tangstad et al. 2006). Para su operación, se eligieron como condiciones óptimas de intensidad de corriente ( $\mu\text{A}$ ) y energía de electrones (eV), aquellas que permitan obtener un valor bajo de FWHM de la señal de oxígeno. Esta clasificación se hizo teniendo en cuenta el criterio del analista.

#### **3.1.3.2. Energía de paso del analizador**

La energía de paso del analizador influye principalmente en la resolución e intensidad de las señales. Para estudiar el efecto de la energía de paso del analizador, se monitoreó el valor de los FWHM y las áreas reportadas para la señal Ni 2p en dos muestras de níquel, empleando energías de paso de 100 y 60 eV.

#### **3.1.3.3. Macerado del catalizador**

Con el fin de determinar el efecto que tiene el procedimiento de maceración del catalizador previo al análisis por XPS, se analizaron las muestras Ecat-1 y UDH9-

65-705 con y sin maceración, y se estudió el impacto que tiene este procedimiento sobre las señales XPS observadas.

#### **3.1.4. Procedimiento para la interpretación de los espectros XPS**

En el procedimiento de interpretación de los espectros, la escala de calibración fue ajustada asumiendo que la señal C-H/C-C posee una energía de enlace de 284,8 eV. Se emplearon los valores RSF suministrados por la empresa SPECS, para el analizador PHOIBOS, con configuración de ángulo mágico (ver Anexo D). La corrección de intensidad para la dependencia entre la energía cinética del fotoelectrón y el camino libre medio inelástico, se realizó asumiendo que  $\lambda = \alpha E_k^{-0,7414}$ . El factor de corrección para la función de transmisión (T) es suministrado automáticamente por el software CasaXPS. Los parámetros para la interpretación de los espectros XPS obtenidos fueron:

##### **3.1.4.1. Selección del background y modelamiento matemático para las señales de baja intensidad**

Las señales XPS para los elementos de baja concentración: Ni, V, Fe y La fueron estudiadas empleando las muestras de referencia descritas en el capítulo 2 (Tabla 4, Pág. 43), determinándose la forma del modelamiento del *background*, y las condiciones de ajuste (restricciones de posición, área y FWHM) de las señales modelantes involucradas. Una descripción más detallada el procedimiento se expone en la sección de resultados y discusión.

##### **3.1.4.2. Selección del background y modelamiento matemático para las señales de alta intensidad**

Los elementos de mayor concentración en este tipo de materiales son Si, Al y O. El estudio del tratamiento de las señales de Si y Al se realizaron empleando

muestras de catalizadores y muestras de referencia como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , entre otros. Para los elementos Si y Al, se estudió la viabilidad de escoger entre las señales 2p y 2s, y se determinó la forma más adecuada para tratar las interferencias entre señales. Una descripción más detallada el procedimiento seguido para el análisis, se expone en la sección de resultados y discusión.

## **3.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS**

### **PARTE 1: CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA ADQUISICIÓN DE LOS ESPECTROS OBTENIDOS POR XPS.**

#### **3.2.1. Corrección de efecto de carga**

Los efectos de carga pudieron ser satisfactoriamente compensados empleando el bombardeo de electrones mediante *Flood Gun*. En el transcurso de la investigación, las muestras no se lograron compensar usando siempre las mismas condiciones de flujo y energía de los electrones ya que se usaron diferentes tipos de cinta de carbono, no obstante, un flujo entre 20 y 60  $\mu\text{A}$  con energías menores a 2,0 eV generalmente permitió una óptima compensación de carga. Bajo estas condiciones la señal de oxígeno presentó valores de FWHM entre 2,8 y 3,2 eV.

Cuando se empleó cinta de carbono diseñada para aplicaciones de Microscopia Electrónica de Barrido - SEM, la compensación de carga se llevó a cabo más eficientemente. Muestras con diferente contenido de metales lograron ser compensadas empleando 20  $\mu\text{A}$  y 1.0 eV. Para estos casos, los valores de FWHM de la señal O 1s fueron inferiores a 3,0.

#### **3.2.2. Energía de paso del analizador**

La energía de paso del analizador influye principalmente el ancho de las señales (FWHM) y la intensidad (área) de las mismas. Un FWHM adecuado permite realizar procedimientos de ajuste de señales más certero, mientras que una mayor intensidad permite estudiar concentraciones más bajas de un elemento, con un número de escaneos menor (menor tiempo de medición).

Ya que la señal Ni 2p es de alta importancia para el estudio del níquel, se estudió para esta señal, el efecto de variar la energía de paso del analizador entre 100 y 60 eV, empleando las muestras Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiO las cuales fueron preparadas como muestras de referencia (ver Tabla 4, Pág. 43); Los valores obtenidos de FWHM e intensidad (área de la señal) se exponen en la Tabla 5. Un ejemplo del ajuste de señales para la muestra NiO se observa en la Figura 19 (Pág. 89). La forma de ajuste de la señal Ni 2p para la muestra Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es similar que a la obtenida para la muestra Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (5) (ver Figura 18, Pág. 86).

**Tabla 5.** Efecto de la energía de paso en los valores de FWHM y área para la señal Ni 2p de la muestra de NiO.

Señal	FWHM (eV)			Área (u.a.)		
	100 eV <sup>b</sup>	60 eV <sup>b</sup>	%Var <sup>a</sup>	100 eV <sup>b</sup>	60 eV <sup>b</sup>	%Var <sup>a</sup>
Ni 1	1,89	1,73	-8,47	44.573	23.718	-46,8
Ni 2	3,66	3,69	0,82	137.729	73.288	-46,8
Ni 3	4,41	4,21	-4,54	106.082	56.449	-46,8
Ni 4	2,87	2,5	-12,89	11.232	5.977	-46,8
Ni 5	2,42	2,46	1,65	7.163	4.650	-35,1
Ni 6	2,22	1,95	-12,16	19.004	8.852	-53,4
Ni 7	3,87	3,79	-2,07	58.364	33.204	-43,1
Ni 8	6,31	6,28	-0,48	86.616	52.215	-39,7
	<b>Promedio</b>		<b>-4,8</b>	<b>Promedio</b>		<b>-44,8</b>

<sup>a</sup> Porcentaje de variación (%Var) equivale a  $(X_2 - X_1) \times 100 / X_1$ . Se toma a X1 como el valor tomado con E.pass de 100 eV.

<sup>b</sup> Valor de E.Pass empleado.

Como se puede observar en la Tabla 5, la disminución de Energía de paso de 100 a 60 eV conlleva a una baja reducción del FWHM (menor al 5%) y a una alta pérdida de área (aproximadamente 45%), lo cual resulta desfavorable para el estudio de elementos que estén presentes en baja concentración, ya que el área y la intensidad están relacionados directamente con la relación Señal/Ruido; este

mismo fenómeno se observó para la muestra Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Tabla 6). De este modo se establece el valor de E.pass de 100 eV como el más favorable para los análisis.

**Tabla 6.** Efecto de la energía de paso en los valores de FWHM y área de la señal Ni 2p para la muestra Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

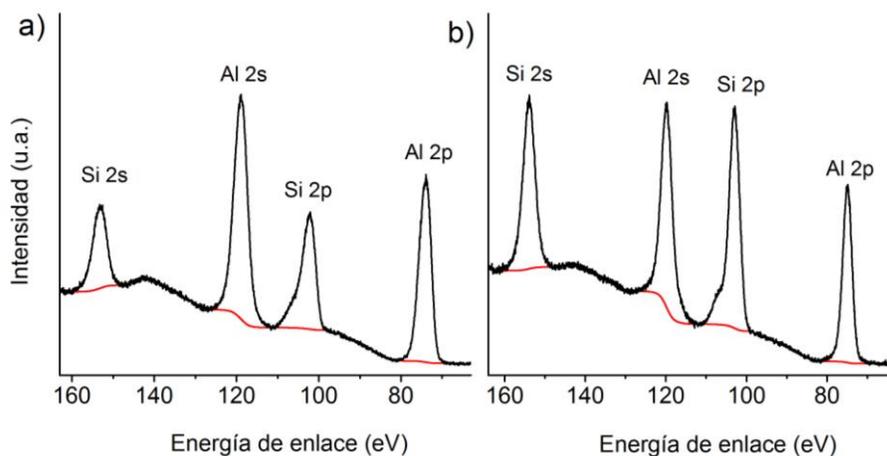
Señal	FWHM (eV)			Área (u.a.)		
	100 eV <sup>b</sup>	60 eV <sup>b</sup>	%Var <sup>a</sup>	100 eV <sup>b</sup>	60 eV <sup>b</sup>	%Var <sup>a</sup>
Ni 1	3,69	3,5	-5,1	135.829	75.154	-44,7
Ni 2	5,61	5,91	5,3	112.126	62.913	-43,9
Ni 3	3,65	3,51	-3,8	59.493	32.918	-44,7
Ni 4	6,25	6,35	1,6	78.264	43.913	-43,9
	<b>Promedio</b>		-0,5	<b>Promedio</b>		-44,3

<sup>a</sup> Porcentaje de variación (%Var) equivale a  $(X_2 - X_1) \times 100 / X_1$ . Se toma a X1 como el valor tomado con E.pass de 100 eV.

<sup>b</sup> Valor de E.Pass empleado.

### 3.2.3. Efecto del proceso de maceración

El catalizador de FCC consta de partículas quasi-esféricas de tamaño promedio de 70 μm (diámetro). El procedimiento de maceración puede traer consigo cambios en las señales observadas, ya que gran parte del *bulk* del catalizador quedaría expuesto para el análisis XPS. Con el fin de determinar el efecto causado por el procedimiento de maceración en las muestras de catalizadores de FCC, se analizó la región Al 2p / Si 2p / Al 2s / Si 2s de la muestra UDH9-65-705 con y sin macerar; los resultados se muestran en la Figura 7. Como se puede observar, para la muestra UDH9-65-705 después de realizado el procedimiento de maceración, se observa un aumento relativo de las señales de silicio con respecto a las de aluminio.



**Figura 7.** Espectro XPS para la muestra UDH-1 a) sin macerar y b) macerada.

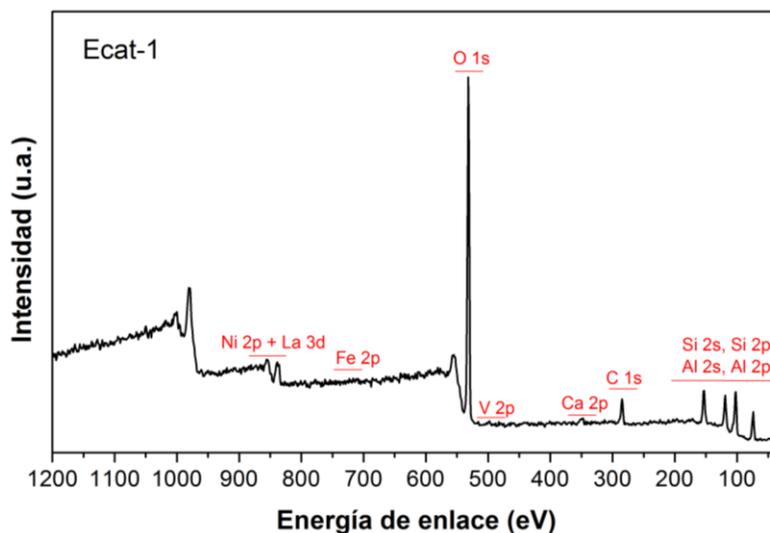
Estos cambios sugieren que la composición química de la superficie difiere significativamente de la composición química del bulk. Este fenómeno observado se discute en detalle en el Capítulo 4, Sección 4.2.6.

En este sentido, el procedimiento de maceración genera alteraciones drásticas en la superficie del catalizador, por lo cual no resulta conveniente realizar este tratamiento previo al análisis XPS en este tipo de materiales.

## **PARTE 2: CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS OBTENIDOS POR XPS**

### **3.2.4. Análisis preliminar de los elementos presentes en superficie**

El catalizador de FCC es un material que está compuesto por cuatro componentes principales: zeolita (USY), alúmina, arcilla y un aglutinante el cual generalmente es del tipo  $\text{SiO}_2$ . En el espectro XPS general de la muestra Ecat-1 (ver Figura 8), se logra evidenciar la presencia de Si, Al, O, La, y C (este último posiblemente solo de contaminación) en la superficie del catalizador.



**Figura 8.** Espectro XPS general para la muestra Ecat-1.

Estos elementos constituyen la composición base de la superficie del catalizador. A diferencia de otros trabajos, en este caso el sodio no fue encontrado como un elemento predominante en la superficie del catalizador. Los elementos Ni y V los cuales son objeto de estudio en este trabajo, no son elementos predominantes en la superficie del catalizador.

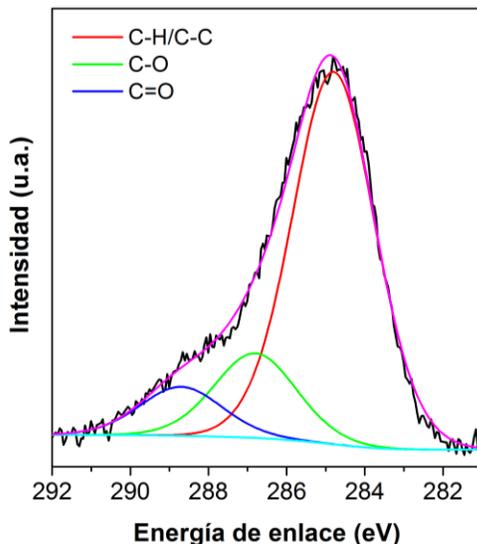
El hierro tampoco se clasifica como un componente superficial principal, sin embargo, este está presente en bajas concentraciones. El calcio puede estar presente como contaminante en los catalizadores de equilibrio. A continuación, se estudiará detalladamente cada una de las señales y su tratamiento analítico para su interpretación.

### 3.2.5. Región C 1s

Para los catalizadores de FCC previamente calcinados a 600 °C, no se espera la presencia de carbono en su superficie (Roncolato et al. 2007); la presencia de

señales correspondientes a este elemento, puede ser únicamente debido a posibles residuos de coque o a carbono de contaminación (adventicio), siendo este último, el contaminante más comúnmente encontrado en el análisis por XPS. La señal C 1s del carbono de contaminación suele interpretarse mediante el uso de tres señales: C-C/C-H (284,8 eV), C-O (287 eV) y C=O (288,5 eV), las cuales corresponden a carbonos de diversos grupos funcionales, presentes en las moléculas adsorbidas que constituyen el carbono de contaminación (Giesche 2008).

El espectro de la señal C 1s para la muestra Ecat-1 (ver Figura 9) logró interpretarse asumiendo que la señal observada corresponde solo a carbono de contaminación; este mismo patrón fue encontrado para las demás muestras de catalizadores analizados; de este modo, se asume que la señal C 1s observada para las muestras de catalizadores calcinados corresponde únicamente a carbono de contaminación. Ya que el carbono adventicio no brinda información relevante en el estudio del catalizador de FCC, esta señal no se tiene en cuenta para efectos de cuantificación.



**Figura 9.** Espectro XPS de alta resolución para la señal C 1s de la muestra Ecat-1.

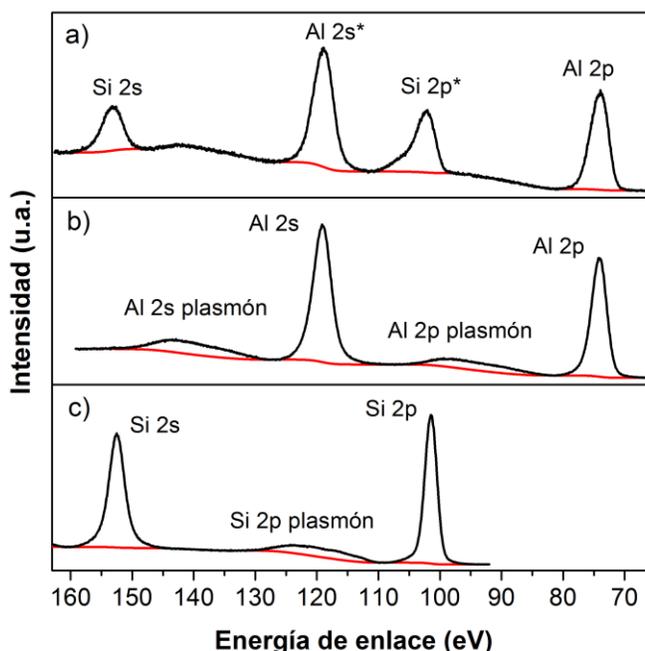
De este modo, la señal C 1s solo es empleada para ajustar la escala de calibración, asignando el valor de 284,8 eV para la energía de enlace de la señal correspondiente a C-C/C-H.

### **3.2.6. Región Si 2p, Si 2s, Al 2p y Al 2s**

#### **3.2.6.1. Señales Si 2p y Si 2s**

Para el estudio del silicio se tiene la opción de emplear las señales Si 2p o Si 2s. Debido a cercanía entre señales, la señal de Si 2p puede estar interferida por las señales La 4d y el plasmón de la señal Al 2p. En la Figura 10 (Pág. 67) se muestra por separado las señales XPS para la muestra UDH9-65-705 (no contienen níquel ni vanadio) y para la alúmina, en la cual se observa que la señal Si 2p se encuentra cerca al punto máximo de la señal Al 2p plasmón, de modo que al aplicar el método del *background*, no se podría discriminar entre la señal de Si 2p y la señal Al 2p plasmón, y por ende, el área de esta última se puede tomar como parte de la señal Si 2p.

Aunque la señal Si 2s se interfiere con la señal Al 2s plasmón, se resalta que la señal Si 2s está desplazada del punto máximo de la señal Al 2s plasmón, de modo que el *background* aplicado permitiría corregir esta interferencia. Para demostrar el efecto que tienen las señales La 4d y Al 2p plasmón sobre la señal de Si 2p observada (denotada a continuación como Si 2p\*), se monitoreó el área corregida de la señal Si 2p\* en diferentes muestras de catalizadores (con contenido despreciable de Ni y V) y en las muestras de referencia, y se comparó con el área corregida de las señales La 3d<sub>5/2</sub>, Al 2s y Si 2s, ya que estas últimas están relacionadas proporcionalmente con las señales La 4d, Al 2p plasmón y Si 2p respectivamente. Los resultados se expresan en la Tabla 7 (Pág. 68).



**Figura 10.** Región Al 2p / Si 2p / Al 2s / Si 2s para las muestras a) UDH-1, b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y c)  $\text{SiO}_2$ .

Como se puede observar, la interferencia en conjunto por parte del lantano y del aluminio generaron un incremento del área en la señal Si 2p\* (respecto a la señal Si 2s) entre el 25 y 69% para las muestras analizadas. Para una muestra de  $\text{SiO}_2$ , esta discrepancia es de aproximadamente 9% y puede ser causada por discrepancias de los factores RSF empleados.

Para una muestra sin contenido de lantano (ASA), la discrepancia es significativamente inferior con respecto a las muestras con lantano, lo que indica que la interferencia por parte de la señal La 4d es más significativa que la del aluminio 2p plasmón. La señal de Si 2p\* corresponde a una contribución de las señales Si 2p, La 4d y la señal Al 2p plasmón. Asumiendo que:  $\text{Ac}(\text{Si } 2p) = K_1 \times \text{Ac}(\text{Si } 2s)$ ;  $\text{Ac}(\text{Al } 2p \text{ plasmón}) = K_2 \times \text{Ac}(\text{Al } 2s)$  y  $\text{Ac}(\text{La } 4d) = K_3 \times \text{Ac}(\text{La } 3d_{5/2})$ , en donde se emplea el RSF de la señal Si 2p para tratar las señales La 4d y Al 2s plasmón, la señal Si 2p\* puede ser expresada acorde a la ecuación 5.

**Tabla 7.** Comparación del área corregida de las señales Si 2p\* y Si 2s.

Muestra	Ac(Si 2s)	Ac(Al 2p)	Ac(La 3d) <sup>b</sup>	Ac(Si 2p)	$\frac{\text{Ac (Si 2p)}}{\text{Ac (Si 2s)}}$
<b>Ecat-1 [m]</b>	13.663	17.128	642	19.138	1,40
<b>CPS100-50-780</b>	10.735	20.645	1.056	17.445	1,63
<b>CM120-50-780</b>	16.077	52.496	1.541	26.081	1,62
<b>UDH9-65-705</b>	8.477	26.531	798	1.3843	1,63
<b>UDH30-20-760</b>	17.542	54.589	1.660	28.822	1,64
<b>UDH30-65-760</b>	19.402	53.563	2.206	32.809	1,69
<b>Ecat-A</b>	30.072	37.059	929	37.543	1,25
<b>Ecat-B</b>	24.947	32.176	1.590	36.787	1,47
<b>ASA <sup>a</sup></b>	45.967	64.005	0	53.845	1,17
<b>SiO<sub>2</sub></b>	69.866	0	0	76.339	1,09

[m] indica que la muestra ha sido macerada.

<sup>a</sup> La muestra ASA corresponde a un aluminosilicato amorfo cuya síntesis no se especifica en el presente trabajo.

<sup>b</sup> El área corregida de la señal La 3d se toma acorde a la sección 3.2.9.

$$\text{Ac(Si 2p}^*) = K_1 \times \text{Ac(Si 2s)} + K_2 \times \text{Ac(La 3d)} + K_3 \times \text{Ac(Al 2s)} \quad (5)$$

Usando el método de regresión lineal múltiple para determinar los valores de los coeficientes de la ecuación 5, empleando las muestras presentes en la Tabla 7 (sin contenido de Ni y V), se obtiene la siguiente expresión:

$$\text{Ac(Si 2p}^*) = 1,096 \times \text{Ac(Si 2s)} + 0,0464 \times \text{Ac(Al 2s)} + 4,251 \times \text{Ac(La 3d}_{5/2}) \quad (6)$$

El parámetro  $R^2$  de la correspondencia entre el valor Si 2p\* calculado y el experimental es de 0,99, lo que demuestra la validez de la ecuación 6 (ver Anexo E). Realizando el mismo procedimiento, pero normalizando los valores de modo que el valor más alto para cada señal corresponda a 1, se obtiene el siguiente modelo:

$$Ac(\text{Si } 2p^*) = 1,003 \times Ac(\text{Si } 2s) + 0,0389 \times Ac(\text{Al } 2s) + 0,123 \times Ac(\text{La } 3d) \quad (7)$$

Dado por la magnitud de los coeficientes, se demuestra que la señal La 4d genera mayor grado de interferencia sobre la señal de Si 2p\*, que el componente del Al 2p plasmón, ya que este presenta mayor valor de coeficiente. De este modo, se concluye que la señal más conveniente para llevar a cabo el estudio del silicio es la señal de Si 2s. Debido a que solo se tiene interés en el estudio del contenido elemental de silicio, su análisis se realiza por regiones y sin involucrar procedimientos de especiación.

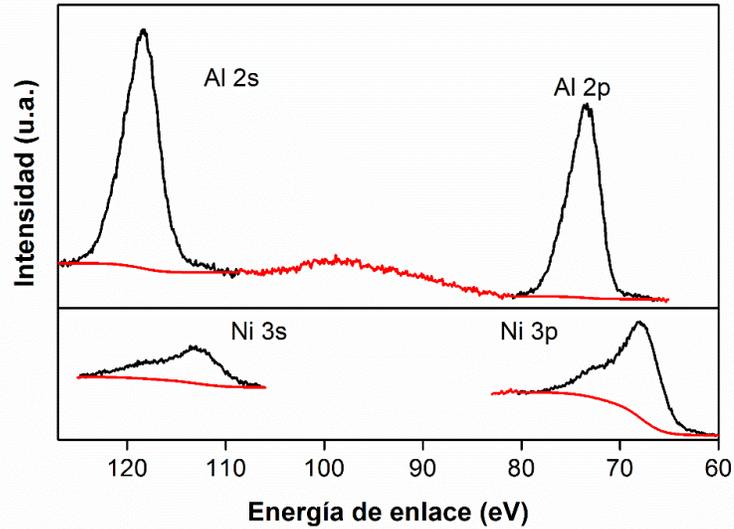
#### **3.2.6.2. Señales Al 2p y Al 2s**

Para el caso del aluminio se tienen dos posibles señales para su estudio: Al 2p y Al 2s. La señal Al 2p puede verse interferida por las señales Ni 3p y V 3s, en donde se espera que para altas concentraciones de níquel, la interferencia causada por la señal Ni 3p sea significativa, ya que como se observa en la Figura 11, parte de esta señal se solapa con la señal Al 2p y no lograría ser fácilmente separada mediante un procedimiento de ajuste de señales convencional.

Para el caso de la señal Al 2s, esta es interferida por la señal Ni 3s y Si 2p plasmón (ver Figura 10, Pág. 67). Ya que el área de la señal Ni 3s es menor que la de la señal Ni 3p, y además de que el área de la señal Al 2s es mayor que el área de la señal Al 2p, se espera que la interferencia causada por la señal Ni 3s a la señal Al 2s sea menor que la causada por la señal Ni 3p a la señal Al 2p, y por ende, esta señal podría llegar a emplearse más fácilmente para estudiar el contenido de aluminio, para muestras con alto contenido de níquel.

Con el objetivo de eliminar la interferencia causada por la señal Si 2p plasmón a la señal Al 2s, se monitoreó el área corregida de las señales Al 2p y Al 2s observada (denotada como Al 2s\*) para una serie de muestras de catalizador con contenido

despreciable de níquel y vanadio; para este tipo de muestras se asume el área de la señal Al 2p como libre de interferencias. Los resultados se expresan en la Tabla 8.



**Figura 11.** Interferencia casada por las señales Ni 3p y Ni 3s (ejemplificadas usando la especie Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a las señales Al 2p y Al 2s respectivamente (ejemplificadas mediante la muestra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Como se logra observar, el área obtenida con la señal de Al 2s\* (la señal Al 2s\* corresponde a una contribución de las señales Al 2s, Ni 3s y Si 2p plasmón) es ligeramente mayor al área obtenida con la señal Al 2p, tanto para las muestras de catalizador FCC analizadas como para la muestra de referencia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, además, esta discrepancia es levemente mayor para las muestras que exhiben alta relación Si/Al, indicando así el efecto que tiene la señal plasmón del silicio. Asumiendo que  $Ac(Al\ 2s) = C_1 \times Ac(Al\ 2p)$  y  $Ac(Si\ 2p\ plasmón) = C_2 \times Ac(Si\ 2s)$ , la señal Al 2s\* corresponde a:

$$Ac(Al\ 2s^*) = C_1 \times Ac(Al\ 2p) + C_2 \times Ac(Si\ 2s) \quad (8)$$

**Tabla 8.** Comparación del área corregida de las señales Al 2p y Al 2s\*.

Muestra	Ac(Al 2p)	Ac(Si 2s)	Ac(Al 2s*)	Si/Al <sup>a</sup>	$\frac{Ac(Al\ 2s)}{Ac(Al\ 2p)}$
<b>Ecat-1 [m]</b>	17.128	13.663	18.354	0,798	1,072
<b>CPS100-50-780</b>	20.645	10.735	21.352	0,520	1,034
<b>CMI20-50-780</b>	52.496	16.077	55.077	0,306	1,049
<b>UDH9-65-705</b>	26.531	8.477	27.759	0,319	1,046
<b>UDH30-20-760</b>	54.589	17.542	56.577	0,321	1,036
<b>UDH30-65-760</b>	53.563	19.402	55.003	0,362	1,027
<b>Ecat-A</b>	37.059	30.072	40.836	0,811	1,102
<b>Ecat-B</b>	32.176	24.947	35.098	0,775	1,091
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	91.701	0	97.140	0,000	1,059

<sup>a</sup> calculada con la señal Al 2p.

Aplicando el método de regresión lineal múltiple para muestras sin Ni y V en superficie, con el fin de determinar los coeficientes C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>, la ecuación 8 es transformada en la siguiente expresión:

$$Al\ 2s^* = 1,048 \times Ac(Al\ 2p) + 0,0230 \times Ac(Si\ 2s) \quad (9)$$

El parámetro R<sup>2</sup> para la correspondencia entre el valor del área corregida de la señal Al 2s\* calculada y el valor experimental es de 0,99, lo que demuestra la validez de la ecuación 9 (ver Anexo E). De este modo, la ecuación 9 permite eliminar la interferencia causada por la señal Si 2p plasmón a la señal Al 2s.

Posteriormente, con el objetivo poder corregir la interferencia causada por la señal Ni 3s, se buscó la forma de calcular o predecir la contribución de esta señal, a partir de la señal Ni 2p. Para este propósito se emplearon las muestras SiO<sub>2</sub> y Ni/SiO<sub>2</sub> (5), para las cuales se estudió las señales Ni 2p, Si 2s y Si 2p plasmón

(para este último se emplea el RSF de la señal Al 2s); los resultados se muestran en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Área corregida para las señales Si 2s, Si 2p plasmón y Ni 2p para las muestras SiO<sub>2</sub> y Ni/SiO<sub>2</sub> (5).

Muestra	Ac (Ni 2p)	Ac(Si 2s)	Ac(Si 2p plasm.)	Ac(Si 2p plasm. + Ni 3s) <sup>c</sup>	Ac(Ni 3s)	$\frac{Ac(Ni\ 3s)}{Ac(Ni\ 2p)}$
SiO <sub>2</sub>	0	43.461	15.040	15.040		
Ni/SiO <sub>2</sub> (5)	7.198	33.448	11.573 <sup>a</sup>	15.565	3.992 <sup>b</sup>	0,55
Ni/SiO <sub>2</sub> (5)x2	8.411	30.139	10.428 <sup>a</sup>	15.595	5.167 <sup>b</sup>	0,61

<sup>a</sup> Calculado a partir de 0,346 x Ac(Si 2s).

<sup>b</sup> Calculado a partir de [Ni 3s + Si 2p plasmón] - [Si 2p plasmón calculada]<sup>a</sup>.

<sup>c</sup> Corresponde a la contribución de las señales Si 2p plasmón y Ni 3s. Es equivalente a la señal Al 2s\*.

Como se puede observar, para la muestra de SiO<sub>2</sub>, la relación Si 2p plasmón / Si 2s es aproximadamente 0,346. A partir de esta relación se calculó el área de la señal Si 2p plasmón para las muestras Ni/SiO<sub>2</sub> (5), y esta última fue sustraída del área de la región Si 2p plasmón / Ni 3s de estas muestras, con el fin de obtener una estimación de la contribución del área de la señal Ni 3s. Posteriormente, esta área se comparó con la de la señal Ni 2p, encontrándose una relación Ni 3s / Ni 2p cercana a 0,58; de este modo la contribución de la señal Ni 3s a la señal Al 2s es aproximadamente 0,58xAc(Ni 2p). Introduciendo este último factor a la ecuación 9 se obtiene la ecuación 10.

$$Al\ 2s\ * = 1,048 \times Ac(Al\ 2p) + 0,0230 \times Ac(Si\ 2s) + 0,58 \times Ac(Ni\ 2p) \quad (10)$$

Para casos donde la concentración de Ni y V es despreciable, la señal de Al 2p puede ser usada directamente para cuantificar el contenido de aluminio, no obstante, cuando la concentración de estos metales es alta, se requieren

procedimientos complejos de ajuste de señales. La dificultad para modelar las señales Ni 3p y V 3s radica en la presencia de señales satélites las cuales dificultan el ajuste. Para muestras con alta concentración de Ni y V, una opción viable para estudiar el aluminio es calcular el área de la señal Al 2p indirectamente, empleando las señales Al 2s, Si 2s y Ni 2p mediante la expresión expuesta en la Ecuación 11. De este modo la señal Al 2p equivale a:

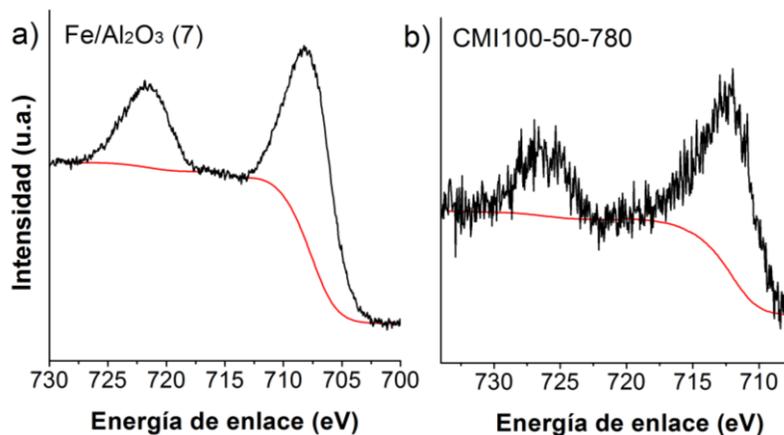
$$\text{Al 2p} = \frac{\text{Al 2s} * -0,0230 \times \text{Ac (Si 2s)} - 0,58 \times \text{Ac (Ni 2p)}}{1,048} \quad (11)$$

Este modelo se asume como la opción más indicada para estudiar el contenido aluminio ya que no presenta complicaciones debido al ajuste de las señales Ni 3p y V 3s.

### 3.2.7. Región Fe 2p

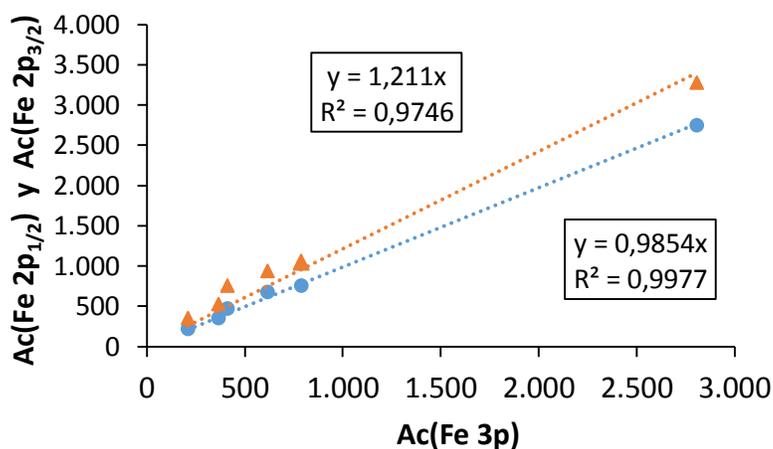
La señal Fe 2p suele interpretarse de diferentes formas, sin embargo se resalta la metodología donde se emplean dos regiones con *background* Shirley, tomando por separado las señales Fe 2p<sub>3/2</sub> y Fe 2p<sub>1/2</sub> (Biesinger et al. 2011). Este método de ajuste se muestra en la Figura 12, para la muestra Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7) y la muestra CMI100-50-780.

En el presente trabajo no se pretende realizar una especiación del hierro presente en el catalizador, sino solo determinar el contenido de este elemento en superficie. En este sentido, resulta indispensable asegurar que el valor del área tomada para la cuantificación corresponda a la concentración real de hierro. La señal Fe 3p se toma como referencia para determinar la forma de estudiar la señal Fe 2p, ya que en los catalizadores de FCC, la señal Fe 3p está libre de interferencias de otros elementos. Adicionalmente, las componentes Fe 3p<sub>3/2</sub> y Fe 3p<sub>1/2</sub> de esta señal se encuentran solapadas, de modo que solo se observa una sola señal.



**Figura 12.** Espectros de alta resolución de la señal Fe 2p para las muestras a) Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7) y b) CMI100-50-780.

El área de las señales Fe 2p<sub>3/2</sub> y Fe 2p<sub>1/2</sub> (usando dos regiones con *background* Shirley) fueron monitoreadas y comparadas con la señal Fe 3p. Los resultados se muestran en la Figura 13. El ajuste lineal se realiza forzando la intersección en el punto (0,0).



**Figura 13.** Área corregida para las señales Fe 2p<sub>1/2</sub> (azul) y Fe 2p<sub>3/2</sub> (naranja) en función de la señal Fe 3p.

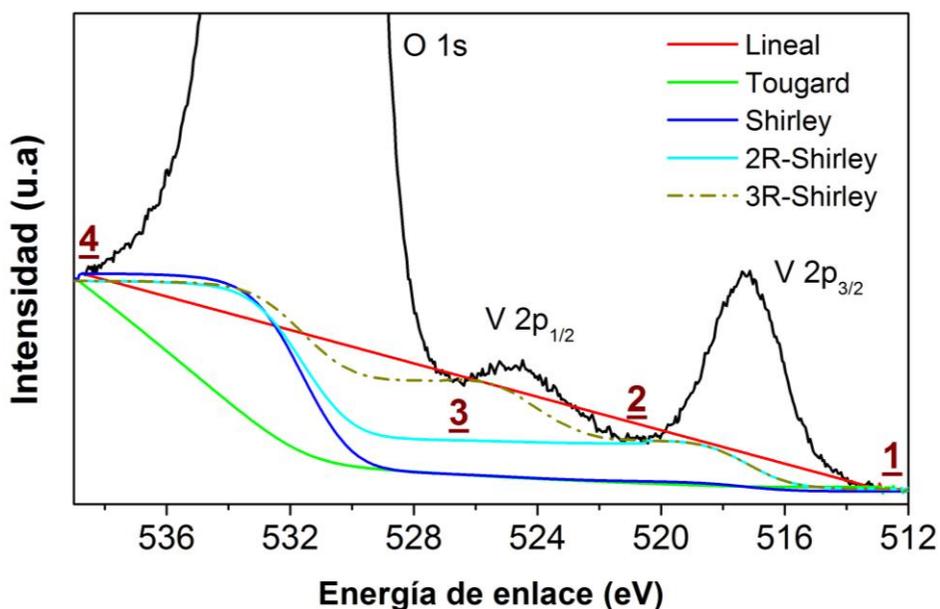
De esta gráfica se observa que el área corregida de la región Fe 2p<sub>1/2</sub> presenta un valor similar con el área corregida de la señal Fe 3p, ya que el valor de la pendiente es cercano a 1. Por otro lado, el área de la señal Fe 2p<sub>3/2</sub> discrepa significativamente de la señal Fe 3p, generando un mayor valor para el área esperada, sin embargo, ambas presentan una relación proporcional con respecto a la señal Fe 3p. En este sentido se concluye Fe 2p<sub>1/2</sub> es la mejor señal para estudiar el hierro en este tipo de muestras, ya que su área presenta mayor concordancia con la encontrada para la señal Fe 3p.

### **3.2.8. Región O 1s / V 2p:**

La señal V 2p ha sido ampliamente estudiada empleando *background* tipo Shirley, cubriendo las señales O 1s y V 2p (Biesinger et al. 2010). La aplicación de un background lineal para la región O1s / V 2p de la muestra CMI100-50-780 conllevó a problemas de intersección entre el background y el espectro, tal como se muestra en la Figura 14. Para este mismo caso, el background tipo *Shirley* y *Tougaard* no presentaron un aparente impedimento para modelar el background de esta región. Adicionalmente, el background tipo Shirley realizado mediante 2 regiones (2R-Shirley) o tres regiones (3R-Shirley), también constituyen una alternativa aceptable para estudiar esta región (ver Figura 14).

Para escoger el método de *background* más apropiado para estudiar esta región, resulta necesario conocer la naturaleza de las señales presentes. Para catalizadores de FCC después de realizado el procedimiento de calcinación, se espera que el vanadio esté principalmente en estado de oxidación 5+. La señal V 2p<sub>3/2</sub> correspondiente a vanadio 5+ presenta una energía de enlace cercana a 517,2 eV (Ocelli & Stencel 1988; Biesinger et al. 2010), la cual fue similar a la observada para la misma señal de vanadio en los catalizadores de FCC estudiados; adicionalmente, no resultó necesario el uso de señales adicionales

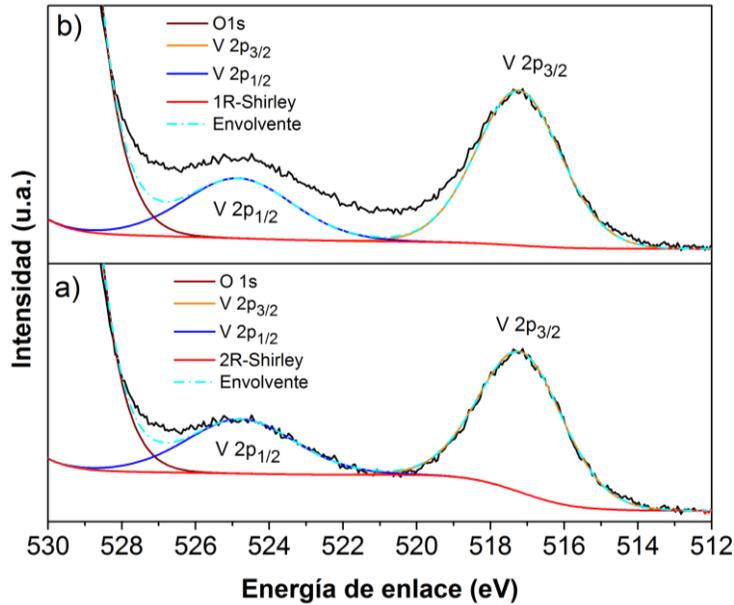
correspondientes a vanadio 4+ para realizar el ajuste de señales, por lo que se deduce que el vanadio en el catalizador está como vanadio 5+.



**Figura 14.** Diferentes modelos de background para la región O 1s / V 2p.

La señal de vanadio V 2p presenta efecto de acoplamiento espín-orbital, en donde el valor de separación de energía asociada a este fenómeno está entre 7,3 – 7,6 eV (Biesinger et al. 2010). Como se observa en la Figura 15(a), el background tipo Shirley, tomado desde el punto 1 al 4 genera un área entre los segmentos 2-3, la cual no es posible justificar adecuadamente. Cuando el background se hace empleando 3 regiones delimitados por los segmentos 1-2, 2-3 y 3-4 (ver Figura 14), el área que corresponde a la señal V 2p<sub>1/2</sub> es inferior a la esperada teniendo en cuenta de que esta debe ser la mitad del área de la señal V 2p<sub>3/2</sub>.

Cuando el background se hace con los segmentos 1-2 y 2-4 se obtiene el mejor ajuste, ya que se logra cumplir satisfactoriamente con las restricciones de acoplamiento spin-orbital del vanadio 5+ (Ver Figura 15(b)).



**Figura 15.** a) Background 1R-Shirley y b) Background 2R-Shirley aplicado a la región O 1s/V 2p de la muestra CMI100-50-780.

De este modo se asume el background 2R-Shirley como la mejor opción para estudiar esta región. Respecto a la señal O 1s, debido a la amplia variedad de especies que aportan a esta señal, no se realizó su estudio mediante un procedimiento de ajuste de señales modelantes. Teniendo en cuenta que el segmento 2-4 de la región O 1s / V 2p comprende las señales O 1s y V 2p<sub>1/2</sub> (denotado como O 1s\*), el área de la señal de O 1s puede ser calculada mediante el uso de este segmento y sustrayendo la contribución de la señal V 2p<sub>1/2</sub> mediante la Ecuación 12:

$$\begin{aligned}
 Ac(O\ 1s) &= Ac(O\ 1s\ *) - \frac{RSF(V\ 2p_{1/2})}{RSF(O\ 1s)} \times Ac(V\ 2p_{3/2}) \\
 &= Ac(O\ 1s\ *) - \frac{3,13}{2,77} Ac(V\ 2p_{3/2})
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

### 3.2.9. Región Ni 2p / La 3d / Fe 2s

La región Ni 2p / La 3d / Fe 2s está constituida por la contribución de las señales Ni 2p, La 3d y Fe 2s. La presencia de lantano en esta región puede ser evidenciada mediante la señal La 3d<sub>5/2</sub>, la cual no presenta interferencias con otros elementos. De igual manera es posible evidenciar la presencia de níquel mediante la señal Ni 2p<sub>1/2</sub>, ya que esta no presenta interferencias con otros elementos.

Para la muestra Ecat-1, la cual presenta una muy baja concentración de níquel en superficie (no se detecta empleando la señal Ni 2p<sub>1/2</sub>), los modelos típicos de *background* tipo lineal o Shirley (una región) no ofrecen una solución adecuada para modelar la línea base, ya que estos se sitúan por encima del espectro en ciertas regiones del mismo espectro (ver Figura 16(a)). Este fenómeno se evidencia también en la muestra de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Figura 16(b)), indicando que este inconveniente está relacionado con la señal La 3d.

De manera cualitativa se observa que para la muestra Ecat-1, el área generada por la señal La 3d es la que más contribuye a esta región, por lo cual se espera que el *background* en esta región pueda ser descrito mediante un procedimiento aplicable a la señal individual de La 3d para especies La<sup>3+</sup>. De este modo se requiere estudiar individualmente la señal de La 3d para determinar el *background* que mejor modele esta región.

#### 3.2.9.1. Señal La 3d (La<sup>3+</sup>)

##### **Definición del *background***

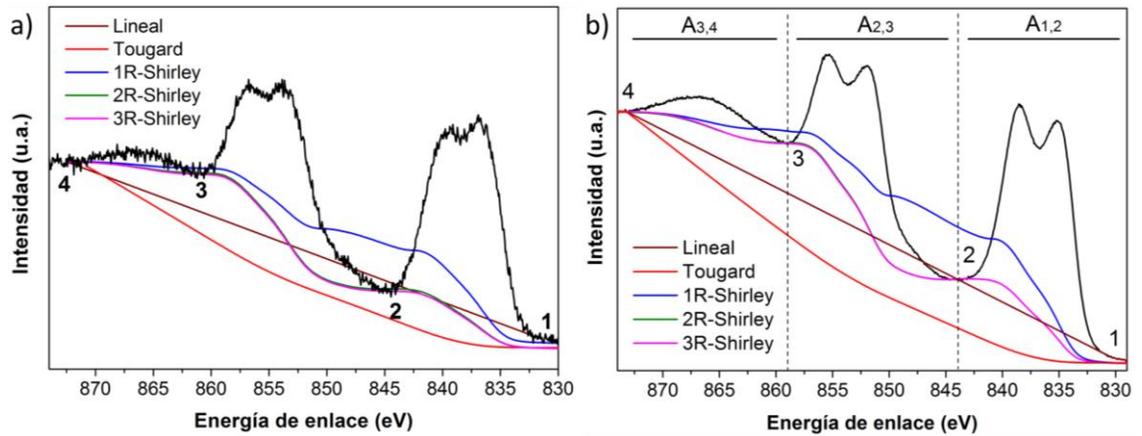
La señal La 3d para especies de La<sup>3+</sup> (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o La(OH)<sub>3</sub>) puede ser interpretada como la contribución de las señales descritas en la sección 1.2.3 (Estado del arte). Cuando se emplea una fuente con ánodo de aluminio para realizar el análisis, la señal La 3d se ve interferida por la señal Auger La M<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub> (abreviada como La

MNN), lo cual dificulta significativamente el modelamiento del background y el procedimiento de ajuste de la señal La 3d.

Un análisis por simple inspección en el modelo de ajuste reportado por *Sunding* y colaboradores (Sunding et al. 2011) (donde la corrección por interferencia de la señal Auger La MNN se corrige empleando un segundo ánodo de magnesio) muestra que en los puntos con energía de enlace cercanos a: 830, 845, 862 y 873 eV, el *background* Shirley empleado converge o es muy cercano a la señal. Estos puntos se nombran en este trabajo como 1, 2, 3 y 4 en orden ascendente de energía de enlace. Este aspecto puede sugerir que la señal La 3d puede ser modelada empleando múltiples regiones acotadas por los puntos de intersección 1, 2, 3 y 4. Partiendo de esta hipótesis, se realizó el modelamiento del background empleando 3 regiones -3R-Shirley- (rangos: 1-2, 2-3 y 3-4) y 2 regiones -2R-Shirley- (rangos: 1-2 y 2-4), y se verificó cuál de estos dos métodos genera resultados más adecuados.

Como se observa en la Figura 16, el *background* realizado aplicando ya sea 2 o 3 regiones, son equivalentes entre sí para muestras con baja (catalizador de FCC) o alta ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) concentración de lantano (empleando para ambos casos 100 eV de E.Pass). Para verificar si esta forma de *background* (de 2 o 3 regiones) es apropiada para estudiar la señal de La 3d, se corrobora que haya congruencia en las áreas obtenidas con este método de línea base.

El área entre los puntos 1 y 2 ( $A_{1,2}$ ) corresponde a la señal de La  $3d_{5/2}$  (ver Figura 16). El área entre los puntos 3 y 4 ( $A_{3,4}$ ) corresponde al área de la señal La  $3d_{3/2}$  plasmón. El área entre los puntos 2 y 3 ( $A_{2,3}$ ) contiene la señal de La  $3d_{3/2}$  y el plasmón de la señal La  $3d_{5/2}$ . Ya que las restricciones teóricas de relación de área por efecto acoplamiento espín-orbital se cumplen acorde a lo reportado por *Sunding* y colaboradores (Sunding et al. 2011), el área del segmento  $A_{2,3}$  debe ser igual a la ecuación 13.



**Figura 16.** Posibles modelos para la determinación del *background* en la región Ni 2p / La 3d / Fe 2s para las muestras a) Ecat-1 y b) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$A_{2,3} = \frac{2}{3}A_{1,2} + \frac{3}{2}A_{3,4} \quad (13)$$

Las áreas obtenidas aplicando el modelamiento de *background* con 3 regiones (3R-Shirley) se expresan en la Tabla 10. Como se puede observar, para muestras con alto contenido atómico de lantano superficial, como en el caso del La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esta suposición no es válida ya que el área A<sub>2,3</sub> calculada no corresponde con la experimentalmente obtenida. Esto puede deberse que a la señal La MNN causa un aumento en el área de la región A<sub>3,4</sub>, la cual corresponde a la señal plasmón del componente La 3d<sub>3/2</sub>. Por otra parte, para concentraciones relativamente bajas de lantano superficial, tal como las encontradas en los catalizadores de FCC, esta suposición se vuelve válida ya que el área A<sub>2,3</sub> calculada corresponde con el área A<sub>2,3</sub> experimental. De este modo se concluye que la señal La 3d para muestras con baja concentración de lantano puede ser estudiada empleando *background* tipo Shirley con diferentes regiones. El uso de 2 o 3 regiones para la aplicación del background Shirley genera resultados equivalentes, no obstante, el uso de 2

regiones es más conveniente para casos en donde halla la presencia de la señal Ni 2p.

**Tabla 10.** Congruencia de áreas para el modelo de background Shirley de 3 regiones (3R-Shirley).

Señal	UDH9-65-705	Ecat-1	La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Promedio <sup>b</sup>	Error (%) <sup>b</sup>
A <sub>1,2</sub> <sup>a</sup>	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,0
A <sub>2,3</sub> <sup>a</sup>	0,760	0,758	0,738	0,711	0,759	0,3
A <sub>3,4</sub> <sup>a</sup>	0,060	0,063	0,056	0,157	0,062	4,0
A <sub>2,3</sub> <sup>a</sup> calc.	0,757	0,761	0,751	0,902	0,759	0,5
% Error A <sub>2,3</sub> <sup>d</sup>	0,4	0,4	-1,8	-26,8		
% At <sup>c</sup>	0,73	0,94	1,6	15.6		

<sup>a</sup> Las áreas de expresan con relación al área A<sub>1,2</sub> de cada muestra.

<sup>b</sup> Se excluyen las muestras La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5). Se calcula a partir de  $|X1 - X2| \times 100/\bar{X}$ .

<sup>c</sup> Incluyendo el contenido de carbono.

<sup>d</sup> (experimental – calculada)x100/experimental.

### Parámetros de ajuste de la señal La 3d

Las formas de ajuste de señales usualmente empleadas para estudiar la señal La 3d se resume en la sección (1.2.3) del Estado del Arte. Por simplicidad, el modelo empleado por *Mullica* y colaboradores resulta más favorable para realizar el estudio de la señal La 3d, ya que involucra menos señales con respecto al modelo de *Sunding* y colaboradores. Este modelo se pone a prueba, pero se le aplican las restricciones encontradas por *Sunding* y colaboradores, generando así las restricciones 1 - 6 expresadas en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Restricciones empleadas en el modelo de ajuste para la señal La 3d.

<b>Tipo de restricción</b>	<b>Ecuación que representa la restricción</b>
<b>Restricciones teóricas aplicadas</b>	1. $A(\text{La}3)=0,667A(\text{La}1)$
	2. $A(\text{La}4)=0,667A(\text{La}2)$
	3. $A(\text{La}6)=0,667A(\text{La}5)$
	4. $\text{FWHM}[\text{La}(3,1)]=1$
	5. $\text{FWHM}[\text{La}(4,2)]=1$
	6. $\text{FWHM}[\text{La}(6,5)]=1$
<b>Restricciones a verificar y determinar</b>	7. $eV[\text{La}(2,1)] = eV[\text{La}(3,4)]$
	8. $eV[\text{La}(1,2)]= 3,57$
	9. $eV[\text{La}(3,1)]= 16,7$
	10. $eV[\text{La}(6,5)]=16,7$
<b>Parámetros libres</b>	11. $A(\text{La}1)$
	12. $A(\text{La}2)$
	13. $A(\text{La}5)$
	14. $\text{FWHM}(\text{La}1)$
	15. $\text{FWHM}(\text{La}2)$
	16. $\text{FWHM}(\text{La}5)$
	17. $eV(\text{La}1)$
	18. $eV(\text{La}5)$

Para verificar la restricción 7 y determinar los valores que aplicarían para las restricciones 8 a 10, se estudiaron estas restricciones empleando diferentes muestras de catalizador con contenido despreciable de Ni y Fe; para el ajuste de señales solo se usaron las restricciones 1 – 6; los resultados se muestran en la

Tabla 12. Como se puede observar, la restricción 7 se cumple satisfactoriamente, indicando que la separación de la señal satélite no depende del estado de acoplamiento espín-orbital. Los valores que aplican para las restricciones 8 – 10 son 3,57, 16,7 y 16,7 eV respectivamente.

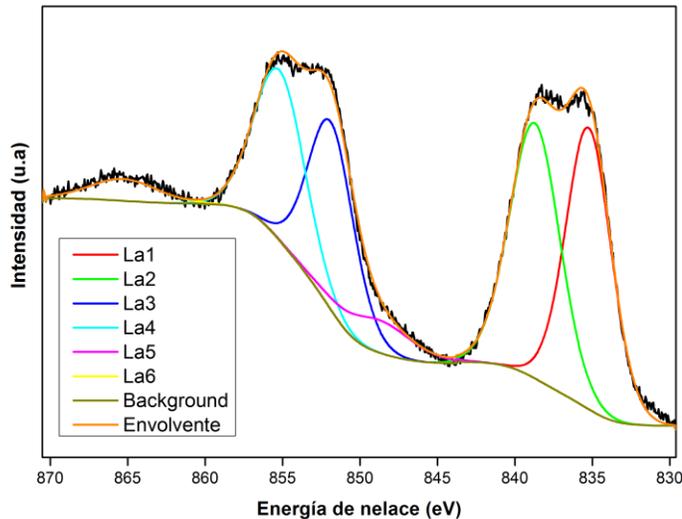
**Tabla 12.** Relaciones experimentales de área y posición encontradas para diferentes muestras de catalizador de FCC gastado.

Nombre	CPS100- 50-780	UDH20- 50-780	CMI20- 50-780	Ecat-1	Ecat-1 [m]	$\bar{X}$	%C.V
eV(La2)-eV(La1)	3,60	3,56	3,58	3,55	3,57	3,57	0,54
eV(La4)-eV(La3)	3,60	3,56	3,58	3,48	3,62	3,57	1,51
eV(La3)-eV(La1)	16,83	16,76	16,64	16,70	16,59	16,70	0,57
eV(La5)-eV(La1)	13,62	13,47	13,06	13,71	12,54	13,28	3,64
eV(La6)-eV(La3)	12,07	13,11	13,54	13,33	12,75	12,96	4,45
A(La2)/A(La1)	0,523	0,767	0,706	0,794	0,507	0,66	20,60
$\frac{A(La5)}{A(La1) + A(La2)}$	0,121	0,092	0,092	0,104	0,099	0,10	11,94
$\frac{A(La6)}{A(La3) + A(La4)}$	0,121	0,106	0,092	0,120	0,099	0,11	11,90

%C.V= Coeficiente de variación calculado a partir de la expresión  $\sigma \times 100/\bar{X}$ .

[m] indica que la muestra ha sido macerada.

Ya establecidas las restricciones 1-10 mencionadas anteriormente, solo se requiere conocer los parámetros: eV(La1), eV(La5), FWHM(La1), FWHM(La2), FWHM(La5), A(La1), A(La2) y A(La5) para realizar el ajuste total de la señal de La 3d, es decir, solo 8 grados de libertad. Un ejemplo del modelo de ajuste se muestra en la Figura 17. Adicionalmente, como se observa en la Tabla 12, la relación de áreas para las señales La1 y La2 no es equivalente para todas las muestras, indicando así que no se puede implementar una restricción de equivalencia de áreas entre La1 y La2.



**Figura 17.** Ajuste de señales para la señal La 3d para la muestra de La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5), usando las restricciones 1-6 expresadas en la Tabla 11.

De forma similar, aunque se cumple la restricción  $A(\text{La5})=1,5x A(\text{La6})$ , la relación  $A(\text{La5})/[A(\text{La1})+A(\text{La2})]$  no es equivalente para todas las muestras, reflejando así el hecho de que la señal plasmón depende del material analizado. Además, la señal Auger La MNN puede estar afectando levemente a las señales plasmones.

La elección de cuál señal o qué porción de la señal se debe seleccionar para la cuantificación de elementos empleando señales con alta cantidad de satélites y plasmones, como es el caso de la señal La 3d, resulta un aspecto tedioso. Acorde con lo reportado por *Sunding* y colaboradores, una buena cuantificación se logra empleando la totalidad de la señal La 4d, incluyendo las señales satélites, no obstante, esta señal es de baja intensidad, y para las muestras de catalizadores de FCC empleadas, el uso de esta señal no resulta conveniente.

La señal La 4d puede ser usada indirectamente, mediante el uso de la señal La 3d<sub>5/2</sub>, y relacionando matemáticamente esta última con la señal La 4d. La relación entre estas señales se estudió para la muestra La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, encontrándose una relación

La 4d / La 3d<sub>5/2</sub> (suma de las señales La1 y La2) de 1,103. De este modo el área corregida de la señal La 4d (la cual se emplea para determinar la concentración de lantano) equivale a 1,103xAc(La 3d<sub>5/2</sub>).

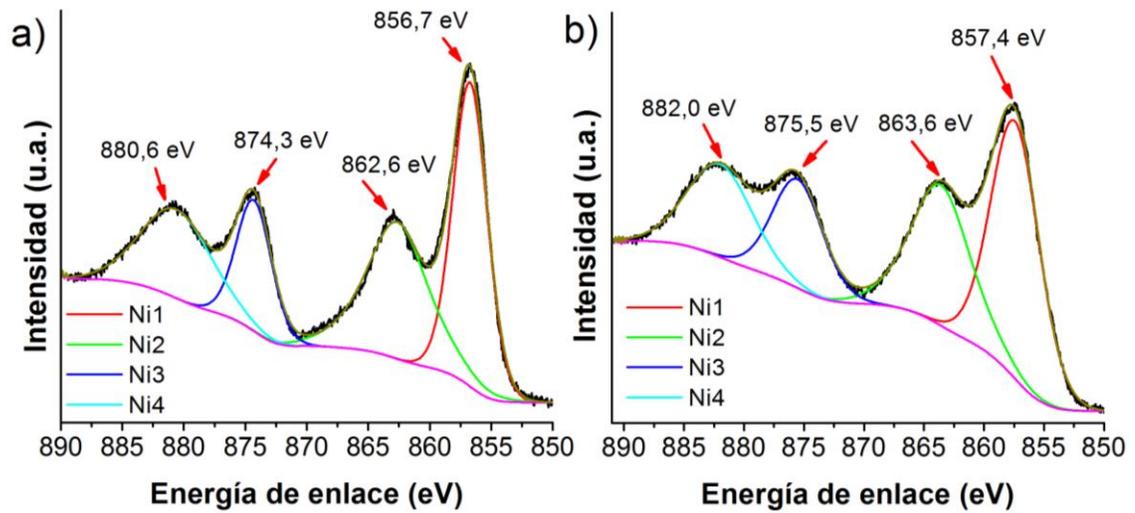
### 3.2.9.2. Señal de Ni 2p

#### Parámetros de ajuste para las señales Ni 2p de las especies NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiSiO<sub>3</sub>

Acorde a lo reportado por diversos autores, las especies más representativas de níquel en catalizadores de FCC gastados (obtenido después del proceso de calcinación) corresponden a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiSiO<sub>3</sub> (Petti et al. 1998; Busca et al. 2014; Bayraktar 2004). Teniendo en cuenta esta información, se realizó un estudio para demostrar que estas señales puedan ser modeladas mediante un mismo tipo de ajuste (restricciones), ya que este aspecto, aunque ha sido usado, no ha sido estudiado detalladamente por anteriores publicaciones.

Como se observa en la Figura 18(a), la señal Ni 2p de la muestra de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5) puede ser modelada empleando 4 señales; estas señales se nombran como: Ni1, Ni2, Ni3 y Ni4 en orden ascendente de energía de enlace. Las señales Ni1, Ni3 y Ni 4 fueron modeladas empleando señales GL(30), mientras que la señal Ni2 fue modelada satisfactoriamente usando una función GL(60). El ajuste se llevó a cabo sin emplear ninguna restricción de área, posición o FWHM. Las relaciones de áreas obtenidas para las señales modelantes se expresan en la Tabla 13 (Pág. 87).

Como se puede observar para la muestra Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5), la relación de áreas Ni3/Ni1 y Ni4/Ni2 no son iguales entre sí. Adicionalmente, las áreas correspondientes a las zonas Ni 2p<sub>3/2</sub> y Ni 2p<sub>1/2</sub> no cumplen con la restricción de áreas teórica esperada para el efecto AEO del subnivel p (relación 2:1); esto puede ser ocasionado por la aplicación del modelo de cuatro señales.



**Figura 18.** Ajuste de las señales Ni 2p para las muestras: a) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5) y b) Ni/SiO<sub>2</sub> (5).

De acuerdo a esta información, este tipo de restricciones no se aplicarán con base a lo esperado teóricamente. Adicionalmente, se observa que la relación de señales Ni1/Ni2 y Ni3/Ni4 no son iguales entre sí, lo que indica que el área de las señales satélites (Ni2 y Ni4) depende del estado de acoplamiento espín-orbital.

Para el caso de la muestra Ni/SiO<sub>2</sub> (5), de la cual se espera obtener la especie NiSiO<sub>3</sub>, los valores de relación de área Ni3/Ni1 y Ni4/Ni2 encontrados para la muestra Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5), se lograron aplicar satisfactoriamente a la señal Ni 2p esta muestra, produciendo así el ajuste de señales mostrado en la Figura 18(b). Para la muestra Ni/SiO<sub>2</sub> (5) igualmente se encontró que la relación de las áreas de los componentes Ni 2p<sub>3/2</sub> (Ni1 y Ni2) y Ni 2p<sub>3/2</sub> (Ni3 y Ni4), no corresponden a la relación teóricamente esperada del subnivel p (2:1), pero que es muy similar a las encontradas en la muestra Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5).

Adicionalmente se observó que la relación de señales Ni1/Ni2 y Ni3/Ni4 no son iguales entre sí, y además, no son iguales a los encontrados en la muestra Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5); este aspecto podría tener un efecto directo el procedimiento de ajuste

de señales para la señal Ni 2p observadas en los catalizadores de FCC, ya que esta señal correspondería a la contribución de las especies NiSiO<sub>3</sub> y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Tabla 13.** Relación de áreas para las diferentes señales empleadas en el estudio de la señal Ni 2p.

Muestra	AEO	Señal	Área bruta	$\frac{Ni3}{Ni1}$ y $\frac{Ni4}{Ni2}$	$\frac{Ni1}{Ni2}$ y $\frac{Ni3}{Ni4}$	$\frac{Ni\ 2p_{3/2}}{Ni\ 2p_{1/2}}$
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	2p <sub>3/2</sub>	Ni1	33.683	0,438	1,15	1,80
		Ni2	29.260			
	2p <sub>1/2</sub>	Ni3	14.760	0,689	0,73	
		Ni4	20.150			
Ni/SiO <sub>2</sub> (5)	2p <sub>3/2</sub>	Ni1	61.938	0,438 <sup>a</sup>	1,43	1,85
		Ni2	43.311			
	2p <sub>1/2</sub>	Ni3	27.129	0,689 <sup>a</sup>	0,91	
		Ni4	29.842			
NiO	2p <sub>3/2</sub>	Ni1	44.573			1,76
		Ni2	137.729			
		Ni3	106.083			
		Ni4	11.232			
		Ni5	7.163			
	2p <sub>1/2</sub>	Ni6	19.004			
		Ni7	58.364			
		Ni8	96.616			
NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2p <sub>3/2</sub>	Ni1	2.791	0,438 <sup>a</sup>	1,27	1,73
		Ni2	3.542			
	2p <sub>1/2</sub>	Ni3	1.223	0,689 <sup>a</sup>	2,0	
		Ni4	2.440			

<sup>a</sup> Este valor fue aplicado como restricción de ajuste de señales acorde a los resultados obtenidos para la muestra Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5).

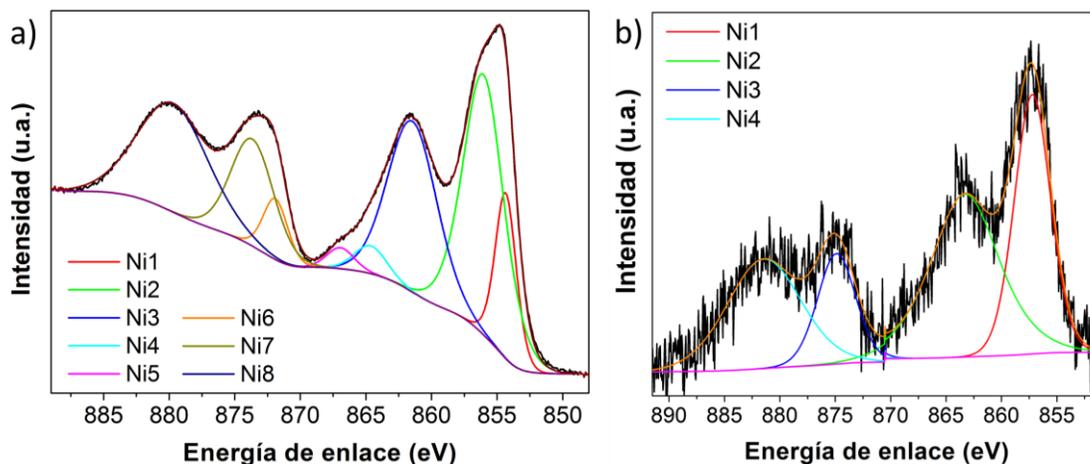
De acuerdo a los resultados de la Tabla 13, para una señal Ni 2p generada a partir de la contribución de las especies NiSiO<sub>3</sub> y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, no se podrían aplicar restricciones relacionando las señales Ni1:Ni2 y Ni3:Ni4, pero sí relacionando las señales Ni1:Ni3 y Ni2:Ni4.

Para la señal Ni 2p observada en las muestras de catalizadores estudiadas, se esperaría encontrar discrepancias entre las relaciones de área Ni1:Ni2 y Ni3:Ni4, para una señal Ni 2p compuesta por las especies NiSiO<sub>3</sub> y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ya que no son equivalentes entre sí.

Respecto a las energías de enlaces de las especies involucradas, se encuentra que la señal Ni 2p para la muestra Ni/SiO<sub>2</sub> (5) tiene una energía de enlace de la señal Ni2 (Ni 2p<sub>3/2</sub>) ligeramente mayor que la muestra Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,7 eV) siendo este valor relativamente similar al valor encontrado por *Petti* y colaboradores (0,4 eV). Esta diferencia de energía de enlace puede generar asimetrías y afectar los atributos de FWHM y posición, para la señal Ni 2p en una muestra problema donde estén presente las especies NiSiO<sub>3</sub> y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En este sentido, para el estudio de la señal Ni 2p en muestras de catalizadores de FCC, no se aplicarán restricciones de posición y FWHM. Con respecto al área, solo se aplicarán restricciones relacionando los componentes Ni3/Ni1 y Ni4/Ni2, ya que estas relaciones son equivalentes para las especies NiSiO<sub>3</sub> y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### **Parámetros de ajuste para las señales Ni 2p en la especie NiO**

La señal Ni 2p de la especie NiO se caracteriza por tener alta complejidad, debido a la presencia de señales satélite tipo multiplete, tal como se muestra en la Figura 19(a) para el componente Ni 2p<sub>3/2</sub> de la muestra de NiO, en donde se emplean las restricciones de área y posición expresadas por *Biesinger* y colaboradores (Biesinger et al. 2011).



**Figura 19.** Modelo de ajuste de señales para la señal Ni 2p de la muestra a) NiO y b) NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Adicionalmente para esta misma muestra, la relación de áreas correspondientes a los componentes Ni 2p<sub>3/2</sub> (Ni1, Ni2, Ni3, Ni4 y Ni5) y Ni 2p<sub>1/2</sub> (Ni6, Ni7 y Ni8) es 1,76, siendo relativamente cercanas a las obtenidas para las muestras NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5) y NiSiO<sub>3</sub> (5) (1,80 y 1,85 respectivamente).

Aunque la señal Ni 2p de la especie NiO (a nivel másico) no logra ser modelada satisfactoriamente empleando solo 4 señales, para bajas concentraciones se esperaría una disminución en la intensidad y la resolución (menor relación S/N), de modo que las señales serían menos definidas, permitiendo así un mejor ajuste para un modelo simple de 4 señales. Como se observa en la Figura 19(b), el modelo de ajuste empleado para las especies NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiSiO<sub>3</sub>, también se puede aplicar a la especie NiO en baja concentración, y adicionalmente se observa que la relación Ni 2p<sub>3/2</sub>/Ni 2p<sub>1/2</sub> es muy similar a la obtenida para la muestra NiO (1,73). La separación de energía de enlace entre las señales Ni1 y Ni2 es de aproximadamente 6,3 eV, lo cual concuerda con lo indicado en la literatura (George & Anandhan 2014); esta separación puede ser tomada como estrictión en el ajuste de estas señales.

La concentración de níquel se determina empleando toda la región correspondiente a la señal Ni 2p. Teniendo en cuenta que  $Ni3=0,438 \times Ni1$  y  $Ni4=0,689 \times Ni2$ , el área de la señal Ni 2p se puede calcular a partir de las señales Ni1 y Ni2, empleando la siguiente expresión:

$$Ac(Ni2p) = 1,438 \times Ac(Ni1) + 1,689 \times Ac(Ni2) \quad (14)$$

El RSF empleado para la cuantificación de la señal Ni 2p corresponde al reportado por la empresa SPECS, y no se realiza modificación alguna de este valor.

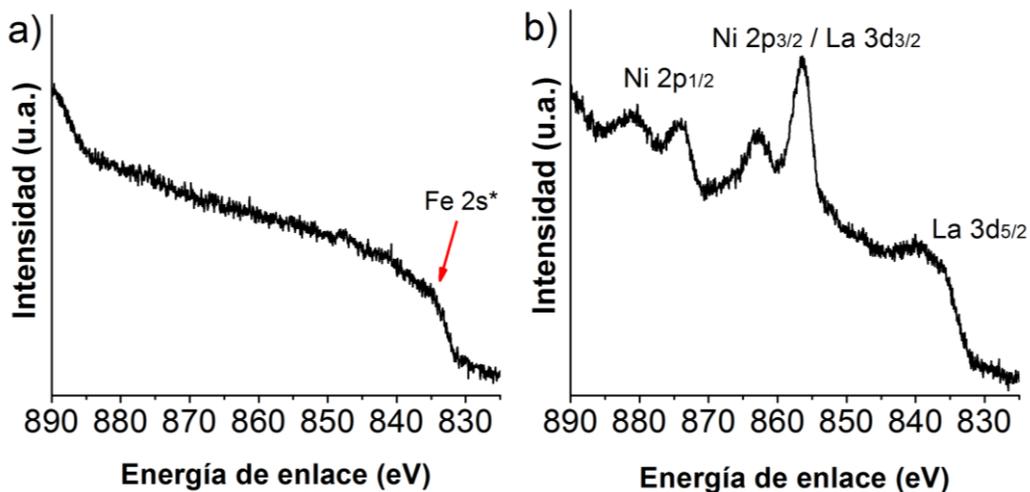
### 3.2.9.3. Estudio de la interferencia causada por la señal Fe 2s

Las señales de hierro observadas en el análisis XPS de catalizadores de FCC gastados, pueden provenir ya sea de pequeñas partículas de virutas metálicas liberadas de las unidades de reacción (ver Anexo C), o como hierro depositado como contaminante en el catalizador durante el proceso de desactivación. Adicionalmente, no se descarta que el hierro sea un componente primario del catalizador de FCC original. El efecto más crítico del hierro para el estudio por XPS de catalizadores de FCC, radica en la posible interferencia causada por la señal Fe 2s a las señales Ni 2p y La 3d, de modo que el estudio de esta señal es indispensable para asegurar un correcto ajuste de señales para la región Ni 2p / La 3d / Fe 2s. Empleando los factores RSFT de las señales Fe 2s y Fe 2p<sub>1/2</sub> (ver Anexo D), el área bruta generada por la región Fe 2s debe corresponder a:

$$\frac{Fe\ 2p_{1/2}}{5,30} = \frac{Fe\ 2s}{3,81} \quad Fe\ 2s = 0,719 \times Fe\ 2p_{1/2} \quad (15)$$

Para corroborar esta hipótesis y determinar los demás atributos de la señal Fe 2s, se emplearon las muestras: lámina metálica oxidada y CMI13-68 la cual presentó

una anormalmente alta concentración de hierro superficial (la preparación y estudio detallado de la muestra CMI13-68 no se contempla en el presente trabajo). Como se observa en la Figura 20(a), aunque teóricamente la señal Fe 2s debe estar presente cerca de la región donde se encuentra las señales de Ni 2p (849,0 eV según *Petti* y colaboradores (*Petti et al. 1998*)), para la muestra de lámina metálica oxidada no se logró observar una señal clara en esta sección, sino que por el contrario, se obtuvo una banda deforme, la cual sugiere que la señal Fe 2s no puede estudiarse apropiadamente por XPS.



**Figura 20.** Señal Fe 2s para las muestras a) lámina metálica y b) Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7). Contrastación con la señal Ni 2p y La 3d.

La muestra CMI13-68 (ver Figura 20(b)) constituye un ejemplo para apreciar el efecto más crítico que se puede presentar con altas concentraciones de hierro (42.148 ppm en superficie); -la concentración de hierro presente en esta muestra CMI13-68 fue el valor máximo encontrado en las muestras de catalizadores estudiadas, las demás muestras analizadas presentaron contenidos de hierro

cercanos o inferiores a 10.000 ppm-. Como se puede observar, la señal Fe 2s para altas concentraciones de hierro genera complicaciones en el modelamiento del background de la región Ni 2p / La 3d / Fe 2s, en donde la señal La 3d<sub>5/2</sub> podría verse significativamente afectada, ya que un máximo aparente de la señal Fe 2s (denotado como Fe 2s\*) se ubica muy cerca de esta señal. No obstante, para bajas concentraciones de hierro, se puede despreciar el efecto generado por la señal Fe 2s, ya que el ajuste de las señales presentes esta región, logra ser realizado manteniendo las restricciones que aplican para las señales La 3d y Ni 2p (ver Figura 21, Pág. 93).

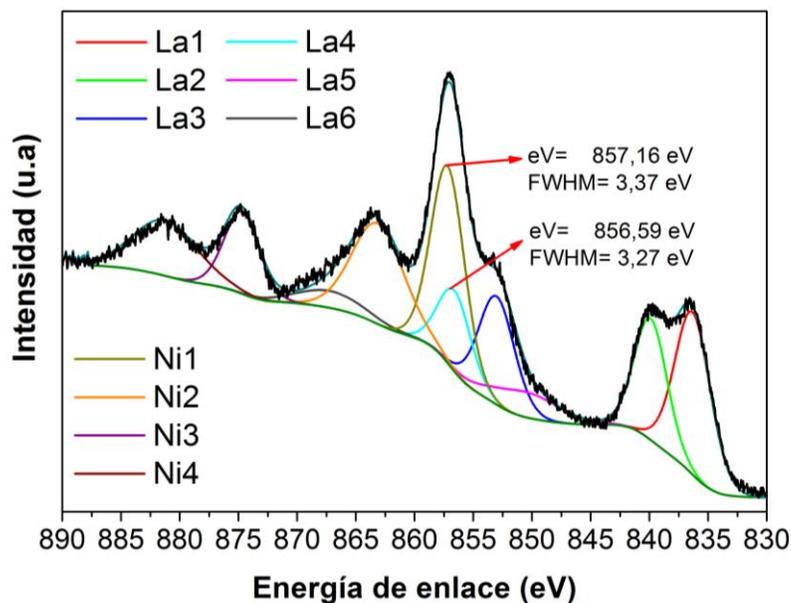
En este sentido, para muestras con bajo contenido de hierro, tal como los catalizadores de FCC habituales, la región Ni 2p / La 3d / Fe 2s se puede estudiar sin considerar la señal Fe 2s.

#### **3.2.9.4. Modelamiento del Background en la región Ni 2p / La 3d / Fe 2s**

El modelo de background empleado para estudiar la señal La 3d, en el cual se usan 2 regiones con background Shirley (2R-Shirley), se aplicó satisfactoriamente en muestras con bajo y alto contenido de níquel. Un ejemplo del modelamiento de la línea base de la región Ni 2p / La 3d / Fe 2s se ilustra en la Figura 21. Este patrón se observó para las demás muestras estudiadas con alto contenido de níquel. Para muestras con bajo contenido, el patrón observado fue similar al expresado en la Figura 17 (Pág. 84), para las muestras La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5) y Ecat-1.

La metodología propuesta por *Petti* y colaboradores (*Petti et al.* 1998) para el estudio de la región Ni 2p / La 3d / Fe 2s, no fue tomada en cuenta en el desarrollo del modelo empleado para el estudio de níquel en catalizadores de FCC, en el presente trabajo. Esto se debe a que el autor mencionado no tuvo en cuenta el efecto de la señal Auger La MNN y las señales plasmones del lantano en el tratamiento de esta región. Además, no se indican los detalles del tratamiento del *background* y se propone injustificadamente la asignación de una señal definida

para modelar la señal Fe 2s. Adicionalmente, la hipótesis que sugiere que la señal de Ni 2p<sub>3/2</sub> (Ni1) de las especies NiM<sub>x</sub>O<sub>y</sub> y la señal La 3d<sub>3/2</sub> (La3) tienen iguales parámetros de FWHM y posición –la cual es propuesta indirectamente por *Petti* y colaboradores al especificar que estas pueden ser estudiadas mediante una misma envolvente- no se cumple a cabalidad, tal como se observa en la Figura 21, dado que estas señales pueden discrepar significativamente en su posición y FWHM.



**Figura 21.** Modelo de ajuste de señales Ni 2p y La 2d aplicado a la muestra CMI100-50-780.

### 3.2.10. Reproducibilidad de resultados

La reproducibilidad de los resultados se verificó analizando por duplicado (muestra CMI60-65-780) y triplicado (muestra CMI100-50-780), dos muestras con alto contenido de los metales Ni y V. El porcentaje de error se determinó a partir de la siguiente expresión:

$$\%Error = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100 \quad (16)$$

Donde  $\bar{X}$  equivale al valor promedio de concentración y  $\sigma$  equivale a la desviación estándar. Para el caso de la muestra CMI60-65-780, la cual se analiza solo por duplicado, la desviación estándar es reemplazada por la diferencia entre ambas concentraciones. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 14.

**Tabla 14.** Reproducibilidad de las concentraciones reportadas en el procedimiento de análisis mediante XPS.

Elemento	CMI100-50-780				CMI60-65-780		
	R1	R2	R3	%Error	R1	R2	%Error
<b>%At(Si)</b>	17,2	17,4	17,7	1,6	15,6	16,0	2,5
<b>%At(Al)</b>	24,6	25,1	25,8	2,4	28,4	29,1	2,4
<b>%At(Fe)<sup>c</sup></b>	9.510	11.464	9.698	11	6.365	4.649	31
<b>%At(La)</b>	5,3	4,9	3,7	17	3,3	3,0	9,2
<b>%At(O)</b>	44,5	45,1	45,9	1,6	46,8	46,9	0,3
<b>%At(V)<sup>a,c</sup></b>	25.856	21.031	17.415	20	15.240	11.674	26
<b>%At(Ni)<sup>b,c</sup></b>	49.657	41.597	41.460	11	36.333	32.451	11
<b>Si/(Si+Al)</b>	0,402	0,399	0,397	0,5	0,346	0,346	0,1

<sup>a</sup> Se asume como Vanadio (5+).

<sup>b</sup> Se asume como especies de níquel tipo NiM<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

<sup>c</sup> Expresado en ppm.

R1, R2 y R3 hacen referencia a las diferentes réplicas del análisis

Como se puede observar, la cuantificación de elementos de alta concentración tales como Al, Si y O, están sujetos a un error experimental bajo, lo cual se ve reflejado en la alta reproducibilidad encontrada en el análisis de la relación Si/(Si+Al). Por otra parte, para la cuantificación de elementos presentes en baja concentración tales como Ni, La, V y Fe, el error en la cuantificación es significativo. Para el elemento níquel se encontraron errores cercanos al 10%, los

cuales pueden estar asociados en gran parte al procedimiento de cuantificación y al error implícito en las mediciones por XPS, no obstante, para el caso del vanadio, el error es significativamente alto, lo cual sugiere que este elemento no está distribuido homogéneamente en toda la muestra, lo cual provoca discrepancias en los resultados dependiendo de la porción de muestra analizada.

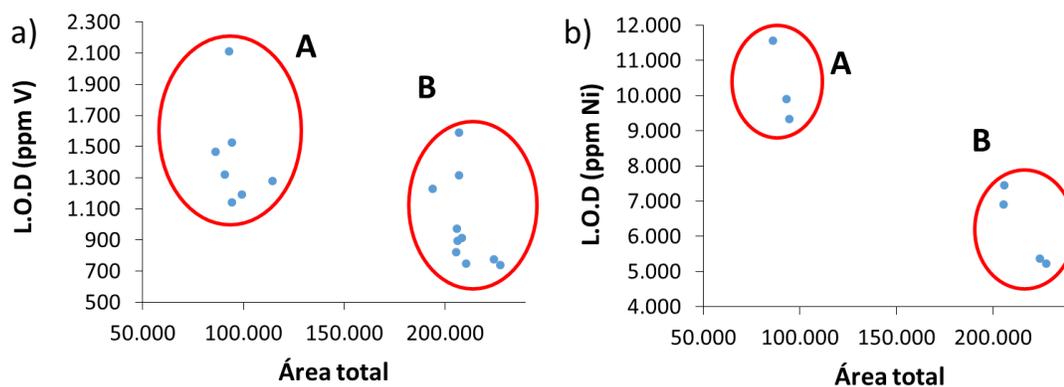
Para el caso del lantano, el error de cuantificación fue alto en la muestra CMI100-50-780, mientras que en la muestra CMI60-65-780 fue moderado. Adicionalmente, como se puede observar en la Tabla 14, para el caso de las réplicas de las muestras CMI100-50-780 y CMI60-65-780, cuando la concentración de vanadio es alta, el contenido de lantano también es alto. Este hecho puede ser debido a la interacción entre el vanadio y el lantano, en el cual se puede apreciar, que una mayor concentración de vanadio promueve una mayor concentración de lantano en la superficie. En este sentido, las discrepancias encontradas en la concentración de lantano pueden ser ocasionadas por las variaciones de concentraciones de vanadio en diferentes porciones de la muestra.

El alto error de cuantificación asociado al hierro puede ser ocasionado por no homogeneidad en la deposición de este elemento en la muestra, y a la presencia de las virutas metálicas, las cuales pueden verse o no favorecidas a la hora del análisis XPS.

### **3.2.11. Límites de detección (L.O.D)**

En XPS, el límite de detección es un parámetro que se determina a partir de una señal experimental, y que permite conocer cuál es la concentración mínima de un elemento que podría ser detectada o estudiada a partir de una señal XPS. Un procedimiento detallado para calcular el L.O.D se expone en la sección 1.1.8. Este parámetro fue calculado para el estudio de vanadio ( $V 2p_{3/2}$ ) y para el estudio del níquel ( $Ni 2p_{1/2}$ ). Los resultados se expresan en la Figura 22, en la cual se grafica

el L.O.D de Ni y V determinado para cada muestra, en función de la suma de las áreas corregidas de todas las señales de la misma muestra. Este último parámetro está relacionado a la eficiencia de fotoemisión o sensibilidad del equipo, ya que en el transcurso de la presente investigación, el equipo presentó etapas donde la eficiencia de fotoemisión era desfavorable.



**Figura 22.** Límites de detección calculados para los elementos a) vanadio y b) níquel, presentes en diversas muestras de catalizadores de FCC estudiadas.

Para el caso del vanadio, (ver Figura 22 (a)), se pueden distinguir los grupos A y B. El grupo A corresponde a un estado desfavorable del equipo en el cual la cantidad de fotones era inferior, lo cual se veía reflejado en un L.O.D alto. Por otro lado, el L.O.D del grupo B es inferior que en el grupo A, lo cual se debe a que, en este estado el equipo presentaba una mayor intensidad en las señales observadas por lo que la eficiencia de fotoemisión era más favorable que en el estado A. En este estado del equipo se encontraron límites de detección entre 600 y 2.000 ppm, los cuales no son un impedimento para el estudio de este elemento en las muestras de catalizadores de FCC habituales.

Para el caso del níquel (Figura 22 (b)) se distinguen igualmente dos grupos de L.O.D, generados por la misma razón que en el caso del vanadio. Estos grupos están conformados solo por las muestras en las que fue detectado este elemento en superficie. Para el equipo en su estado óptimo (mayor eficiencia de fotoemisión), el L.O.D de la señal Ni 2p<sub>1/2</sub> fue cercano a 6.000 ppm. Este alto límite de detección genera un gran inconveniente ya que el valor de la concentración de Ni en los catalizadores de FCC se encuentra alrededor de 4.000 – 5.000 ppm. Por ende, el uso de la técnica XPS para estudiar el níquel en estos materiales se ve fuertemente limitado y solo es posible su análisis cuando hay altas concentraciones de níquel (mayor a 6.000 ppm) o enriquecimiento de níquel en la superficie. Asumiendo que el área de la señal Ni 2p<sub>3/2</sub> es 1,8 veces el área del componente Ni 2p<sub>1/2</sub>, la señal Ni 2p<sub>3/2</sub> permitiría obtener un L.O.D cercano a 3.300, el cual sería más adecuado para estudiar el níquel en este tipo de materiales.

### 3.3. CONCLUSIONES CAPÍTULO 3

- La señal Si 2s es la señal más adecuada para el estudio del silicio presente en catalizadores de FCC. La señal Si 2p está fuertemente interferida por la señal La 4d y la señal Al 2p plasmón.
- El contenido de aluminio puede ser estudiado empleando las señales Al 2s y Si 2s mediante el desarrollo de un modelo matemático. La interferencia causada por la señal Ni 3s a la señal Al 2s puede ser corregida matemáticamente.
- La señal Fe 2p<sub>1/2</sub> es la señal más adecuada para la determinación del contenido de hierro presente en el catalizador.
- La señal La 3d puede ser modelada empleando 2 regiones con background Shirley. El uso de 6 señales modelantes fue suficiente para modelar satisfactoriamente esta señal, acorde a las restricciones propuesta por reportes recientes (Sunding et al. 2011).

- La señal de Ni 2p no se logró modelar en ninguna de las muestras mediante la aplicación de las restricciones de área teóricas determinadas por el efecto acoplamiento spin-orbital. Esta señal se logró modelar empleando cuatro señales y aplicando relaciones de restricción entre las señales Ni1:Ni3 y Ni2:Ni4 (ver página 87). No se logró aplicar restricciones relacionando las señales Ni1:Ni2 y Ni3:Ni4, ya que no había una correspondencia entre estos pares de señales.
- Para elementos de alta concentración (Si, Al y O) el error en la cuantificación es significativamente más bajo que para elementos en baja concentración. El error asociado a la cuantificación de V y Fe es más alto que el encontrado para Ni y La.
- El vanadio presenta un límite de detección adecuado de acuerdo a la concentración habitual de este elemento en catalizadores de FCC gastados. Para el caso del níquel, el L.O.D empleando la señal Ni 2p<sub>1/2</sub> es muy similar a la concentración habitual de este elemento en catalizadores de FCC gastados, limitando así el uso de la técnica XPS para el estudio de este elemento en este tipo de matrices.

## **4. CAPÍTULO 4: ESTUDIO POR XPS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL DE LOS CATALIZADORES DE FCC TIPO ECAT Y DESACTIVADOS VÍA CMI Y CPS**

En el capítulo cuatro se empleó la metodología de análisis XPS desarrollada en el capítulo 3, para estudiar la composición química superficial de diferentes muestras de catalizadores de FCC gastados, haciendo énfasis en los elementos Ni y V. Para estos elementos, la información obtenida por XPS fue contrastada con la información obtenida por otras técnicas analíticas, con el objetivo de describir cualitativamente el efecto que tiene el método y las condiciones de desactivación sobre estos elementos.

De igual manera, se estudiaron los demás elementos presentes en el catalizador, tales como el Si y Al, los cuales pueden brindar información relevante sobre posibles cambios químicos que le ocurran al catalizador, como producto de su desactivación. Estos elementos fueron estudiados principalmente empleando la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ , y se relacionó esta propiedad, con el grado de desactivación del catalizador. Finalmente, se realizó un estudio superficial mediante XPS y la espectroscopia Raman (esta última no es una técnica estrictamente superficial) sobre el coque formado en diversas muestras de catalizadores, a las cuales se le omitió la etapa de regeneración final, con el objetivo de poder determinar su contenido en superficie y su naturaleza.

### **4.1. METODOLOGÍA**

#### **4.1.1. Efecto del método de desactivación, sobre la composición química superficial de los catalizadores de FCC estudiados**

La concentración y las especies de los metales Ni y V en superficie, se determinaron empleando la metodología desarrollada en el capítulo 3, para la toma e interpretación de los espectros XPS, y esta información se correlacionó

(según el caso) con la información obtenida por espectroscopia Raman y análisis elemental. Adicionalmente se estudió la concentración superficial de otros elementos como Si, Al, Fe y La, entre otros. La concentración superficial (en masa) para un elemento  $i$  se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$\%w(i) = \frac{\%At(i) \times pm(i)}{\sum_{i=1}^n \%At(i) \times pm(i)} \times 100 \quad (17)$$

Donde  $\%At_i$  hace referencia a la concentración atómica del elemento  $i$  y,  $pm(i)$  hace referencia al peso molecular del elemento  $i$ . Para este parámetro se excluye la señal de carbono (debido a la interferencia del carbono de contaminación), sin embargo, está implícito el error por aporte de oxígeno procedente de moléculas adsorbidas.

La relación Si/(Si+Al) atómica fue estudiada para determinar posibles efectos del método de desactivación, sobre la superficie del catalizador. Este parámetro se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{Si}{Si + Al} = \frac{\%At(Si)}{\%At(Si) + \%At(Al)} \quad (18)$$

Otros descriptores empleados se describen en la sección de análisis de resultados. Los resultados obtenidos fueron contrastados con las condiciones de desactivación empleadas para cada muestra, con el fin de conocer de manera cualitativa como el método y sus condiciones de desactivación, podrían estar afectando la naturaleza del catalizador obtenido.

## 4.1.2. Estudio del coque superficial formado en catalizadores de FCC desactivados mediante el método CMI

### 4.1.2.1. Estudio del coque superficial mediante XPS

Para las muestras empleadas en el estudio del coque superficial, formado en catalizadores de FCC desactivados por el método CMI, se les omitió el proceso de calcinación a 600 °C. Las muestras fueron analizadas empleando las condiciones de análisis expuestas en el capítulo 3. La concentración de carbono superficial que corresponde a coque, se determinó a partir de la diferencia de concentración de carbono entre la muestra sin calcinar y la muestra calcinada a 600 °C durante tres horas, siguiendo un procedimiento similar al expuesto por *Roncolatto* y colaboradores (Roncolatto et al. 2007). Solo para este estudio, la determinación de la concentración másica se realizó teniendo en cuenta la señal C 1s.

Como se mencionó anteriormente en la sección 3.2.5, la señal de carbono de contaminación está compuesta principalmente de las componentes asociadas a los grupos: C-H/C-C, C-O y O=C-O. Para el caso del coque, debido a su alta presencia de carbonos tipo C-C/C-H y C=C (para análisis con baja resolución estas dos últimas señales se solapan), se esperaría que la relación de la banda asignada a C-H/C-C con respecto a las bandas C-O y O-C=O, sea significativamente mayor a la encontrada en las muestras sin contenido de coque. De este modo, se define el factor Fc mediante la siguiente expresión:

$$F_c = \frac{\%At (C - H/C - C)}{\%At (C - O) + \%At (O = C - O)} \quad (19)$$

Este factor permite diferenciar entre una señal C 1s correspondiente a solo a carbono de contaminación y una señal C 1s en la cual halla presencia de coque, ya que el valor de Fc sería superior.

#### **4.1.2.2. Caracterización por espectroscopia Raman para el estudio de coque generado en muestras de catalizadores de FCC**

La técnica de espectroscopia Raman se empleó para estudiar la naturaleza del coque depositado para una serie de muestras CMI a las cuales se les omitió el proceso de calcinación a 600 °C. Para tal fin se empleó el espectrómetro Raman LabRam HR Evolution (Horiba), usando un láser de 532 nm con una potencia de nominal 10 mW (ajustando al 25% de la potencia nominal) y una amplificación de 10X. Las muestras fueron analizadas sin realizar procedimientos de maceración con el fin de favorecer el material carbonoso presente en la superficie. Todas las adquisiciones de datos fueron realizadas usando el corrector de fluorescencia incorporado en el software de adquisición de datos.

## 4.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.2.1. Estudio de las posibles especies superficiales de níquel

Empleando la señal Ni 2p<sub>1/2</sub> se evidenció que no todas las muestras de catalizador poseen una cantidad de níquel en superficie que pueda ser detectada por la metodología experimental y el equipamiento XPS empleado en el presente trabajo (ver Figura 23, pág. 105). Aunque la señal Ni 2p<sub>3/2</sub> es más intensa que la señal Ni 2p<sub>1/2</sub>, esta no se toma como referencia para determinar la presencia de níquel ya que esta se encuentra solapada con la señal La 3d<sub>3/2</sub> satélite (La4).

Contenidos detectables de níquel en superficie solo fueron encontrados en muestras obtenidas por el método CMI. Para estas muestras, el análisis por XPS de los catalizadores después de realizado el proceso de regeneración, permitió evidenciar que el níquel está presente principalmente en forma de las especies NiSiO<sub>3</sub> y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (denominadas como NiM<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) ya que la energía de enlace de la señal Ni 2p<sub>3/2</sub> (Ni 1) presentó valores cercanos a los 857 eV. No obstante, no fue posible diferenciar entre estas especies anteriormente mencionadas mediante el uso de la técnica XPS, ya que sus energías de enlace son muy similares entre sí.

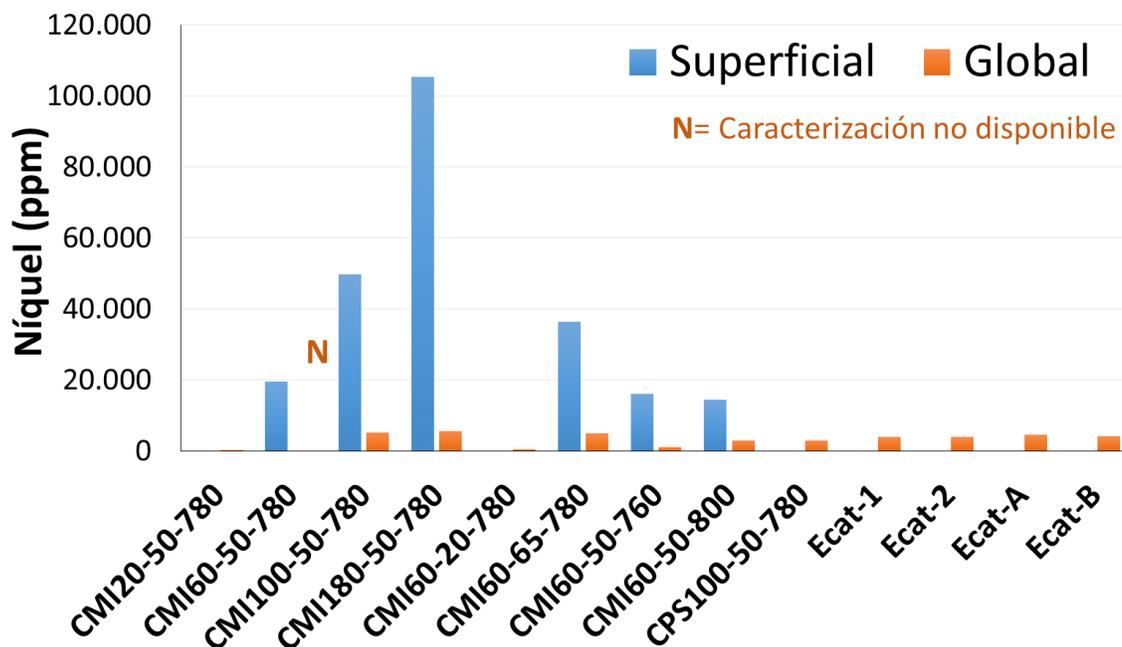
Por otro lado, para el caso de la especie NiO, su señal Ni 2p<sub>3/2</sub> se sitúa cerca de las señales La 3d<sub>3/2</sub> (La 3) y La 3d<sub>5/2</sub> plasmón (La5), lo cual dificulta significativamente su detección y estudio. Sin embargo, como se puede observar en la Figura 21 (Pág. 93), la región Ni 2p / La 3d / Fe 2s de la muestra CMI100-50-780 puede ser modelada correctamente sin necesidad de involucrar la señal Ni 2p de la especie NiO, lo que sugiere que esta especie no se encuentra presente en la superficie del catalizador; este mismo comportamiento se observó para las demás muestras CMI con contenido de níquel superficial. Esta observación concuerda con el hecho de que esta especie no fue detectada por DRS/UV-VIS, la cual ha permitido la detección de Ni (en forma de NiO) hasta niveles de 1.000 ppm en matriz de alúmina y sin involucrar elementos adicionales que puedan presentar absorción UV-VIS.

A diferencia de los resultados obtenidos por *Petti* y colaboradores (*Petti et al.* 1998), el NiO no se detectó en los catalizadores estudiados en este trabajo. Un aspecto importante a resaltar es la cercanía entre la señal Ni 2p<sub>3/2</sub> de la especie NiO y la señal La 3d<sub>5/2</sub> plasmón (La5), ya que, si esta señal plasmón no se modela correctamente, esta se podría atribuir erróneamente como parte de una señal correspondiente a la especie NiO.

#### **4.2.2. Concentración superficial de níquel presente en las muestras de catalizadores de FCC estudiadas**

Como se pudo observar en el Capítulo 2, uno de los principales problemas del proceso de desactivación del catalizador, es que la concentración global de Ni no se logra mantener constante entre las muestras desactivadas (ver Anexo B y sección 2.2.1.), siendo el método CMI el que presenta mayores discrepancias. Además, la cuantificación de níquel mediante XPS presenta un error experimental cercano al 10%. Estos aspectos desfavorables dificultan realizar un análisis conciso y preciso que permita describir el efecto que tienen los métodos de desactivación y sus condiciones de operación, sobre el contenido de Ni superficial. No obstante, a partir de la Figura 23 se puede evidenciar que el método de CMI genera en la mayoría de los casos, un alto enriquecimiento superficial de níquel en el catalizador, el cual no se observa en el catalizador de equilibrio que se busca simular (Ecat-1).

Con respecto al método CPS (muestra CPS100-50-780), la concentración de níquel en superficie fue relativamente más acorde a la observada en el catalizador Ecat-1, ya que para este caso, la concentración superficial de níquel se mantuvo por debajo del límite de detección logrado con la metodología empleada, el cual es cercano a 6.000 ppm (empleando la señal 2p<sub>1/2</sub>); este límite de detección constituye una gran limitante para el uso de la técnica XPS en muestras habituales de catalizadores de FCC.



**Figura 23.** Concentración de Ni en superficie para las diferentes muestras de catalizadores de FCC estudiadas. Ver valores exactos en los Anexos 2 y 6 .

Aunque el trabajo reportado por *Petti* y colaboradores (*Petti et al.* 1998) afirman la cuantificación de níquel hasta concentraciones de 2.000 ppm para muestras de catalizadores de equilibrio, en este trabajo no fue posible estudiar muestras con contenidos bajos de níquel en la superficie de los catalizadores estudiados (ver Figura 23, pág. 105), lo que puede ser debido al alto valor de L.O.D de níquel encontrado empleando la señal Ni  $2p_{1/2}$  (6.000 ppm) y posiblemente una mayor efectividad del catalizador para impedir la presencia de Ni en superficie.

Adicionalmente, otro factor que afecta la posibilidad de estudiar contenidos bajos de níquel en superficie es la presencia de lantano, y posibles enriquecimientos superficiales de este elemento. En el trabajo reportado por *Petti* y colaboradores (*Petti et al.* 1998) en el año 2.000, las muestras de catalizadores de equilibrio presentaban contenidos de  $RE_2O_3$  (óxido de metales de tierras raras) que variaban entre 0,1 y 1,8% w/w. El catalizador Ecat-1 empleado en este trabajo presentó un

contenido de  $RE_2O_3$  cercano al 5%, de este modo, para poder estudiar el níquel en este tipo de catalizadores se requiere una concentración de níquel significativamente mayor que la requerida por Petti y colaboradores, ya que la interferencia ocasionada por el lantano es mayor debido a su alta concentración.

La concentración superficial de lantano (expresada como  $La_2O_3$ ) en el catalizador Ecat-1 fue superior al 9% w/w. Este valor sugiere que hay enriquecimiento superficial de lantano en el catalizador, de modo que este factor dificultaría aún más el estudio de níquel empleando la señal Ni 2p<sub>3/2</sub>, la cual es la señal de níquel más intensa de este elemento, y de la cual se esperaría un límite de detección cercano a los 2.800 ppm de Ni; un L.O.D de esta magnitud resulta más conveniente para estudiar este elemento en las muestras de catalizadores de FCC gastados, tales como los catalizadores de equilibrio. Esto permite concluir que gran parte de la dificultad para estudiar el níquel en los catalizadores de FCC empleados por la empresa Ecopetrol radica en el alto contenido de lantano que estos poseen.

Adicionalmente, teniendo en cuenta que la concentración global de lantano presente en la muestra Ecat-1 es aproximadamente 5% w/w expresado como  $RE_2O_3$  (42.600 ppm de La), la relación de concentraciones globales de La/Ni (ppm La/ ppm Ni) para esta muestra sería de aproximadamente 11. El valor de relación de concentraciones La/Ni más alto encontrado en los catalizadores empleados por Petti y colaboradores (Petti et al. 1998) fue de 8,4; estos valores no presentan una diferencia crítica, por lo cual se esperaría que la muestra Ecat-1 pudiera ser estudiada mediante la técnica XPS, sin embargo, el uso de esta técnica para el estudio de la muestra Ecat-1 no fue posible. Este hecho evidencia que los factores que están influyendo, en que el níquel en superficie pueda ser estudiado o no mediante XPS, no se deben solamente a su relación de concentraciones globales, sino también a enriquecimientos superficiales de estos elementos.

### 4.2.3. Estudio de las posibles especies superficiales de vanadio

Para los catalizadores de FCC estudiados (después del proceso de calcinación a 600 °C) se pudo evidenciar que la señal V 2p<sub>3/2</sub> presentó una energía de enlace cercana a 517 eV, lo cual sugiere que el vanadio está principalmente en forma de V (5+); además la banda V 2p<sub>3/2</sub> para las diferentes muestras logró ser modelada satisfactoriamente empleando una sola banda GL(30) sin necesidad de involucrar señales correspondientes a V (4+), lo cual sugiere que especies de V(4+) no están presentes de forma significativa en la superficie del catalizador. Un ejemplo gráfico se muestra en la Figura 15 (Pág. 77).

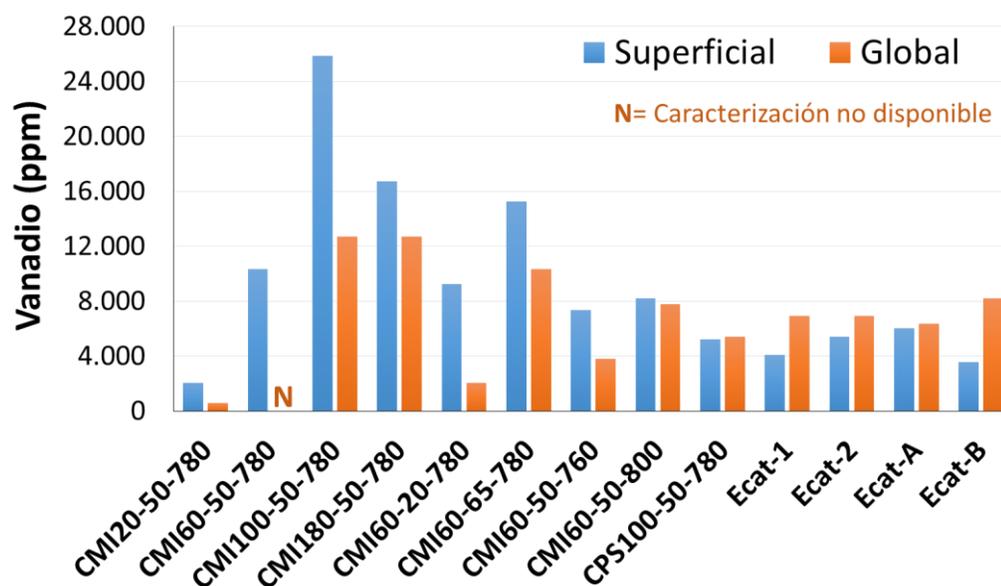
Adicionalmente, se ha reportado en la literatura que la especie VO<sub>2</sub> tiende a formar fácilmente V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, por lo cual resulta poco probable la presencia de VO<sub>2</sub> en las muestras calcinadas de catalizador (Tangstad et al. 2006), de este modo, se concluye que el vanadio está principalmente en forma de V(5+), para lo cual, no es posible distinguir mediante XPS entre la especie V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y los diferentes tipos de compuestos de vanadio (5+) tales como el LaVO<sub>4</sub>.

Acorde al espectro Raman mostrado en la Figura 6 (Pág. 51) para la muestra CMI100-50-780, la banda cercana a 820 cm<sup>-1</sup> puede estar asociada a especies de vanadio tipo LaVO<sub>4</sub>, lo cual es de esperarse debido al contenido de lantano superficial del catalizador (Huang 2012); esta misma banda fue también observada para la muestra CMI180-50-780, la cual presentó también un alto contenido de vanadio. No obstante, esta señal no fue encontrada en muestras con bajo contenido vanadio, tales como las muestras Ecat-1, CPS100-50-780, entre otros, de modo que la espectroscopia Raman solo podría usarse para el estudio de vanadio en muestras que presenten contenidos elevados de este elemento.

#### 4.2.4. Concentración superficial de vanadio presente en las muestras de catalizadores de FCC estudiadas

Al igual que en el caso del níquel, el contenido de vanadio global no fue similar entre las diferentes muestras analizadas en el presente trabajo. Adicionalmente, el error asociado a la cuantificación de vanadio mediante XPS es superior al 20% (ver Tabla 14, Pág. 94), lo cual hace difícil poder realizar una descripción detallada sobre el efecto del método de desactivación, en la concentración de vanadio superficial. El alto error de cuantificación puede deberse tanto a factores experimentales inherentes a la técnica, como a una distribución no homogénea del vanadio en las diferentes partículas de catalizador.

A diferencia del níquel, el vanadio superficial sí pudo estudiarse mediante XPS en la totalidad de las muestras de catalizadores analizadas. Los resultados se muestran en la Figura 24 y el Anexo F.



**Figura 24.** Contenido de vanadio para las diferentes muestras de catalizador FCC estudiadas. Ver valores exactos en los Anexos 2 y 6 .

Como se puede apreciar, la concentración superficial y global de vanadio para la muestra obtenida por CPS (CPS100-50-780) son equivalentes entre sí, demostrando así que el método CPS favorece una distribución homogénea del vanadio en el catalizador, ya que la impregnación de este elemento se realiza mediante impregnación húmeda incipiente. Adicionalmente, la concentración superficial de vanadio encontrada en la muestra CPS100-50-780 fue relativamente similar a la encontrada en el catalizador Ecat-1, el cual se busca simular.

Para las muestras de catalizadores de equilibrio, la concentración de vanadio en superficie tendió a ser ligeramente menor a la concentración global, evidenciando así que en el proceso de FCC a escala real se favorece la migración de vanadio hacia el interior del catalizador. Para las muestras de CMI, la concentración de vanadio en superficie fue en la mayoría de los casos, mayor a la encontrada en la muestra Ecat-1. Adicionalmente, las muestras obtenidas por este método exhibieron una mayor concentración de vanadio en superficie, con respecto a la concentración global, lo cual indica que el vanadio se está depositando con un carácter superficial en el catalizador, contrario a lo observado en la muestra Ecat-1 y demás catalizadores de equilibrio, indicando así la dificultad que tiene el método CMI para simular apropiadamente el catalizador de equilibrio.

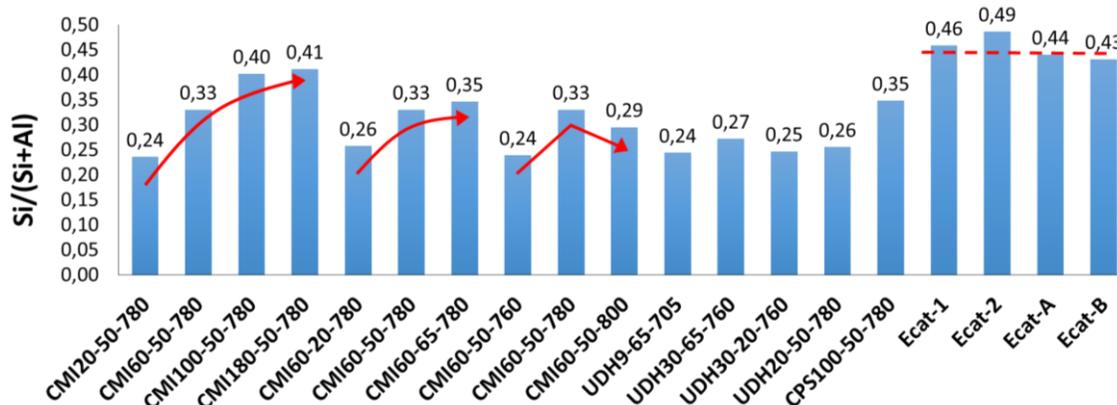
Son extraños los casos reportados en los cuales se encuentra enriquecimiento superficial de vanadio, ya que este elemento tiende a depositarse uniformemente en el catalizador de FCC, ya sea obtenido en planta (Ecat), o desactivado a escala piloto (Wallenstein et al. 2013; Petti et al. 1998). Aunque en el método CMI, el vanadio sí se deposita inicialmente en la superficie del catalizador, este migra hacia el interior del catalizador durante cada fase de regeneración, de modo que esta anomalía observada en la forma de fijación del vanadio en el método CMI, puede indicar posibles problemas metodológicos en la etapa de regeneración del método de desactivación.

Aunque el error implícito en la cuantificación del contenido de vanadio para una muestra de catalizador es relativamente alto, se observa que en la muestra

CMI60-50-800, la cual fue sometida a procesos de regeneración a 800 °C, la concentración de vanadio en superficie fue similar a la concentración global, lo cual indica que la calcinación a 800 °C permite disminuir el enriquecimiento superficial de vanadio generado para el método CMI, de modo que este sea similar al catalizador de equilibrio.

#### 4.2.5. Efecto de las condiciones de desactivación en la relación Si/(Si+Al) superficial

La relación Si/(Si+Al) superficial puede ofrecer una descripción importante sobre posibles cambios químicos que le ocurran al catalizador, como producto de su desactivación. Este parámetro se evaluó para cada uno de los catalizadores estudiados; los resultados se muestran en la Figura 25.



**Figura 25.** Relación Si/(Si+Al) para las diferentes muestras de catalizadores estudiadas.

Como se puede observar, el catalizador Ecat-1 posee una relación  $Si/(Si+Al)$  cercana a 0,46; la relación  $Si/(Si+Al)$  para los catalizadores Ecat-2 (igual catalizador base que el catalizador Ecat-1), Ecat-A y Ecat-B, fueron similares a las encontradas para el catalizador Ecat-1.

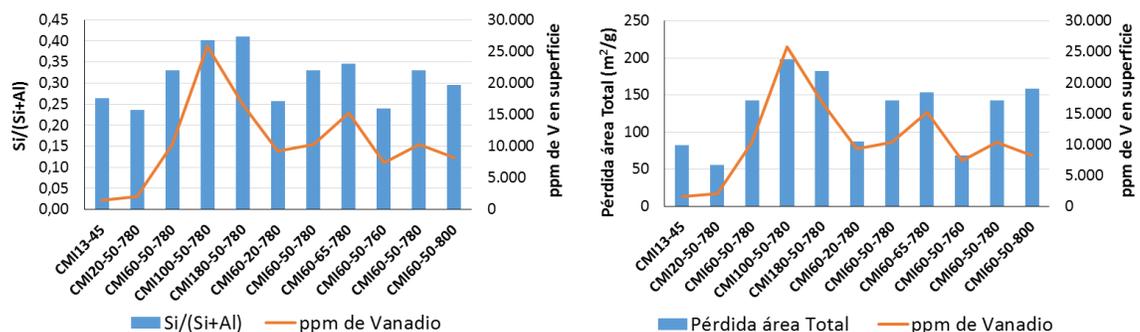
Con respecto al método de desactivación CMI, ninguna de las condiciones de desactivación logró simular de manera exacta la relación  $Si/(Si+Al)$  superficial del catalizador de equilibrio. No obstante, como se observa en la Figura 25, aparentemente un aumento en la magnitud de las variables: ciclos de desactivación y porcentaje de vapor, para el método de desactivación CMI, podría conllevar un aumento en la relación  $Si/(Si+Al)$ , haciendo que el valor obtenido de esta relación sea más acorde a la del catalizador de equilibrio. Respecto al estudio del efecto de la temperatura de regeneración, no se observó una tendencia lineal o proporcional que permita relacionar el efecto de esta variable en la relación  $Si/(Si+Al)$  del catalizador obtenido.

Como se mencionó anteriormente, una de las fuertes limitantes del método CMI empleado en Ecopetrol, es el bajo control sobre la concentración de los metales depositados, entre ellos el vanadio. Variaciones en la concentración de estos metales puede tener un efecto directo sobre las propiedades del catalizador desactivado.

Para el caso de las muestras CMI20-50-780, CMI60-50-780, CMI100-50-780 y CMI180-50-780, en donde el número de ciclos es de 20, 60, 100 y 180, se observa que un aumento en el número de ciclos podría generar un aumento en la relación  $Si/(Si+Al)$  del catalizador. No obstante, la muestra CMI180-50-780 no presentó una relación  $Si/(Si+Al)$  significativamente más alta que a la observada en la muestra CMI100-50-780, a pesar de que la muestra CMI180-50-780 fue desactivada con 80 ciclos más de desactivación que la muestra CMI100-50-780. Una de las diferencias entre estas dos muestras es el contenido de vanadio en superficie, siendo de 16.700 y 25.853 ppm para las muestras CMI180-50-780 y CMI100-50-780 respectivamente. De este modo, una mayor concentración de

vanadio superficial podría generar que el efecto de desactivación causado por cada ciclo de desactivación sea mayor (tomando como criterio la relación  $Si/(Si+Al)$ ), es decir, que el contenido de vanadio puede afectar la severidad del proceso de desactivación. Adicionalmente, la carga inyectada para la desactivación de la muestra CMI180-50-780 es menos concentrada que la carga empleada en para la muestra CMI100-50-780, por lo cual este factor también pudo haber influido en la baja relación  $Si/(Si+Al)$  de la muestra CMI180-50-780 con respecto a la que se esperaría dado al alto número de ciclos.

La muestra CMI13-45 fue desactivada empleando las mismas condiciones operacionales de la muestra CMI60-50-780 (80 ciclos de desactivación), pero se le omitió la incorporación de metales. Como se puede observar en la Figura 26, la muestra CMI13-45 exhibe una relación  $Si/(Si+Al)$  de 0,26 la cual es significativamente menor a la obtenida en la muestra CMI60-50-780 (0,33), pero es muy similar a la obtenida en el catalizador UDH9-65-705 el cual fue débilmente desactivado (0,24). Esto indica que el contenido de vanadio incorporado durante la desactivación del catalizador, conlleva a un aumento en la severidad del proceso de desactivación generado en cada ciclo, lo cual se ve reflejado en una mayor relación  $Si/(Si+Al)$ , tal como la observada en la muestra CMI60-50-780.



**Figura 26.** a) Relación entre la relación  $Si/(Si+Al)$  y el contenido de vanadio en superficie. b) Relación entre el área total perdida y el contenido de vanadio en superficie.

Adicionalmente, el área superficial del catalizador CMI13-45 (245 m<sup>2</sup>/g) difiere significativamente con el valor encontrado en la muestra CMI60-50-780 (184 m<sup>2</sup>/g), pero es muy similar a la encontrada en el catalizador débilmente desactivado UDH9-65-705 (258 m<sup>2</sup>/g). Este hecho sugiere que el vanadio no solo podría estar afectando la relación Si/(Si+Al) obtenida, sino además en el área total generada tal como ha sido reportado por otros autores (Cheng, E Thomas Habib, et al. 2008).

Para las demás muestras observadas en la Figura 26, el proceso de desactivación se realizó empleando 60 ciclos. Como se puede observar, la relación Si/(Si+Al) en este caso tendió a ser mayor cuando la concentración de vanadio en superficie fue mayor. Para las muestras CMI60-50-760, CMI60-50-780 y CMI60-50-800, en donde se estudió el efecto de la temperatura de regeneración (760, 780 y 800 °C respectivamente) los valores de relación Si/(Si+Al) no presentaron una tendencia proporcional con respecto a la variable evaluada. No obstante, el valor de relación Si/(Si+Al) en estas tres muestras fue mayor, cuando la concentración de vanadio superficial era mayor. Ya que estas tres muestras fueron obtenidas usando 60 ciclos de desactivación, es posible que en este caso, la relación Si/(Si+Al) también esté influenciado por la concentración de vanadio (posiblemente el vanadio superficial), de modo que, a mayor concentración de vanadio, mayor es la severidad de cada ciclo de desactivación y por ende se obtengan mayores valores de la relación Si/(Si+Al). Aunque no se descarta que la temperatura de regeneración presente un efecto sobre la relación Si/(Si+Al), es posible que el efecto ocasionado por la concentración de vanadio sea mayor, y no permita evidenciar el efecto de la temperatura de regeneración en esta propiedad.

Para el caso de las muestras CMI60-20-780, CMI60-50-780 y CMI60-65-780 (ver Figura 25, Pág. 110), en donde los porcentajes de vapor de agua inyectados en la regeneración son 20, 50 y 65% respectivamente, la relación Si/(Si+Al) aumenta a medida que aumenta del porcentaje de vapor de agua, no obstante, esta variación de relación Si/(Si+Al) también podría ser explicada por el contenido de vanadio en

superficie, de acuerdo con el argumento expuesto anteriormente. En este sentido, no es posible asegurar cuál de los factores: concentración superficial de vanadio o porcentaje de vapor, está influenciando directamente en el aumento de relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  y de pérdida de área observada.

Por otro lado, para el caso del método de desactivación por CPS, la muestra CPS100-50-780 presentó un valor de  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  de 0,35 el cual es significativamente inferior al valor encontrado en los catalizadores de equilibrio, incluyendo el Ecat-1. Por otra parte, el grupo de muestras UDH9-65-705, UDH30-65-760, UDH30-20-760 y UDH20-50-780, las cuales no tienen como objetivo simular la muestra Ecat-1, presentaron una baja relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ , atribuida quizás tanto al bajo número de ciclos de desactivación aplicados, como al bajo contenido de vanadio presente. Adicional al proceso de desactivación empleado, otro factor que puede generar un leve aumento en la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  es el proceso de calcinación a 600 °C durante 3 h en el horno estático, tal como se observa en la Tabla 15 (pág. 122), en donde se observó un leve aumento de la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  para las muestras CMI100-50-780 y CMI60-20-780 al efectuar el proceso de calcinación mencionado.

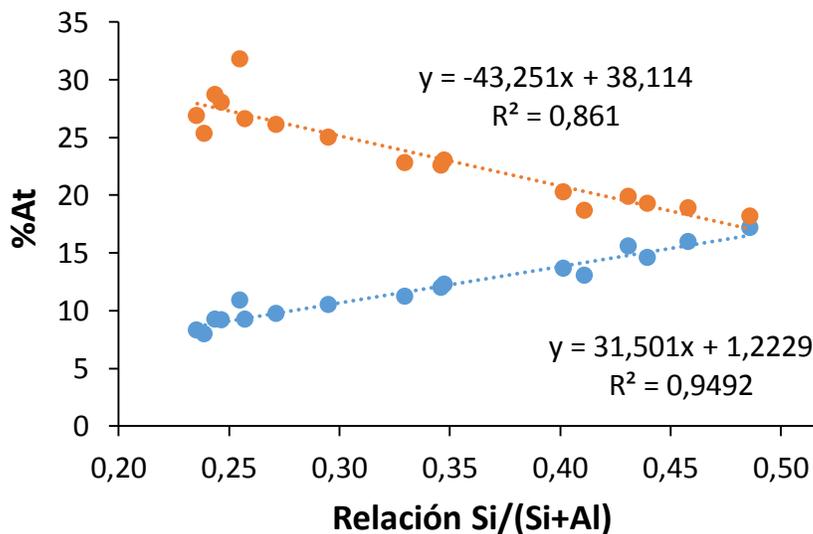
#### **4.2.6. Relación entre el factor $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ y la desactivación del catalizador**

La relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  superficial es una forma propuesta por el presente autor, para estudiar posibles cambios químicos que le ocurren al catalizador de FCC en el proceso de desactivación; variaciones en la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  podrían indicar afectaciones en los componentes del catalizador: zeolita, alúmina, arcilla y aglutinante ( $\text{SiO}_2$ ).

La muestra UDH9-65-705, la cual fue generada empleando condiciones de desactivación no severas, presentó una relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  cercana a 0,24, por lo que se deduce que el catalizador de FCC sin alterar, debe poseer una relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  similar o levemente inferior a este valor, y que esta relación va

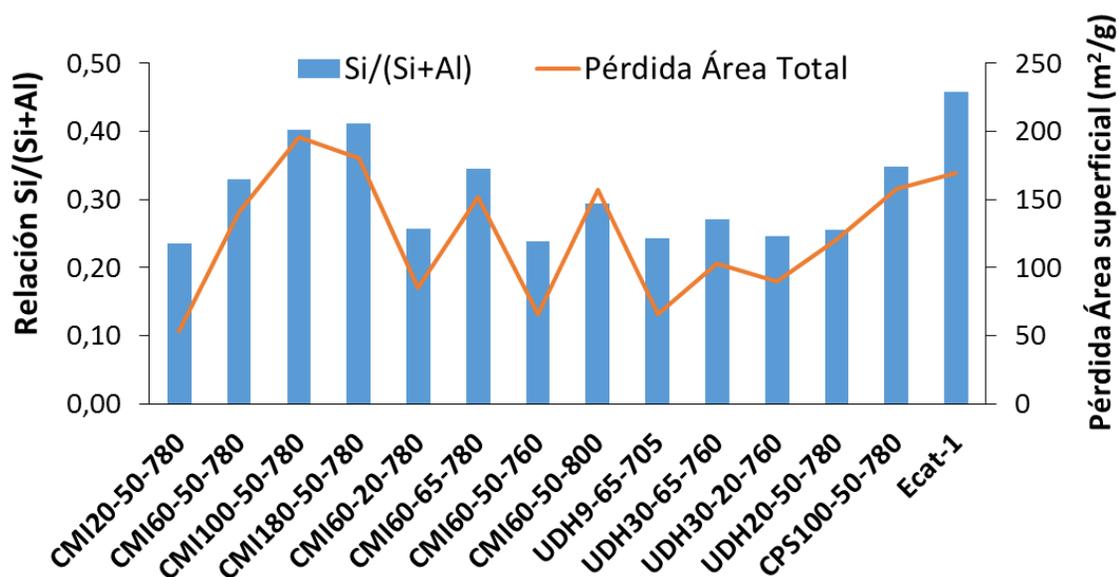
aumentando acorde se va desactivando el catalizador, llegando hasta valores cercanos a 0,46, tal como se observa en el catalizador Ecat-1 y demás catalizadores de equilibrio estudiados.

El aumento de la relación Si/(Si+Al) superficial puede estar asociado a la pérdida o emigración de aluminio (o de un componente con alto contenido de aluminio) de la superficie, o por migración de silicio (mediante un componente rico en silicio) hacia la superficie. Como se puede observar en la Figura 27, la cual relaciona la concentración atómica de Si y Al (excluyendo la señal C 1s) en función de la relación Si/(Si+Al), a medida que aumenta esta relación, la concentración de aluminio va descendiendo mientras que la concentración de silicio aumenta, no obstante, la magnitud del decrecimiento de la concentración atómica de aluminio es superior al incremento de la concentración de silicio. Este hecho puede sugerir que el catalizador está perdiendo aluminio superficial, o que un posible fenómeno de desaluminación se estaría llevando a cabo en mayor grado, con respecto a un posible fenómeno de migración de silicio hacia la superficie.



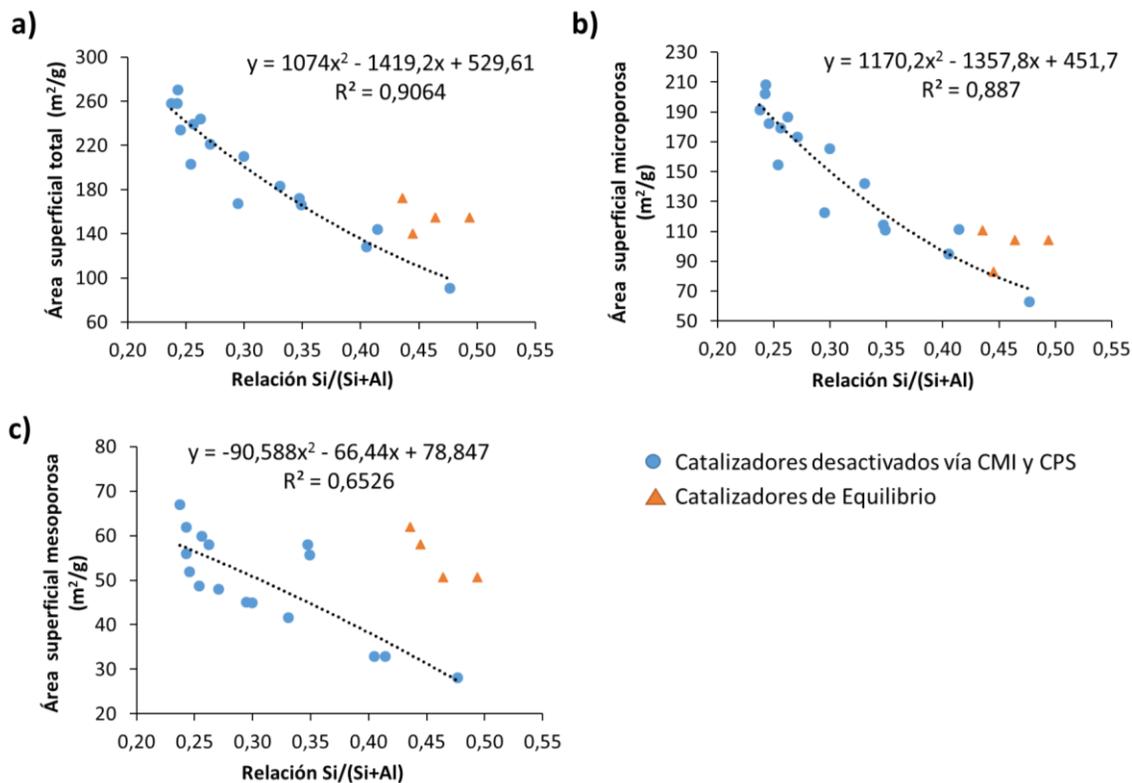
**Figura 27.** Concentración superficial de silicio (azul) y aluminio (naranja) en función de la relación Si/(Si+Al).

Generalmente, el área superficial brinda información acerca de la desactivación del catalizador, ya que esta está relacionada con el deterioro de algunos de los componentes del catalizador, tales como la zeolita. Como se puede observar en las Figura 28, la pérdida de área superficial total del catalizador está relacionada de manera directa con la relación Si/(Si+Al) superficial; de este modo, a medida que aumenta la relación Si/(Si+Al), el área superficial disminuye tal como se muestra en la Figura 29(a); -en esta figura se incorporan las muestras CMI13-45, CPS13-119 y CMI14-15 las cuales se detallan los Anexo F y 7-.



**Figura 28.** Relación Si/(Si+Al) (barra azul) y pérdida de área superficial total (línea naranja) para diferentes muestras de catalizadores de FCC estudiadas. Ver valores exactos en el Anexo 7.

El área superficial total de un catalizador de FCC está compuesta por el área microporosa (área de la zeolita) y el área mesoporosa ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y demás componentes de la matriz).



**Figura 29.** Correlación entre la relación Si/(Si+Al) con el área superficial (a) total, (b) microporosa (zeolita) y (c) mesoporosa (matriz). Ver valores exactos en en Anexo 7.

Como se puede observar en la Figura 29 (b y c), para las muestras de catalizador desactivado (sin incluir los catalizadores de equilibrio), la correlación entre el área microporosa (zeolita) y la relación Si/(Si+Al) es superior a la correlación entre el área mesoporosa y la relación Si/(Si+Al). Ya que el enriquecimiento de silicio en la superficie está implicando un posible fenómeno de desaluminación, y a que este enriquecimiento de silicio superficial también está relacionado al deterioro del área microporosa (la cual es atribuida a la zeolita), es posible que el fenómeno de desaluminación (o enriquecimiento de silicio superficial) del catalizador sea causado en parte por la pérdida del aluminio del material zeolítico presente en la

superficie, ya que la desaluminación de la estructura zeolítica conlleva a la pérdida de área superficial (WANG 1991; Cheng, E. Thomas Habib, et al. 2008). Esta hipótesis supone que el material zeolítico estaría presente en altas cantidades en la superficie del catalizador, y que además, el aluminio liberado de la red zeolítica migraría espontáneamente hacia afuera de la superficie del catalizador durante el proceso de craqueo.

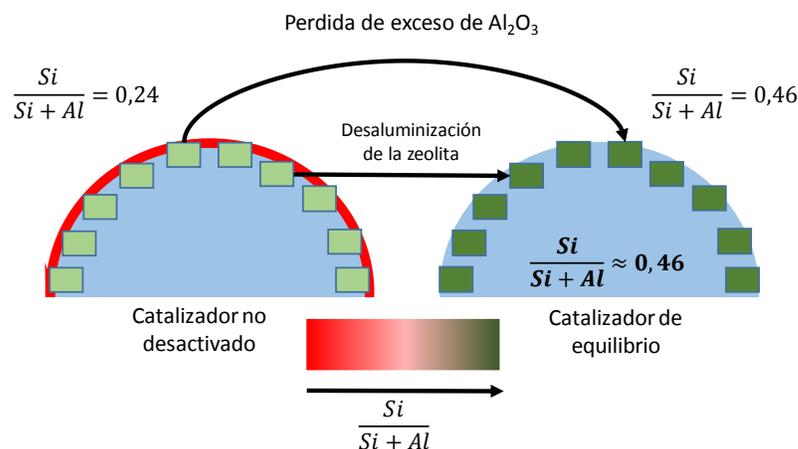
Aunque la desaluminación del material zeolítico puede ser una causante del enriquecimiento de silicio en la superficie del catalizador, este fenómeno no logra explicar satisfactoriamente un cambio de relación Si/(Si+Al) de 0,24 (UDH9-65-705) a 0,46 (Ecat-1). Asumiendo que el componente zeolítico tiene una relación Si/Al de aproximadamente 2,54 (Si/(Si+Al) igual a 0,718), tiene lantano como único contraión, y que la superficie del catalizador está compuesta solamente de zeolita y alúmina (con el fin de favorecer una alta concentración de zeolita), la máxima concentración a la se podría encontrar la zeolita en la superficie es de aproximadamente 42%, de modo que se cumpla la relación Si/(Si+Al) de 0,24 observada para la muestra UDH9-65-705 (ver detalles en el Anexo H). Asumiendo que la zeolita se desalumina completamente, la relación Si/(Si+Al) del catalizador cambiaría a 0,34, lo cual difiere significativamente de la relación Si/(Si+Al) del catalizador gastado, la cual es cercana a 0,46. Este hecho indicaría que el enriquecimiento de silicio en la superficie no solo se debería la desaluminación del material zeolítico, sino que implícitamente habría una reorganización de la superficie del catalizador.

El catalizador de FCC gastado (Ecat-1) presenta un contenido global de aluminio (expresado como  $Al_2O_3$ ) de aproximadamente 47% y una relación Si/(Si+Al) global cercana a 0,46. Asumiendo que la composición global de silicio y aluminio no difiere significativamente entre el catalizador gastado y el catalizador levemente desactivado (por ejemplo, para la muestra UDH9-65-705), el catalizador de FCC con bajo grado de desactivación tendría una relación Si/(Si+Al) global de 0,46, y de 0,24 en superficie. Esta relación Si/(Si+Al) superficial de 0,24 solo podría

alcanzarse, sí un componente rico en aluminio (cómo la alúmina) estaría presente en la superficie en una concentración mayor que la que estaría presente en el *bulk*; en este sentido se asume que el catalizador de FCC fresco o levemente desactivado (estudiado en este trabajo) presenta un exceso de alúmina en superficie, la cual genera una baja relación Si/(Si+Al) superficial, y a medida que ocurre la desactivación del catalizador, esta relación Si/(Si+Al) superficial aumenta, llegando a ser similar o mayor a la relación Si/(Si+Al) global.

Las concentraciones de silicio y aluminio en la superficie del catalizador Ecat-1 son de 47% y 47,5% (expresados como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> respectivamente) las cuales son similares a las encontradas en el bulk del catalizador (47% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 46,8% SiO<sub>2</sub>), de modo que a medida que aumenta el grado de desactivación, no solo la relación Si/(Si+Al) de la superficie tiende a equipararse a la relación Si/(Si+Al) global, sino que también lo hacen las concentraciones de silicio y aluminio. Basados en esta información, el mecanismo más probable por el cual ocurre el enriquecimiento superficial de silicio observado en la desactivación del catalizador, constaría tanto de la desaluminación del componente zeolítico, como de la pérdida de la alúmina superficial en exceso, tal como se representa en la Figura 30. No obstante, teniendo en cuenta que en la realidad el material zeolítico no se desalumina totalmente, es muy probable que el cambio de relación Si/(Si+Al) superficial se deba a la pérdida del exceso de alúmina superficial.

El valor de relación Si/(Si+Al) de 0,46 (relación Si/(Si+Al) global) no necesariamente impone un límite máximo al cual podría llegar la relación Si/(Si+Al), ya que este valor depende de la remoción de alúmina superficial y de la desaluminación del catalizador. Un claro ejemplo yace en la muestra Ecat-2 en donde la relación Si/(Si+Al) es cercana a 0,49, en donde este valor podría ser alcanzado mediante la acción en conjunto de la remoción de la alúmina superficial y de la desaluminación del catalizador. Este valor de relación Si/(Si+Al) superficial fue el valor máximo encontrado en este trabajo.



**Figura 30.** Modelo propuesto de la desaluminización superficial del catalizador.

Asumiendo que el exceso de alúmina superficial sale del catalizador en el proceso de desactivación, la pérdida de esta cantidad de alúmina superficial, la cual debe ser de un espesor cercano a los 10 nm (de acuerdo a la profundidad de muestreo de la técnica XPS), podría no ser detectada por la mayoría de los métodos de análisis rutinarios no superficiales. El deterioro o pérdida de este exceso de alúmina podría afectar el desempeño del catalizador ya que la alúmina superficial está relacionada con el apaciguamiento del efecto desfavorable del níquel, y con el craqueo de moléculas grandes, de modo que estas alcancen un tamaño que les permita interactuar con el material zeolítico y así formar el producto deseado (Bryden et al. 2015; Cheng, E Thomas Habib, et al. 2008). La pérdida del exceso de alúmina superficial puede ser una causante de la desactivación del catalizador o solamente un indicador de la desactivación.

Como se observa en la Figura 27, aunque hay una tendencia entre la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  y el área superficial del catalizador, esta correlación parece no cumplirse a cabalidad en los catalizadores de equilibrio, ya que como se observa, el catalizador de equilibrio puede alcanzar niveles altos de  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  sin necesidad de involucrar una alta pérdida de área, como la que se esperaría según la tendencia mostrada para las muestras desactivadas en laboratorio. Este aspecto

demuestra la dificultad que presentan los métodos de desactivación para simular el catalizador de equilibrio, ya que no podría simular adecuadamente la relación  $Si/(Si+Al)$  junto con el área superficial del catalizador de equilibrio. Esta dificultad puede tener origen en diversas variables que no son contemplados en los métodos de desactivación empleados por la empresa Ecopetrol, por ejemplo, la incorporación de catalizador fresco.

#### **4.2.7. Estudio del coque superficial formado en catalizadores de FCC desactivados por el método CMI**

##### **4.2.7.1. Caracterización por XPS**

Una de las principales causas de la desactivación del catalizador de FCC es la acumulación de coque en el catalizador, el cual genera obstrucciones para el ingreso de moléculas a los sitios activos del catalizador (Cheng, E. Thomas Habib, et al. 2008), no obstante, este coque acumulado puede ser eliminado mediante procesos de calcinación. Con el objetivo de conocer la cantidad de coque depositado en la superficie del catalizador, y conocer de manera cualitativa la naturaleza del mismo mediante la técnica de XPS, se analizaron una serie de muestras a las cuales se les omitió el proceso de regeneración final y cualquier otro tratamiento térmico previo a su análisis por XPS. El porcentaje de carbón superficial que corresponde a coque se determinó mediante la diferencia de concentración de carbono superficial entre la muestra coquizada y la misma muestra calcinada a 600 °C durante 3 h en un horno estático, similar al procedimiento realizado por *Roncolatto* y colaboradores (Roncolatto et al. 2007). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 15 y Figura 31 (Pág. 123).

El contenido de coque superficial de las muestras CMI100-50-780 y CMI180-50-780 fue mayor que el contenido de las muestras CMI60-20-780 y CMI13-45. Una diferencia en el aspecto de estas muestras es su coloración; las muestras

CMI100-50-780 y CMI60-65-780 exhibieron una coloración gris oscura, mientras que las muestras CMI13-45 y CMI60-20-780 presentaron una coloración negra intensa. Debido a la baja concentración de coque superficial en las muestras CMI60-20-780 y CMI13-45, en el espectro XPS de la señal C 1S no se observó una diferencia notable que permitiera determinar satisfactoriamente naturaleza del coque presente. Para la muestra CMI60-20-780, la señal C 1s observada corresponde principalmente a carbono de contaminación ya que su factor Fc (C1/(C2+C3)) es similar al de la muestra calcinada. Para la muestra CMI13-45, El factor Fc es significativamente diferente al de la muestra calcinada, sin embargo, no se logra obtener información que permita describir la naturaleza del coque formado superficialmente.

**Tabla 15.** Propiedades químicas de las muestras de catalizadores empleadas para el estudio del coque.

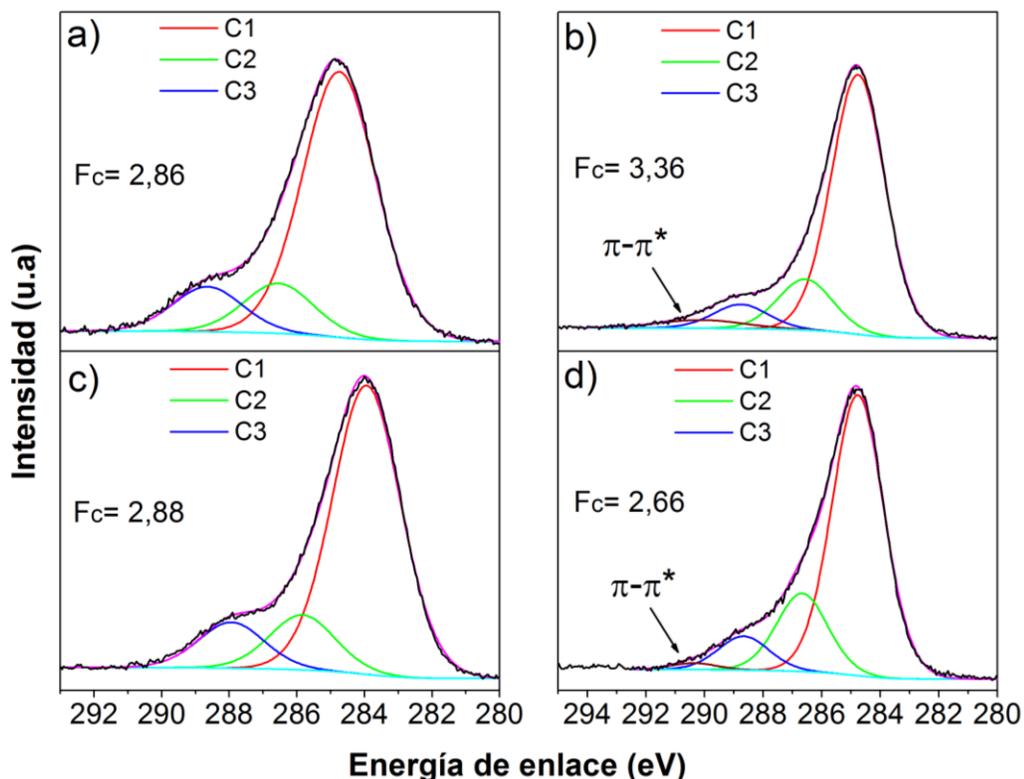
Muestra	$\frac{\text{Si}}{\text{Si+Al}}^a$	$\frac{\text{Si}}{\text{Si+Al}}^b$	Fc <sup>b</sup>	Fc <sup>a</sup>	%w C superficial	%w C total <sup>c</sup>
<b>CMI60-20-780</b>	0,245	0,256	2,88	2,86	1,21	2,68
<b>CMI13-45</b>	0,252	0,262	2,32	3,01	0,12	2,99
<b>CMI60-65-780</b>	0,347	0,347	2,55	2,54	3,38	N/A
<b>CMI100-50-780</b>	0,38	0,405	2,66	3,36	8,43	N/A

<sup>a</sup> Muestra sin calcinar

<sup>b</sup> Muestras calcinada a 600 °C durante 3 horas

<sup>c</sup> Análisis elemental

Para la muestra CMI60-65-780, la cantidad de carbono superficial es significativamente más alta que en las muestras CMI60-20-780 y CMI13-45, sin embargo, la señal C 1s obtenida es muy similar a la encontrada en el carbono de contaminación y su parámetro Fc es similar al de la muestra calcinada. No obstante, para esta muestra se logra observar una señal C 1s satélite debida a la transición  $\pi-\pi^*$  (aprox. 290 eV) la cual está asociada a estructuras aromáticas.



**Figura 31.** Espectro XPS de la señal C 1s para las muestras a) CMI60-20-780, b) CMI100-50-780, c) CMI13-45 y d) CMI180-50-780 sin calcinar.

La muestra CMI100-50-780 exhibió la mayor concentración de carbono superficial observada en las muestras analizadas. Para esta muestra el factor  $F_c$  fue 3,36, lo cual indica una alta proporción de los grupos C-H/C-C y posiblemente grupos C=C. Así mismo, la señal C 1s presentó la señal satélite  $\pi$  a  $\pi^*$ , indicando así la presencia de enlaces dobles, posiblemente de estructuras aromáticas conjugadas relacionadas al coque. Aunque esta información permite evidenciar la presencia de enlaces C=C (posiblemente de estructuras aromáticas de coque), no resulta posible obtener información adicional que permita describir su naturaleza.

Con respecto a la concentración de coque, en el estudio reportado por *Roncolatto* y colaboradores (*Roncolatto et al. 2007*), para una muestra de catalizador con contenido total del carbono de 1,26%, se obtuvo una concentración de carbono

superficial del 18%, no obstante, para las muestras CMI13-45 y CMI60-20-780, las cuales exhibieron contenidos de carbono total de 2,99 y 2,68% w/w, la concentración de carbono superficial no fue superior al 2%. La máxima concentración de carbono superficial observada fue de 8,43% para la muestra CMI100-50-780.

La baja concentración de coque superficial observada en los catalizadores estudiados, sugiere que las propiedades del catalizador pueden estar influenciando la distribución de este material carbonoso, de modo que se favorezca su detección o no mediante XPS.

#### **4.2.7.2. Caracterización por Espectroscopia Raman**

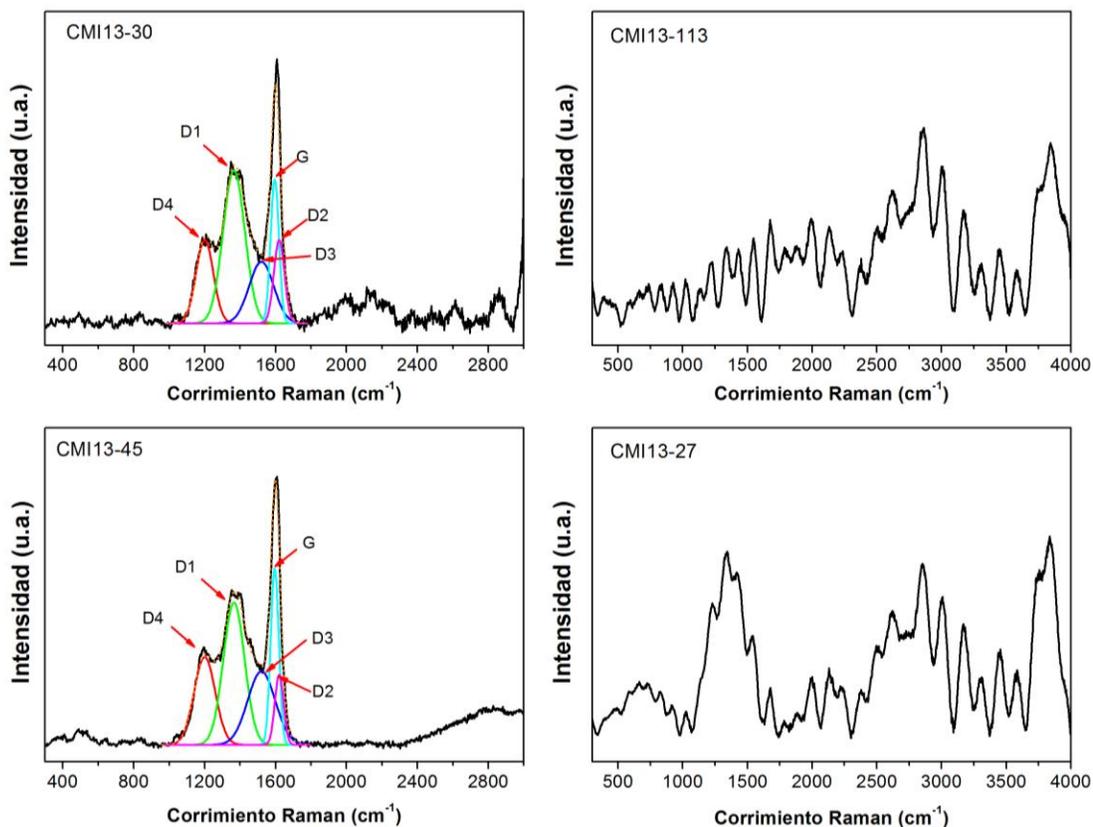
La espectroscopia Raman es una poderosa técnica que puede brindar información relevante para el análisis de materiales carbonosos tales como el coque. Esta técnica se empleó para estudiar la naturaleza química del coque depositado en los catalizadores evaluados en la sección 4.2.7.1; los espectros se muestran en la Figura 32. Como se puede observar, el coque formado en las muestras CMI100-50-780 y CMI60-65-780 (aspecto gris) es de naturaleza diferente al coque formado en las muestras CMI13-45 y CMI60-20-780 (aspecto negro), ya que sus espectros Raman son significativamente diferentes.

Para las muestras CMI13-45 y CMI60-20-780, el espectro corresponde a la formación de un coque convencional en el cual se observan las bandas correspondientes a: estructuras alifáticas (D4),  $1.200\text{ cm}^{-1}$ ; estructuras aromáticas desordenadas (D1),  $1.360\text{ cm}^{-1}$ ; defectos estructurales de dominios aromáticos con poca organización (D3),  $1.520\text{ cm}^{-1}$ ; clústeres correspondientes a estructuras poliaromáticas organizadas (G),  $1.595\text{ cm}^{-1}$ ; y la banda (D2) la cual está relacionada con la banda (D1),  $1.360\text{ cm}^{-1}$  (Ibarra et al. 2016).

El espectro Raman para las muestras CMI100-50-780 y CMI60-65-780 no corresponde a la presencia de coque convencional, sino que es similar al obtenido

en muestras de hidrocarburos colombianos (Flórez et al. 2017); debido al alto número de señales Raman observadas, resulta difícil asociar cada señal a un grupo funcional o especie química, con el fin de describir su naturaleza química.

Adicionalmente, en las muestras CMI100-50-780 y CMI60-65-780 no se observaron las bandas atribuidas a la presencia de estructuras poliaromáticas correspondientes a las del coque, y que sí fueron observadas en las muestras CMI13-45 y CMI60-20-780. En este sentido, es posible que el material carbonoso presente en estas muestras no sea coque generado como producto de las reacciones de deshidrogenación, sino que se trate de una mezcla de residuos de la materia prima a tratar y diversos subproductos de reacción, los cuales no fueron convertidos totalmente a las estructuras poliaromáticas que componen el coque.



**Figura 32.** Espectros Raman obtenidos para las muestras a) CMI60-20-780, b) CMI100-50-780, c) CMI13-45 y d) CMI60-65-780.

Una de las principales diferencias químicas entre las muestras, es la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  del catalizador. Las muestras CMI13-45 y CMI60-20-780 poseen baja relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ , (menor a 0,26) mientras que las muestras CMI100-50-780 y CMI60-65-780 presentan una alta relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  (mayor a 0,34). Adicionalmente, las muestras CMI13-45 y CMI60-20-780 presentan baja concentración de níquel superficial (la muestra CMI 13-45 no contiene níquel, y el contenido de níquel en la muestra CMI60-20-780 está por debajo del límite de detección), mientras que las muestras CMI100-50-780 y CMI60-65-780 poseen altas cantidades de este elemento en superficie. En este sentido, tanto la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  como el contenido de níquel, podrían estar influyendo en la naturaleza del coque formado en el catalizador, visto desde la información suministrada por la espectroscopia Raman.

#### **4.3. CONCLUSIONES CAPÍTULO 4**

- Gran parte de las muestras CMI exhibieron alto contenido de níquel en superficie, así mismo, estas presentaban gran tendencia al enriquecimiento de este metal. Por otro lado, para las muestras CPS y Ecat no fue posible evidenciar el níquel presente en superficie, debido a la baja concentración superficial de este elemento en estas muestras.
- El contenido de vanadio fue significativamente alto en las muestras de catalizadores obtenidos por el método CMI; así mismo, también se encontró enriquecimiento superficial de este elemento, lo cual es un comportamiento no habitual. El contenido de vanadio superficial para la muestra obtenida por CPS fue similar al de la muestra Ecat-1.

- La especie predominante de níquel para los catalizadores evaluados fue la correspondiente a  $NiM_xO_y$ . El vanadio se encontró presente principalmente en estado de oxidación (5+).
- La relación  $Si/(Si+Al)$  del catalizador de equilibrio es cercana a 0,46, mientras que para el catalizador fresco se estima que es cerca de 0,24. En el análisis XPS de las muestras desactivadas por los dos métodos estudiados, solo las muestras CMI180-50-780 (0,40) y CMI100-50-780 (0,41) tuvieron una relación  $Si/(Si+Al)$  cercana a la de la muestra Ecat-1 (0,46).
- Para el método de desactivación CMI, la relación  $Si/(Si+Al)$  obtenida después del proceso de desactivación, está influenciada por la cantidad de vanadio depositado en el catalizador. A mayor contenido de vanadio, mayor fue la relación  $Si/(Si+Al)$  obtenida.
- No se puede determinar con certeza el efecto que tienen las variables: temperatura de regeneración y porcentaje de vapor de agua, sobre la relación  $Si/(Si+Al)$ , ya que el contenido de vanadio no logró ser mantenido constante en los experimentos realizados para estudiar estas variables.
- La espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X no puede emplearse, para estudiar la naturaleza química del coque formado superficialmente en catalizadores de FCC, ya que la señal C 1s observada corresponde principalmente a carbono de contaminación.
- La relación  $Si/(Si+Al)$  y el contenido de níquel en superficie podrían estar relacionados con la naturaleza del coque superficial formado en catalizadores de FCC desactivados mediante el método CMI.
- El estudio por XPS realizado en este trabajo reveló información, la cual permitió evidenciar de forma más directa, cambios en la superficie del catalizador como producto de su desactivación, y brindó pautas que permitieron realizar un análisis más detallado acerca del desempeño de los procedimientos de desactivación empleados por el ICP para simular los catalizadores desactivados en planta.

## 5. RECOMENDACIONES

- Implementar metodologías que permitan un mayor control sobre la cantidad de Ni y V que se depositan en el catalizador en la unidad CMI, con el fin de obtener concentraciones similares a la encontradas en el Ecat.
- Estudiar las variables de operación en la unidad CMI, que conlleven a obtener una fijación de Ni y V con menor carácter superficial en el catalizador, de modo que su distribución se asemeje más a la del catalizador de equilibrio. El aumento de la temperatura puede contribuir a generar menor grado de carácter superficial en la fijación del vanadio.
- Establecer la relación  $Si/(Si+Al)$  superficial como una propiedad de referencia, para determinar el grado de desactivación del catalizador obtenido mediante los diferentes métodos de desactivación evaluados, de manera análoga a como se emplea el área superficial como referencia.
- Estudiar las condiciones de desactivación de la muestra CPS100-50-780, con el fin del lograr relaciones  $Si/(Si+Al)$  más cercanas al catalizador de equilibrio.
- Realizar estudios con diferentes solventes de extracción (ejemplo: solución  $NH_4Cl$ , etanol, ácidos orgánicos diluidos) para determinar la viabilidad de extraer el lantano superficial presente en el catalizador, con el fin de alcanzar relaciones  $La/Ni$  aptas para el estudio de Ni mediante la señal Ni  $2p_{3/2}$  en muestras con contenido moderado de este elemento.
- Teniendo en cuenta que el método CPS permite obtener concentraciones y distribuciones más adecuadas de los metales Ni y V, y que el método CMI involucra aspectos desactivantes similares al proceso a escala real (por ejemplo, la fluidización del catalizador), se recomienda implementar metodologías híbridas de desactivación realizando inicialmente una desactivación parcial por CPS y posteriormente, culminar la desactivación con el método CMI.

- Incorporar calcio en los procedimientos de desactivación, ya que este elemento fue encontrado en concentraciones superficiales superiores a los 10.000 ppm en los catalizadores de equilibrio. Este elemento actúa como agente apaciguante de vanadio.

## BIBLIOGRAFÍA

ANDERSSON, S.L.T. et al., 1984. An ESCA study of metal deposition on cracking catalysts. *Applied Catalysis*, 9(3), pp.317–325. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0166983484800032>.

BÁEZ, J.C.V., 2009. Tesis De Maestría: Evaluación Del Efecto De Las Condiciones De Desactivación De Catalizadores De FCC Sobre Las Características De Textura, Actividad Y Selectividad Por Impregnación Cíclica De Metales.

BAYRAKTAR, O., 2004. Temperature-programmed reduction of metal-contaminated fluid catalytic cracking (FCC) catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 260(1), pp.125–132. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X03008743>.

BECERRA, A.M. & Castro-Luna, A.E., 2005. AN INVESTIGATION ON THE PRESENCE OF NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> IN A STABLE Ni ON ALUMINA CATALYST FOR DRY REFORMING. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 50(2). Disponible en: [http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0717-97072005000200005&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-97072005000200005&lng=en&nrm=iso&tlng=en).

BENDIKSEN, M., Tangstad, E. & Myrstad, T., 1995. A comparison of laboratory deactivation methods for FCC catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 129(1), pp.21–31. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0926860X95000704>.

BIESINGER, M.C. et al., 2011. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni.

Applied Surface Science, 257(7), pp.2717–2730. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.

BIESINGER, M.C. et al., 2010. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. Applied Surface Science, 257(3), pp.887–898. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>.

BIESINGER, M.C. et al., 2009. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. Surface and Interface Analysis, 41(4), pp.324–332. Disponible en: <http://doi.wiley.com/10.1002/sia.3026>.

BRYDEN, K. et al., 2015. Fluid Catalytic Cracking (FCC): Catalysts and Additives, Disponible en: <http://doi.wiley.com/10.1002/0471238961.fluidnee.a01.pub2>.

BUSCA, G. et al., 2014. The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts. Applied Catalysis A: General, 486, pp.176–186. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X14004967>.

CADET, V. et al., 1991. Nickel contamination of fluidised cracking catalysts. Applied Catalysis, 68(1), pp.263–275. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016698340084107X>.

CARRERO, C.A. et al., 2013. Anomalous reactivity of supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles for propane oxidative dehydrogenation: influence of the vanadium oxide precursor. Dalton Transactions, 42(35), p.12644. Disponible en: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3dt50611h>.

CASA SOFTWARE Ltd, 2009. CasaXPS Manual 2.3.15 . Introduction to XPS and AES.

CHENG, W.-C., Habib, E.T., et al., 2008. Fluid Catalytic Cracking. In Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim, Germany, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Disponible en: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527610044.hetcat0140>.

CHENG, W.-C., Habib, E.T., et al., 2008. Fluid Catalytic Cracking. In Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Disponible en: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527610044.hetcat0140>.

FLÓREZ, M.A. et al., 2017. SARA analysis and Conradson carbon residue prediction of Colombian crude oils using PLSR and Raman spectroscopy. Journal of Petroleum Science and Engineering, 156(October 2016), pp.966–970. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920410516306556>.

GAONA, W. et al., 2010. Coke Characterization by Temperature-Programmed Oxidation of Spent FCC Catalysts That Process Heavy Feedstock. In pp. 143–154. Disponible en: <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/b10380-11>.

GARBARINO, G. et al., 2016. On the detectability limits of nickel species on NiO/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic materials. Applied Catalysis A: General, 525, pp.180–189. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.07.017>.

GEORGE, G.; ANANDHAN, S., 2014. Synthesis and characterisation of nickel oxide nanofibre webs with alcohol sensing characteristics. RSC Adv., 4(107), pp.62009–62020. Disponible en: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA11083H>.

GIESCHE, H., 2008. Medical Applications of Colloids E. Matijević, ed., New York, NY: Springer US. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-76921-9>.

GROSVENOR, A.P. et al., 2006. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Science*, 600(9), pp.1771–1779. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602806001336>.

HAITAO, S. et al., 2011. Effect of coke deposition on the remaining activity of FCC catalysts during gas oil and residue cracking. *Catalysis Communications*, 16(1), pp.70–74. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2011.09.001>.

HE, Y. et al., 2014. Comparing Two New Composite Photocatalysts,  $t\text{-LaVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  and  $m\text{-LaVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ , for Their Structures and Performances. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(14), pp.5905–5915. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie4043856>.

VAN DER HEIDE, P., 2011. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. Disponible en: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781118162897>.

HERRERA-GOMEZ, A. et al., 2014. Practical methods for background subtraction in photoemission spectra. *Surface and Interface Analysis*, 46(10–11), pp.897–905. Disponible en: <http://doi.wiley.com/10.1002/sia.5453>.

HOFMANN, S., 2013. *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-27381-0>.

HUANG, H.J., 2012. Nanocomposite of  $\text{LaVO}_4/\text{TiO}_2$  as a Wide Spectrum Responsive Photocatalyst for Degradation of Volatile Organic Compounds in the Gas Phase. *Advanced Materials Research*, 550–553, pp.137–140. Disponible en: <http://www.scientific.net/AMR.550-553.137>.

IBARRA, Á. et al., 2016. Dual coke deactivation pathways during the catalytic cracking of raw bio-oil and vacuum gasoil in FCC conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 182, pp.336–346. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337315301685>.

JIA, C.-J. et al., 2005. Selective Synthesis of Monazite- and Zircon-type LaVO<sub>4</sub> Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(8), pp.3284–3290. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp045967u>.

JUN, L. et al., 2007. Chapter 5 Catalyst CGP-1 for MIP-CGP process to increase cleaner gasoline and propylene production. In *Studies in Surface Science and Catalysis*. pp. 55–66. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167299107801881>.

KAMINSKII, A.A. et al., 2014. Monoclinic m-LaVO<sub>4</sub> —a novel high Raman gain SRS-active crystal. *Laser Physics*, 24(12), p.125803. Disponible en: <http://stacks.iop.org/1555-6611/24/i=12/a=125803?key=crossref.76c0ee996196fd02de2c0de12e3a1143>.

KRISHNAIAH, G. et al., 2004. Oxygen partial pressure effects on vanadium mobility and catalyst deactivation in a simulated FCCU regenerator. *Elsevier Science Publishers*, 149, pp.189–202. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167299104807638>.

MEIRER, F. et al., 2015. Life and death of a single catalytic cracking particle. *Science Advances*, 1(3 April), p.e1400199. Disponible en: <http://advances.sciencemag.org/content/1/3/e1400199>.

MORGA, R. et al., 2015. Relationships between quality of coals, resulting cokes, and micro-Raman spectral characteristics of these cokes. *International Journal of*

Coal Geology, 144–145, pp.130–137. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166516215000920>.

MULLICA, D. et al., 1993. The X-ray photoemission spectra of La(OH)<sub>3</sub>. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 61(3–4), pp.337–355. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/036820489380024G>.

OCCELLI, M.L. & Stencel, J.M., 1988. Characterization of Dual-Function Cracking Catalyst Mixtures. pp.195–214. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-1988-0375.ch012>.

PETTI, T.F. et al., 1998. Investigation of nickel species on commercial FCC equilibrium catalysts-implications on catalyst performance and laboratory evaluation. Applied Catalysis A: General, 169(1), pp.95–109. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X97003736>.

RONCOLATTO, R.E. et al., 2007. XPS Study of Spent FCC Catalyst Regenerated under Different Conditions. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46(4), pp.1148–1152. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie060737i>.

SCHEITHAUER, M., Knözinger, H. & Vannice, M.A., 1998. Raman Spectra of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dispersed on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Journal of Catalysis, 178(2), pp.701–705. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002195179892187X>.

SOUSA-AGUIAR, E.F.; TRIGUEIRO, F.E.; ZOTIN, F.M.Z., 2013. The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts. Catalysis Today, 218–219, pp.115–122. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.06.021>.

STRASSBERGER, Z. et al., 2013. Synthesis, characterization and testing of a new V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO catalyst for butane dehydrogenation and limonene oxidation.

Dalton Transactions, 42(15), p.5546. Disponible en: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3dt32954b>.

SUNDING, M.F. et al., 2011. XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 184(7), pp.399–400. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2011.04.002>.

TANGSTAD et al., 2006. Passivation of vanadium in an equilibrium FCC catalyst at short contact-times. *Applied Catalysis A: General*, 313(1), pp.35–40. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X06005291>.

TANGSTAD, E. et al., 2006. Vanadium species and their effect on the catalytic behavior of an FCC catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 299(1–2), pp.243–249. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.10.058>.

VINCZ, C. et al., 2015. Dendritic nickel porphyrin for mimicking deposition of contaminant nickel on FCC catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 495, pp.39–44. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.043>.

VOGT, E.T.C. & Weckhuysen, B.M., 2015. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 44(20), pp.7342–7370. Disponible en: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CS00376H>.

WALLENSTEIN, D. et al., 2013. Progress in the deactivation of metals contaminated FCC catalysts by a novel catalyst metallation method. *Applied Catalysis A: General*, 462–463, pp.91–99. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.02.002>.

WANG, Q., 1991. Dealumination of zeolites II. Kinetic study of the dealumination by hydrothermal treatment of a NH<sub>4</sub>NaY zeolite\*1. *Journal of Catalysis*, 130(2),

pp.459–470. Disponible en:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002195179190128Q>.

WU, L. et al., 2015. Effect of solvent on the impregnation of contaminant nickel for laboratory deactivation of FCC catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 207, pp.195–199. Disponible en:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181114007355>.

WU, Y. et al., 2014. Preparation of hollow nickel silicate nanospheres for separation of His-tagged proteins. *Dalton Trans.*, 43(2), pp.779–783. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24149676>.

XU, M., Liu, X. & Madon, R.J., 2002. Pathways for Y Zeolite Destruction: The Role of Sodium and Vanadium. *Journal of Catalysis*, 207(2), pp.237–246. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951702935177>.



Finalmente, el electrón llega al detector, y es percibido como una corriente eléctrica, la cual luego es transformada a cuentas por segundo. En el equipo XPS empleado, la muestra es soportada en el portamuestras mediante una cinta de carbono, similar a como se muestra en la Figura A1.

**Anexo B.** Concentración global de los elementos Ni y V presentes en los catalizadores de FCC estudiados.

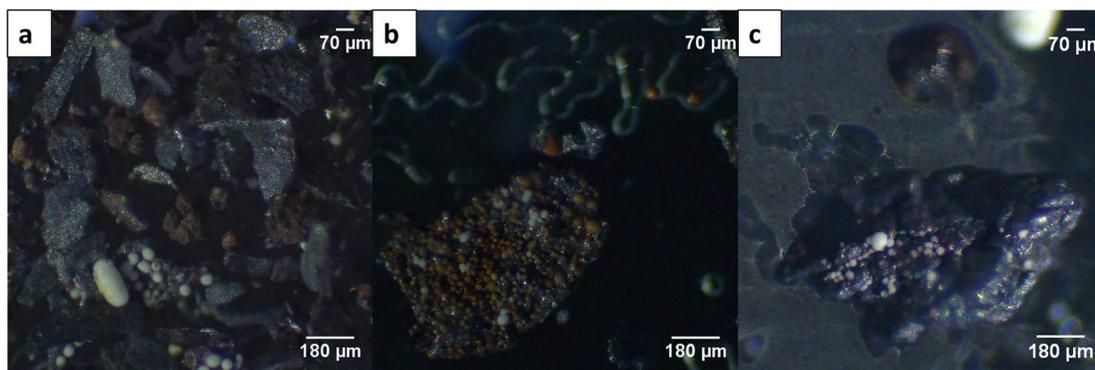
**Tabla A1.** Composición elemental del Ni y V presente en los catalizadores estudiados.

<b>Muestra</b>	<b>Ni (ppm)</b>	<b>V (ppm)</b>
<b>CMI20-50-780</b>	199	561
<b>CMI60-50-780</b>	N/A	N/A
<b>CMI100-50-780</b>	5.247	12.700
<b>CMI180-50-780</b>	5.518	12.682
<b>CMI60-20-780</b>	487	2.060
<b>CMI60-65-780</b>	4.985	10.300
<b>CMI60-50-760</b>	1.082	3.781
<b>CMI60-50-800</b>	2.934	7.748
<b>CPS100-50-780</b>	2.969	5.413
<b>Ecat-1</b>	3.953	6.929
<b>Ecat-2</b>	N/A	N/A
<b>Ecat-A</b>	4.541	6.369
<b>Ecat-B</b>	4.174	8.176

N/A= Caracterización no disponible.

**Anexo C.** Partículas metálicas presentes en muestras de catalizador FCC de equilibrio y desactivado en planta piloto

En las muestras de catalizadores estudiadas se encontraron virutas metálicas, de las cuales, muchas de ellas tenían partículas de catalizador adheridas. Estas partículas fueron encontradas en la mayoría de las muestras de catalizadores evaluados. Los catalizadores obtenidos por la muestra CMI presentaron alta cantidad de estas partículas mientras que las muestras de catalizador de equilibrio y las muestras obtenidas por CPS presentaban baja cantidad de estas virutas metálicas. Un ejemplo de las virutas encontradas se muestra en la siguiente figura.



**Figura A2.** Partículas metálicas presentes en las muestras: a) CMI (CMI100-50-780) b) CPS (CPS100-50-780) y c) Ecat (Ecat-1).

#### **Anexo D.** Factores de sensibilidad relativos empleados en el presente trabajo

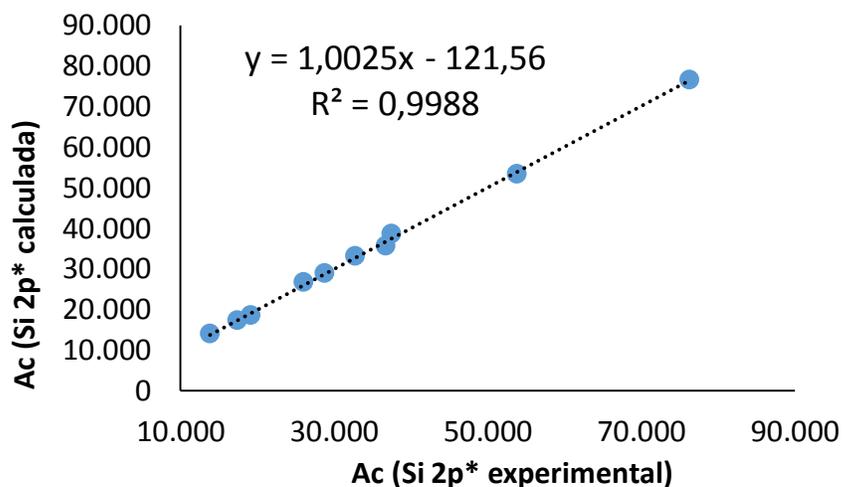
Los factores de sensibilidad relativos empleadas en el presente trabajo, fueron suministrados por la empresa SPECS; estos se resumen en la Tabla A4

**Tabla A2.** Factores de sensibilidad relativos para las señales estudiadas.

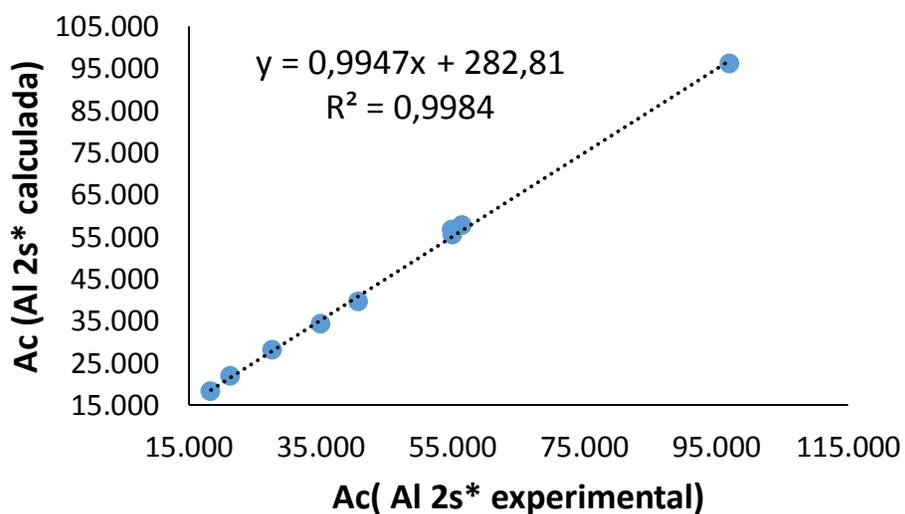
<b>Señal</b>	<b>RSF</b>	<b>Señal</b>	<b>RSF</b>
<b>O 1s</b>	2,77	<b>Ni 3s</b>	0,92
<b>Al 2p</b>	0,57	<b>La 3d<sub>5/2</sub></b>	24,45
<b>Al 2s</b>	0,78	<b>La 3d<sub>3/2</sub></b>	16,85
<b>Fe 2s</b>	3,93	<b>La 4d</b>	6,79
<b>Fe 2p<sub>3/2</sub></b>	9,79	<b>Si 2p</b>	0,85
<b>Fe 2p<sub>1/2</sub></b>	5,05	<b>Si 2s</b>	0,98
<b>Ni 2p<sub>3/2</sub></b>	12,58	<b>V 3s</b>	0,56
<b>Ni 2p<sub>1/2</sub></b>	6,48	<b>V 2p<sub>3/2</sub></b>	6,09
<b>Ni 3p</b>	2,34	<b>V2p<sub>1/2</sub></b>	3,13

El factor RSFT equivale al producto de los términos  $R.S.F \times T \times \lambda$  (ver sección 1.1.6). Los valores de RSFT para las señales F 2s y Fe 2p<sub>1/2</sub> son 3,81 y 5,30 respectivamente.

**Anexo E.** Gráficas de correlación de áreas para el conjunto de señales Si 2p\* experimental y calculada, y las señales Al 2s\* experimental y calculada.



**Figura A3.** Correlación entre el área corregida de la señal Si 2p\* observada y la señal Si 2p\* calculada a partir de la ecuación 6.



**Figura A4.** Correlación entre el área corregida de la señal Al 2s\* observada y la señal Al 2s\* calculada a partir de la ecuación 9.

**Anexo F.** Composición química superficial para cada una de las muestras de catalizadores de FCC estudiadas.

Elemento	CMI20-50-780	CMI60-50-780	CMI100-50-780	CMI100-50-780 (3)	CMI100-50-780 (2)	CMI180-50-780
Si (%w)	11,0	14,5	17,2	17,7	17,4	16,4
Al (%w)	34,4	28,3	24,6	25,8	25,1	22,5
Fe (ppm)	7.532	9.690	9.510	9.698	11.464	15.339
La (%w)	5,2	6,3	5,3	3,7	4,9	2,6
O (%w)	48,4	46,9	44,5	45,9	45,1	44,8
V (ppm)	2.029	10.303	25.856	17.415	21.031	16.712
Ni (ppm)	0	19.586	49.657	41.460	41.597	105.383
Ca (ppm)	0	0	0	0	0	0

Elemento	CMI60-20-780	CMI60-65-780	CMI60-65-780 (2)	CMI60-50-760	CMI60-50-800	CPS100-50-780
Si (%w)	12,1	15,6	16,0	10,5	13,9	15,9
Al (%w)	33,5	28,4	29,1	32,1	32,0	28,6
Fe (ppm)	10.417	6.365	4.649	6.852	8.332	6.506
La (%w)	6,0	3,3	3,0	5,6	3,3	7,7
O (%w)	46,6	46,8	46,9	48,7	47,7	46,6
V (ppm)	9.228	15.240	11.674	7.347	8.173	5.215
Ni (ppm)	0	36.333	32.451	16.052	14.369	0
Ca (ppm)	0	0	0	0	0	0

Elemento	Ecat-1	Ecat-2	Ecat-A	Ecat-B	UDH9-65-705	UDH30-65-760
Si (%w)	20,8	22,4	21,0	19,2	12,2	12,7
Al (%w)	23,6	22,7	25,7	24,4	36,3	32,8
Fe (ppm)	3.825	0	4.164	3.519	0	0
La (%w)	6,6	6,4	3,2	6,1	5,7	7,2
O (%w)	46,8	46,4	48,0	48,2	45,9	47,0
V (ppm)	4.077	5.411	6.020	3.560	0	2.387
Ni (ppm)	0	0	0	0	0	0
Ca (ppm)	14.957	16.199	11.022	13.399	0	0

Elemento	UDH30-20-760	UDH20-50-780	UDH1 [m]	Ecat1 [m]	CMI13-45	CPS 119	CMI13-68
Si (%w)	12,1	14,0	35,5	20,1	12,9	21,0	13,2
Al (%w)	35,5	39,2	45,7	24,3	34,7	22,7	27,1
Fe (ppm)	0	0	0	0	0	2.744	42.127
La (%w)	5,7	5,0	8,6	4,7	6,2	5,8	2,2
O (%w)	46,5	41,4	10,2	50,5	46,0	45,9	46,1
V (ppm)	2.744	4.275	0	4.509	1.508	18.298	35.074
Ni (ppm)	0	0	0	0	0	24.458	37.042
Ca (ppm)	0	0	0	0	0	0	0

Elemento	CMI100-50-780 [K]	CMI60-20-780 [K]	CMI13-45 [K]	CMI60-65-780 [K]
C (%w)	12,6	6,1	7,2	6,9
Si (%w)	14,2	10,2	11,0	15,2
Al (%w)	22,5	30,0	31,2	27,6
Fe (ppm)	9.551	9.653	5.796	5.777
La (%w)	4,5	5,3	6,0	2,7
O (%w)	39,6	44,0	43,8	43,0
V (ppm)	20.779	13.330	1.561	13.419
Ni (ppm)	35.606	20.280	0	26.818

**Nota:**

[m] Indica que la muestra ha sido macerada.

[k] Indica que la muestra presenta alto contenido de coque (visualmente) y se le ha omitido el proceso de calcinación a 600 °C.

(2) o (3) Indican réplicas de una misma muestra.

La muestra CPS13-119 fue obtenida empleando 60 ciclos CMI y 60 ciclos CPS. La muestra CMI13-68 fue obtenida empleando 100 ciclos CMI y presencia de SO<sub>2</sub> en la fase de regeneración. Para ambas muestras se empleó 780 °C y 50% de vapor de agua, en la etapa de regeneración. El valor cero "0" indica que la señal no estaba presente o no era apta para su estudio.

**Anexo G.** Propiedades texturales y la relación Si/(Si+Al) para las muestras de catalizadores de FCC estudiadas.

**Tabla A3.** Propiedades texturales y relación Si/(Si+Al) para las muestras de catalizadores de FCC estudiadas.

Señal	$\frac{\text{Si}}{\text{Si} + \text{Al}}$	Área Matriz (m <sup>2</sup> /g)	Área Zeolita (m <sup>2</sup> /g)	Área Total (m <sup>2</sup> /g)	Pérdida Área Total (m <sup>2</sup> /g)
<b>CMI20-50-780</b>	0,235	62	209	271	54
<b>CMI60-50-780</b>	0,330	42	143	184	141
<b>CMI100-50-780</b>	0,402	33	95	129	196
<b>CMI180-50-780</b>	0,411	33	112	145	180
<b>CMI60-20-780</b>	0,257	60	180	240	85
<b>CMI60-65-780</b>	0,346	58	115	173	152
<b>CMI60-50-760</b>	0,239	67	192	259	66
<b>CMI60-50-800</b>	0,295	45	123	168	157
<b>UDH9-65-705</b>	0,244	56	203	259	66
<b>UDH30-65-760</b>	0,272	48	174	222	103
<b>UDH30-20-760</b>	0,247	52	183	235	90
<b>UDH20-50-780</b>	0,255	49	155	204	121
<b>CPS100-50-780</b>	0,348	56	111	167	158
<b>Ecat-1</b>	0,458	51	105	155	170
<b>CMI13-45</b>	0,263	58	187	245	80
<b>CPS 119</b>	0,470	28	63	91	234
<b>CMI14-15</b>	0,300	45	166	211	114
<b>Ecat-2</b>	0,486	51	105	155	170

$$\text{Pérdida área total} = 325 \text{ m}^2/\text{g} - \text{Área Total (m}^2/\text{g)}$$

**Nota:** Se asume 325 m<sup>2</sup>/g como el valor del área total superficial para el catalizador fresco, acorde se reporta por la empresa BASF (división de catálisis) en la nota técnica: “Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalyst Optimization to Cope with High Rare Earth Oxide Price Environment”.

**Anexo H.** Cálculo modelo para predecir el efecto de la desaluminación total de la zeolita, en la relación Si/(Si+Al) en superficie.

El presente cálculo tiene como objetivo demostrar que la desaluminación completa de la zeolita presente en superficie no justificaría un cambio de relación Si/(Si+Al) de 0,24 a 0,46 tal como el observado en las muestras UDH9-65-705 y Ecat-1 respectivamente.

Para favorecer el aporte de la zeolita a la relación Si/(Si+Al), se asume que la superficie está compuesta solo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y zeolita. Para la zeolita, se asume que esta presenta La como único contraión, no contiene agua de hidratación, y tiene una relación Si/Al de 2,55 (Si/(Si+Al) de 0,718). Para esta configuración, la composición de la zeolita puede ser representada mediante la siguiente expresión: La<sub>0,094</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0,718</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>0,282</sub>.

Para este supuesto, la concentración de zeolita que permite obtener una relación Si/(Si+Al) de 0,24, es de 42%, tal como es evidenciado en la Tabla A8.1.

**Tabla A4.** Cálculo hipotético para la determinación de la concentración de zeolita que permita obtener una relación Si/(Si+Al) de 0,24.

Componente	Condiciones iniciales		Átomos por fórmula					Moles aportadas		
	%	pm	$\frac{\text{Si}}{\text{Si} + \text{Al}}$	Si	Al	O	Total átomos	Mol Si	Mol Al	Mol O
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58	101,9	0	0,00	2,00	3,00	5	0,000	1,138	1,707
Zeolita	42	72,8	0,718	0,72	0,282	2,00	3,09	0,414	0,163	1,153
<b>Moles totales</b>								0,414	1,300	2,860
<b>Si/(Si+Al)</b>								0,242		

Asumiendo que la zeolita se desalumina totalmente, la relación Si/(Si+Al) cambiaría al 0,34, tal como se muestra en el cálculo realizado en la Tabla A8.2. Este valor discrepa significativamente del valor de relación Si/(Si+Al) encontrado en el catalizador de equilibrio, el cual es de 0,46, de modo que la desaluminación del material zeolítico no justifica el cambio de relación Si/(Si+Al) observado entre la muestra UDH9-65-705 y Ecat-1.

**Tabla A5.** Cálculo hipotético para predecir el efecto de la desaluminación total de la zeolita, en la relación Si/(Si+Al) en superficie.

Componente	Condiciones iniciales		Átomos por fórmula					Moles aportadas		
	%	pm	$\frac{\text{Si}}{\text{Si} + \text{Al}}$	Si	Al	O	Total átomos	Mol Si	Mol Al	Mol O
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58	101,9	0	0,00	2,00	3,00	5	0,000	1,138	1,707
Zeolita	42	72,8	1	1,00	0,000	2,00	3,00	0,577	0,000	1,153
<b>Moles totales</b>								0,577	1,138	2,860
<b>Si/(Si+Al)</b>								0,336		

**Nota:** El número de moles de Si, Al y O aportadas por cada componente se determinó a partir de la siguiente expresión:

$$\# \text{ Moles} = \frac{\%w/w \text{ Componente} \times \text{Átomos aportados por fórmula}}{\text{peso molecular promedio del componente}}$$