

**CATALIZADORES DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO A PARTIR DE
ZEOLITAS FAUJASITA SINTETIZADAS IN SITU SOBRE MATRICES TIPO
ARCILLA**

JESSYKA MARIA PADILLA REYES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DOCTORADO EN QUÍMICA
BUCARAMANGA
2021**

**CATALIZADORES DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO A PARTIR DE
ZEOLITAS FAUJASITA SINTETIZADAS IN SITU SOBRE MATRICES TIPO
ARCILLA**

JESSYKA MARIA PADILLA REYES

TESIS DE GRADO PARA OBTAR AL TÍTULO DE DOCTORA EN QUÍMICA

DIRECTORES:

JUAN CARLOS POVEDA JARAMILLO

Doctor en Química

ALEXANDER GUZMAN MONSALVE

Doctor en Química

CO-DIRECTOR:

DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO

Doctor en Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DOCTORADO EN QUÍMICA

2021

DEDICATORIA

*A mi padre, quién con su amor infinito me ha apoyado en cada
paso que doy;*

A mis hermanos, que son mis mejores amigos;

A mi esposo con quien hemos cumplido esta y tantas otras metas juntos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al acuerdo 437-2012 COLCIENCIAS-ECOPETROL-UIS (contrato número 0403-2013) y al fondo 8821 de la Vicerrectoría de investigaciones de la Universidad Industrial de Santander por el soporte financiero para el desarrollo de esta investigación.

A mis directores, los doctores Juan Carlos Poveda, Alexander Guzmán y Daniel Molina, por sus aportes, valiosos consejos y principalmente la confianza depositada en mi para la ejecución de este proyecto.

Una mención y un agradecimiento especial al Centro de Investigación y tecnología – ICP, particularmente al área del Laboratorio de catálisis y Laboratorio de Motores en cabeza de sus líderes Bibiana Ramírez y José Sarmiento, por disponer sus conocimientos, experiencia y recursos disponibles no solo para el desarrollo del trabajo, si no también para mi formación académica y personal.

A los laboratorios de Difracción de Rayos X y Microscopia electrónica de Universidad Industrial de Santander – sede Guatiguará por los servicios prestados.

A mis amigos y compañeros, Naydu Zambrano, Jerffersson Rodríguez, Keyla Ortiz, Javier Plata, Gineth y Michael por tan buenos momentos juntos.

A Jhoan Ortega, por su interés, trabajo duro y permitirme hacer parte de su proceso de formación como Químico.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
Capítulo 1 : MARCO TEÓRICO	19
1.1. CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC).....	19
1.1.1. El Catalizador de FCC.....	19
1.1.2. Preparación del catalizador FCC	20
1.2. ZEOLITAS	21
1.2.1. Estructura de las zeolitas	23
1.2.2. Aspectos generales de la acidez en zeolitas	24
1.2.3. Síntesis de las zeolitas	25
1.2.4. Zeolita faujasita	27
1.3. CAOLINITA	28
1.3.1. Transformación estructural de la caolinita.....	29
1.4. SÍNTESIS DE ZEOLITAS A PARTIR DE CAOLÍN.....	32
1.4.1. Variables que afectan la síntesis de la zeolita	32
1.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE FCC	35
1.5.1. Plasmas inductivamente acoplados (ICP-AES)	35
1.5.2. Área superficial y porosidad	35
1.5.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	36
1.5.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	36
1.5.5. Difracción de Rayos X (DRX).....	36
1.5.6. Pruebas físicas adicionales.....	37
1.5.7. Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido (RMN).....	37
Capítulo 2 : CARACTERIZACIÓN Y MORFOLOGÍA DE PARTÍCULAS DE CAOLÍN SECADAS POR ATOMIZACIÓN	43
INTRODUCCIÓN	44
2.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL	47
2.1.1. Materiales y métodos	47
2.2. RESULTADOS	49
2.2.1. Caracterización del caolín	49
2.2.2. Propiedades de las suspensiones.....	55
2.2.3. Morfología de las partículas secadas por atomización	58
2.2.4. Distribución de tamaño de partícula de las partículas secas	60

2.3. DISCUSIÓN	62
2.4. CONCLUSIONES.....	66

Capítulo 3 :TRANSFORMACIÓN ESTRUCTURAL DEL CAOLÍN COMO UNA MATRIZ ACTIVA PARA LA SÍNTESIS IN SITU DE LA ZEOLITA Y.....	72
--	----

INTRODUCCIÓN	72
3.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL	75
3.1.1. Caolín	75
3.1.2. Calcinación del caolín	75
3.1.3. Tratamiento alcalino	75
3.1.4. Preparación de la matriz	76
3.1.5. Síntesis in situ de la zeolita NaY	76
3.1.6. Técnicas de caracterización	77
3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	78
3.2.1. Caolín calcinado.....	78
3.2.2. Reacción alcalina	83
3.2.3. Cristalización <i>in situ</i> de NaY	89
3.3. CONCLUSIONES.....	92

Capítulo 4 :SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS [B]Y E Y SOBRE MATRICES DE CAOLÍN COMO CATALIZADORES DE FCC OBTENIDOS POR EL MÉTODO IN SITU	98
--	----

INTRODUCCIÓN	99
4.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL	101
4.1.1. Preparación de la matriz	101
4.1.2. Síntesis <i>in situ</i> de NaY y Na[B]Y	101
4.1.3. Preparación del catalizador.....	102
4.1.4. Metodologías de caracterización.....	102
4.2. RESULTADOS	104
4.2.1. Cristalización <i>in situ</i> de las zeolitas NaY and Na[B]Y sobre las matrices M y M-Na.....	104
4.2.2. Propiedades de las muestras ácidas	109
4.3. DISCUSIÓN	113
4.3.1. Síntesis <i>in situ</i> de zeolitas	113
4.3.2. Caracterización de los catalizadores.....	116
4.4. CONCLUSIONES.....	117

Capítulo 5 :TEST DE ACTIVIDAD CATALÍTICA – CRAQUEO DE 1,3,5- TRISOPROPILBENCENO	122
INTRODUCCIÓN	122
Craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno	124
5.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	128
5.1.1. Test de actividad en craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno.....	128
5.1.2. Caracterización de productos de reacción	128
5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	128
5.3. CONCLUSIONES.....	133
6.CONCLUSIONES.....	137
7. RECOMENDACIONES	139
BIBLIOGRAFÍA	140

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1 Propiedades de las fuentes de caolín.	52
Tabla 2.2 Propiedades fisicoquímicas de las suspensiones.	56
Tabla 2.3 Rendimientos del proceso de secado por atomización de las suspensiones.	65
Tabla 3.1 Frecuencia de resonancia y asignación de especies de silicio por ²⁹ Si-RMN	82
Tabla 3.2 Propiedades texturales y NH ₃ -TPD de las muestras de caolín	84
Tabla 3.3 Propiedades texturales de la matriz y NaY/matriz	91
Tabla 4.1 Propiedades de las matrices	105
Tabla 4.2 Propiedades de las muestras despues de la síntesis <i>in situ</i>	107
Tabla 4.3 Propiedades texturales de los catalizadores	110
Tabla 4.4 Propiedades de los catalizadores en forma ácida	111
Tabla 5.1 Distribución de rendimiento de productos en el craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno	134

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Representación esquemática de diferentes grupos hidroxilo y sitios ácidos en zeolitas, (a) sitio ácido de Brønsted; (b) silanol; (c) aluminol y (d) sitio ácido de Lewis (Čejka <i>et al.</i> , 2010).	24
Figura 1.2 Esquema general de los principales procesos que ocurren en una reacción de síntesis de zeolita (modificado ref (Karge & Weitkamp, 1998)).....	26
Figura 1.3 Red tipo FAU y su supercavidad. Las tres capas diferentes de las cajas sodalita están indicadas con las letras A, B y C. La capa A está sombreada (Cejka <i>et al.</i> , 2007).	27
Figura 1.4 Estructura experimental de la caolinita. Los tres grupos OH externos forman enlaces de hidrógeno O-H···O entre láminas (Benco <i>et al.</i> , 2001).....	29
Figura 2.1 Perfiles de difracción de rayos-X de los caolines K1 (arriba) and K2 (abajo). K: Kaolinita; M: Moscovite 2M ₁ and Q: Cuarzo.....	50
Figura 2.2 Imágenes SEM de los caolines K1 a) 5000X, b) 30000X y K2 c) 5000X d) 30000X and 80000X	51
Figura 2.3 Espectros ²⁷ Al-RMN de las muestras K1 y K2 adquiridos a 9.4 T y 10 kHz bajo condiciones de giro en el ángulo mágico. *La señal alrededor de los 100 ppm corresponde a ecos rotacionales de las condiciones del experimento RMN.	53
Figura 2.4 Espectros ²⁹ Si-RMN de las muestras de caolín adquiridos a 9.4 T y 10 kHz bajo condiciones de giro en el ángulo mágico; acercamiento del espectro para visualizar los sitios b) Q ⁴ (0Al) y c) Q ³	54
Figura 2.5 Región de hidróxilos en el espectro IR de los caolines K1 y K2.	55
Figura 2.6 Cambios en la viscosidad de las suspensiones preparadas con K1 (3.0 % p/p Na ₂ SiO _{3(ac)}) (izquierda) y K2 (0.78 % p/p Na ₂ SiO _{3(ac)}) (derecha).	57
Figura 2.7 Imágenes ópticas de las partículas obtenidas del proceso de secado por atomización de las suspensiones a) K1-10, b) K2-11, c) K1-9, d) K2-10, e) K1-8, f) K2-8, g) K1-6 y h) K2-6.	59

Figura 2.8 Distribución de tamaño de partícula de las partículas preparadas con K1. a) K1-10; b) K1-9; c) K1-8 y d) K1-6.....	60
Figura 2.9 Distribución de tamaño de partícula de las partículas preparadas con K2. a) K2-11; b) K2-10; c) K2-8 and d) K2-6	61
Figura 3.1 Gráfica TG-DSC del caolín K obtenida entre 40 °C – 1100 °C.....	80
Figura 3.2 Patrones de DRX del caolín K hidratado y calcinado a 750, 980,1000, 1030, 1050, 1100 °C. Ka: Caolinita, Q: Cuarzo, M: Moscovita, T: Óxido de titanio, A: γ -Alúmina or espinela Al-Si, Mu: Mullita.....	81
Figura 3.3 Espectros ^{29}Si -RMN de giro en el ángulo mágico a 10 kHz de K y el caolín calcinado a 750, 865 y 1000 °C adquiridos a 9.4 T.....	82
Figura 3.4 Espectros ^{27}Al -RMN de giro en el ángulo mágico a 10 kHz para las muestras K y el caolín calcinado a 750, 865 y 1000 °C adquiridos a 9.4 T.	83
Figura 3.5 Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno y distribuciones de tamaño de poro de las muestras calcinadas (negro) y tratamiento alcalino (gris). 86	
Figura 3.6 Difractogramas de K-750A y K-865A.....	87
Figura 3.7 Gráficas NH_3 -TPD entre 100 °C – 600 °C de los caolines calcinados (arriba) y con tratamiento alcalino (abajo).....	88
Figure 3.8 a) Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro, b) Gráfica de NH_3 -TPD de la matriz (gris) y NaY/matriz (negro), c) Patrón DRX y d) imágenes SEM de NaY/matriz.	92
Figura 4.1 Isotermas de adsorción-desorción de argón a -186 °C (izquierda) y gráfica de distribución de tamaño de poro BJH (derecha) de las matrices M y M-Na.	105
Figura 4.2 Perfiles de DRX de matrices, NaY y Na[B]Y sobre matrices. Qz: Cuarzo, Ms: Moscovita, MsNa: moscovita sódica, A: γ -alúmina o espinela Al-Si, Y: zeolita NaY y P: zeolita NaP.....	107
Figura 4.3 Imágenes SEM de a)M-Na; b) microesfera, c) superficie de la microesfera, d) interior de la microesfera de NaY/M-Na; e) M y f) microesfera, g) superficie de la microesfera, h) interior de la microesfera de NaY/M.....	109
Figura 4.4 Imágenes TEM de la muestra Na[B]Y/M-Na.....	109

Figura 4.5 Isotermas de adsorción/desorción de argón (arriba) y distribución de tamaño de poro desde el modelo NLDFT aplicado a argón a -186 °C (abajo). ...	111
Figura 4.6 Perfiles de NH ₃ -TPD de los catalizadores y porcentajes de sitios entre 150 °C – 300 °C y 300 °C – 600 °C	113
Figura 5.1 Molécula de 1,3,5-triisopropilbenceno y posibles sitios de protonación: a) átomo de carbono (C1, C3, C5) del anillo de benceno enlazado al sustituyente isopropilo; b) átomo de carbono del benceno (C2, C4, C6); c) átomo de carbono del grupo metilo (C8) y d) átomo de carbono isopropilo (C9).	125
Figura 5.2 Desalquilación de TIPB mediante la reacción de craqueo catalítico. .	127
Figura 5.3 Resultados del craqueo catalítico de TIPB. La conversión de TIPB y rendimientos de reacción (izquierda) y la selectividad de los productos líquidos (derecha).	129
Figura 5.4 Relación entre la acidez de los catalizadores FCC y la conversión de TIPB y rendimientos de reacción	132

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A: RESULTADOS RIETVETD DE LOS CAOLINES K1 Y K2.....	153
ANEXO B: CÁLCULO DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE ZEOLITA POR TEM ..	161
ANEXO C: PROFILE MATCHING POR EL MÉTODO DE LE BAIL	172
ANEXO D: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE Na[B]Y	196
ANEXO E: ROL DE LAS TIERRAS RARAS EN CATALIZADORES DE CRAQUEO CATALÍTICO	199
ANEXO F : REACCIÓN CATALÍTICA USANDO 1,3,5-TRIISOPROPILBENCENO COMO MOLÉCULA MODELO	207
ANEXO G: CÁLCULO DE LOS RENDIMIENTOS DE REACCIÓN EN EL TEST DE MICROACTIVIDAD (MAT)	215
ANEXO H: ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO DEL CATALIZADOR DE REFERENCIA	220

RESUMEN

TÍTULO: CATALIZADORES DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO A PARTIR DE ZEOLITAS FAUJASITA SINTETIZADAS *IN SITU* SOBRE MATRICES TIPO ARCILLA*

AUTOR: JESSYKA MARIA PADILLA REYES**

PALABRAS CLAVE: CAOLÍN; CAOLINITA; SÍNTESIS HIDROTÉRMICA *IN SITU*; ZEOLITA NaY; MATRIZ FCC; CATALIZADOR FCC.

DESCRIPCIÓN:

Para producir una matriz para la cristalización *in situ* de la zeolita Y se estudió un caolín comercial tratado químicamente con una solución de NaOH y transformado térmicamente desde 750 °C hasta 1100 °C. El caolín calcinado a 1000 °C contiene sílice amorfa que puede ser extraída con una solución cáustica, lo cual aumenta el área superficial BET más de 16 veces y genera mesoporos con diámetros de ~ 5 nm. Estos cambios estructurales en los caolines tratados y calcinados se combinaron para preparar microesferas de matriz mesoporosa, en la cual crecieron cristales de zeolita Y bien dispersados.

Se sintetizaron zeolitas NaY y Na[B]Y *in situ* sobre matrices microesféricas de caolín para obtener catalizadores FCC. Se investigó el efecto del pretratamiento alcalino de la matriz sobre la cristalización *in situ* de zeolitas y propiedades de la partícula zeolita/matriz. Las muestras se caracterizaron por técnicas analíticas, tales como: SEM, TEM, adsorción de argón, DRX, TPD- NH₃. Se observó un aumento en el área superficial y mesoporosidad del catalizador tratado con álcali, ya sea sintetizado con la presencia o no de boro en la mezcla de reacción. Los análisis de TPD- NH₃ mostraron un aumento en la cantidad y fuerza de la acidez en las zeolitas cristalizadas sobre las matrices pre-tratadas e intercambiadas con iones de lantano.

El test de actividad se llevó a cabo en una unidad de microactividad de lecho fijo a 300 °C y atmósfera inerte, usando como molécula modelo el 1,3,5-triisopropilbenceno (TIPB). Se encontró que la conversión de TIPB fue mayor al 85 % para todas las muestras y la distribución de productos se relaciona con cambios en la formulación del catalizador.

*Tesis Doctoral

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Directores: Juan Poveda, Alexander Guzmán. Codirector: Daniel Molina.

ABSTRACT

TITLE: FLUIDIZED CATALYTIC CRACKING CATALYSTS FROM FAUJASITE ZEOLITES SYNTHESIZED IN SITU ON CLAY-TYPE MATRICES*

AUTHOR: JESSYKA MARIA PADILLA REYES**

KEYWORDS: KAOLIN; KAOLINITE; HYDROTHERMAL SYNTHESIS; ZEOLITE NaY; FCC MATRIX; FCC CATALYST.

DESCRIPTION:

To produce an matrix for the in situ crystallization of zeolite Y, a commercial kaolin chemically treated with NaOH solution and thermally transformed from 750 °C to 1100 °C was studied. The kaolin calcined at 1000°C has amorphous silica zones that may be extracted using caustic solution; this increases the surface area by a factor of 16 and generates mesopores ~5 nm in diameter. These structural changes in the calcined and treated kaolins were combined to prepare microspheres of the mesoporous matrix, upon which well-dispersed crystals of zeolite Y crystallized.

In-situ zeolites NaY and Na[B]Y were synthesized on microspherical matrices of kaolin to obtain FCC catalysts. The effect of alkaline pretreatment of the matrix was investigated in order to evaluate the zeolite crystallization and properties of the zeolite/matrix particle. Catalysts were characterized by SEM, TEM, Ar adsorption, XRD and NH₃-TPD. The alkaline treated catalysts either synthesized with the presence of boron or with no boron in the hydrothermal reaction mixture exhibited an increase in the surface area and mesoporosity. Ammonia TPD analyses have shown an increase in the amount and strength of the acidity of the catalysis with the zeolites crystallized on the pretreated matrices and exchanged with lanthanum ions. Thus, a combination between higher concentration of stronger acid sites and higher proportion of mesoporous generated in the matrices treated with alkaline solution had resulted in more active catalyst as shown by the triisopropylbenzene cracking experiments conducted here.

*Doctoral thesis

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Directores: Juan Poveda, Alexander Guzmán. Codirector: Daniel Molina.

INTRODUCCIÓN

El proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC, por sus siglas en inglés) desempeña un papel clave en refinería durante la conversión primaria del petróleo crudo a productos más ligeros. A nivel global, la demanda de combustibles para el transporte continúa creciendo y ésta demanda será solventada en gran parte por la gasolina y los combustibles diésel. Por esta razón, para muchas refinerías el craqueo catalítico es la clave a la rentabilidad, pues la operación apropiada de la unidad determina si puede o no permanecer competitivo en el mercado (Sadeghbeigi, 2012). La unidad FCC, en su diseño actual, utiliza un catalizador fluidizado que se agrega y retira continuamente facilitando el craqueo de crudo en productos importantes que incluyen gasolina, diésel, combustible para aviones y gases de petróleo licuado (Clough *et al.*, 2017).

La introducción de las zeolitas en el catalizador FCC comercial a principios de los años sesenta fue uno de los avances más significativos en la historia del craqueo catalítico. Los catalizadores de zeolita proporcionaron un mayor beneficio con poca inversión de capital debido a su elevada selectividad, estabilidad térmica y acidez interna. Por esta razón, en la actualidad la gran mayoría del consumo global de catalizador de zeolita es para FCC, aproximadamente 95 % (Yilmaz & Müller, 2009). En pocas palabras, los catalizadores de zeolita han sido y siguen siendo fundamentales para la refinación del petróleo.

Por lo general, los catalizadores de FCC consisten de zeolita Y, uno o más componentes en la matriz funcional (sílice, alúmina o sílice-alúmina amorfa), arcilla de caolín y un aglutinante. La matriz funcional puede mejorar el craqueo de los fondos de vacío y tolera los contaminantes de las fracciones del petróleo. La arcilla de caolín sirve para formar una estructura de “castillo de naipes” para que otros componentes catalíticos se formen, desde la sílice-alúmina amorfa hasta la zeolita, y proporcionen buenas propiedades de transferencia de calor al catalizador. El aglutinante, típicamente basado en alúmina o sílice se usa como “pegamento” de los componentes del catalizador y refuerza las propiedades físicas tales como

densidad másica y resistencia a la fricción. La zeolita Y realiza la actividad principal de craqueo catalítico del catalizador por lo que cambios en sus propiedades, como la porosidad y acidez, afectan significativamente el rendimiento del catalizador de FCC (García-Martínez & Li, 2015).

Durante la reacción de craqueo catalítico las moléculas reactantes deben pasar a través de la matriz y alcanzar la superficie de los cristales de zeolita. Luego, las moléculas se difunden a través de los microporos hasta alcanzar el sitio activo. Debido a la estructura de la zeolita Y, las moléculas con más de 0.74 nm de diámetro no pueden alcanzar sitios activos localizados dentro de la zeolita. Una alternativa eficiente a esta limitación es la reducción del tamaño de partícula de las zeolitas desde micrómetros a nanómetros, ya que, se genera una disminución significativa en el recorrido de las moléculas reactantes, incremento del área superficial y mayor exposición de sitios activos (Thanh, 2006; Huang *et al.*, 2010).

Alternativamente, la modificación post-síntesis, para introducir macro- o mesoporos en los cristales de zeolita microporosa, permite eliminar las limitaciones difusionales. El principal método para la obtención de zeolitas Y mesoporosas consiste en la desaluminización mediante tratamientos con vapor de agua o lixiviación con ácido. Sin embargo, estos métodos no generan mesoporos bien interconectados en los cristales de zeolita microporosa. Estudios reportan que los silicatos microporosos sintetizados con sustitución isomorfa de elementos, tales como boro y galio, en las posiciones del silicio muestran un comportamiento de desmetalación similar, donde los heteroátomos dejan la estructura más rápidamente que los átomos de aluminio (Fild *et al.*, 2000; Mi *et al.*, 2017). No obstante, todavía es un desafío concebir la estrategia correcta, de bajo costo y favorable al medio ambiente, que pueda formar mesoporos más abundantes y mejor interconectados en la zeolita.

Existen dos metodologías para la preparación de catalizadores de FCC, el método de incorporación y la obtención *in situ*. El primero consiste en asociar los componentes del catalizador (matriz y zeolita) mediante un proceso de mezclado; mientras que, el método *in situ* corresponde a la síntesis de la zeolita directamente sobre la matriz. El método *in situ* tiene como ventaja una dispersión mejorada de la

zeolita, favorece la formación de enlaces por sí mismo entre los componentes evitando el uso de aglutinantes, y puede solventar los problemas de separación de cristales ultra-finos a gran escala (Woltermann *et al.*, 1993). Una vez sintetizadas las zeolitas, éstas pueden ser transformadas a la forma ácida mediante un intercambio con NH_4^+ y posterior calcinación que favorece la formación centros ácidos, tanto de Brønsted como de Lewis, para promover una transferencia rápida de protones durante la reacción de craqueo.

Considerando los desafíos actuales relacionados con el proceso FCC, en este trabajo de investigación se planteó como hipótesis: “Es posible preparar un catalizador de Craqueo Catalítico Fluidizado que tenga como fase activa una zeolita faujasita o boro-faujasita sintetizada sobre una matriz de caolín por el método *in situ* y modular sus propiedades ácidas y texturales con tratamientos post-síntesis”. Para validar la hipótesis se realizó un estudio de dos caolines comerciales como posibles precursores para la preparación de los catalizadores, seguido de pruebas de activación de la superficie de la matriz para mejorar la reactividad en la síntesis de la zeolita Y, adición de boro al gel de síntesis para obtener la zeolita Na[B]Y, tratamientos post-síntesis y pruebas de actividad catalítica. Entre las técnicas analíticas para la caracterización de las muestras se utilizó Difracción de rayos X, Microscopía electrónica de barrido y transmisión, Adsorción física de gases y Resonancia Magnética Nuclear.

Esta tesis doctoral se divide en cinco capítulos. En el capítulo 1 se resume el marco teórico necesario para el entendimiento de los temas relacionados con la investigación, tales como: el catalizador FCC, Las zeolitas, la matriz, síntesis de zeolita a partir de caolín y técnicas de caracterización.

El capítulo 2 se enfoca en la relación entre las propiedades fisicoquímicas de las suspensiones de caolín y las partículas producidas a partir de ellas mediante secado por atomización para obtener matrices FCC. Para tal fin, se estudiaron dos caolines (K1 y K2) con diferente cristalinidad de caolinita y tamaño de partícula para la preparación de suspensiones que, posteriormente, se inyectaron en la unidad de secado por atomización. Se describe cómo las características estructurales de los

caolines tienen un efecto en la morfología de las partículas secas obtenidas después del proceso. Una vez seleccionado el caolín precursor adecuado para la obtención de la matriz, se continúa con el estudio de modificaciones estructurales para favorecer el crecimiento de la zeolita Y.

El capítulo 3 presenta la producción de una matriz optimizada para la preparación del catalizador FCC por el método *in situ*. Para ello, se realizó el tratamiento químico y transformación térmica del caolín desde 750 °C hasta 1100 °C, donde la mezcla de las propiedades obtenidas resultó en microesferas de matriz con mesoporos de diámetro de ~ 5 nm y el crecimiento de cristales de zeolita NaY bien dispersos en superficie e interior de la partícula.

En el capítulo 4 se describe la síntesis de zeolitas NaY y Na[B]Y *in situ* sobre dos matrices de caolín diferentes para obtener catalizadores FCC. En esta sección se encuentra una descripción morfológica de las partículas obtenidas utilizando Microscopía electrónica, estudio de la microporosidad por fisisorción de argón y acidez de las zeolitas con desorción a temperatura programada de amoníaco.

Finalmente, el capítulo 5 presenta los resultados de la evaluación catalítica de las muestras estudiadas en el capítulo 4. El test de craqueo catalítico se realizó con la molécula modelo 1,3,5-triisopropilbenceno encontrando que los catalizadores alcanzaron un porcentaje de conversión mayor al 85 % bajo las condiciones de reacción.

FINANCIACIÓN: Este trabajo de investigación fue financiado por el Acuerdo 437 de 2012 entre Colciencias–Ecopetrol–UIS, Contrato número 403–2013 y el fondo 8821 de la Vicerrectoría de investigación UIS.

CAPÍTULO 1 : MARCO TEÓRICO

1.1. CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC)

En su diseño actual, la unidad FCC usa una tecnología de reactor-regenerador; en el reactor, el catalizador se mezcla con la carga durante un tiempo de residencia de tan solo unos segundos y a continuación, el catalizador se separa del gas con un ciclón. Después de eliminar los hidrocarburos residuales con vapor, el catalizador se regenera mediante un tratamiento con aire caliente (Sadeghbeigi, 2000).

El catalizador de FCC se caracteriza por ser un sólido “microesférico” que se comporta como un fluido cuando es aireado con vapor caliente. Su morfología hace que pueda circular fácilmente dentro de la unidad moviéndose entre el reactor y el regenerador (Clough *et al.*, 2017).

1.1.1. El Catalizador de FCC

Un catalizador moderno de craqueo catalítico tiene cuatro componentes principales: la zeolita, la matriz, la arcilla y el aglutinante, los cuales se mezclan y son transformados en partículas esféricas con diámetro promedio de 70 μm y propiedades fisicoquímicas apropiadas incluyendo densidad másica, resistencia al desgaste, área superficial, porosidad de la matriz y actividad (García-Martínez & Li, 2015).

1.1.1.1. La zeolita

La zeolita es el ingrediente clave del catalizador de FCC, proporciona la selectividad y gran parte de la actividad catalítica. El rendimiento del catalizador depende en gran medida de la naturaleza y calidad de la zeolita. Comprender la estructura de la zeolita, el mecanismo de craqueo y sus propiedades es esencial para elegir el catalizador correcto para producir los rendimientos deseados (Sadeghbeigi, 2012).

1.1.1.2. La Matriz

El término matriz tiene diferentes significados. Para algunos se refiere a componentes del catalizador distintos de la zeolita. Para otros es un componente del catalizador, aparte de la zeolita, que tiene actividad catalítica. Incluso también es referida como el aglutinante de catalizador. En este trabajo de investigación, se hace referencia a la matriz como los componentes del catalizador distintos de la zeolita (Sadeghbeigi, 2012).

La matriz contribuye significativamente al rendimiento global del catalizador FCC. Los poros de la zeolita son demasiado pequeños para permitir la difusión de las moléculas grandes a los sitios de craqueo. Una matriz eficaz debe tener una estructura porosa para permitir la difusión de hidrocarburos dentro del catalizador.

1.1.1.3. Arcilla y aglutinante

La arcilla es incorporada en el catalizador para diluir su actividad. La caolinita $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$ es la arcilla más usada en el catalizador FCC. Algunos fabricantes de catalizadores de FCC utilizan arcilla de caolín como punto de partida para “sembrar” la zeolita *in situ*.

El aglutinante sirve como un pegamento para mantener juntos la zeolita, la matriz y la arcilla, y puede o no tener actividad catalítica. Su importancia se hace más prominente con catalizadores que contienen altas concentraciones de zeolita.

Las funciones de la arcilla y del aglutinante son proporcionar integridad física (densidad, resistencia al desgaste, distribución del tamaño de partícula, etc.), un medio de transferencia de calor y de fluidización en el que la zeolita, el componente más importante y costoso, es incorporada (Sadeghbeigi, 2012).

1.1.2. Preparación del catalizador FCC

El proceso de fabricación del catalizador FCC moderno se divide en dos rutas generales: la formación *in situ* y la metodología de incorporación; las cuales implican la mezcla de componentes seguida por el secado por atomización (Clough *et al.*,

2017). Actualmente, la mayoría de fabricantes preparan el catalizador por el método de incorporación en el cual se realiza la preparación de la zeolita y la matriz de forma independiente y se adiciona un aglutinante para mantener todos los componentes juntos. Por su parte Engelhard Corporation (actual BASF corporation) patentó un procedimiento para obtener el catalizador de FCC mediante la formación *in situ* de la zeolita sobre las microesferas de matriz previamente formadas (Haden *et al.*, 1970, 1972).

El proceso de secado por atomización o *spray drying* es la transformación de un líquido que contiene sólidos suspendidos en un polvo, esto se consigue atomizando la suspensión en un medio de secado caliente (generalmente aire). El secado por atomización consiste en la transferencia de calor del aire a la gota y la absorción del agua evaporada, haciendo de éste un proceso complejo. Debido al intercambio simultáneo de momento, calor y masa, las propiedades del material seco dependerán en gran medida de la temperatura y del contenido de agua (Woltermann *et al.*, 1993).

Durante el proceso de secado por atomización es posible controlar las propiedades de circulación del catalizador en la unidad FCC (Woltermann *et al.*, 1993). Por ejemplo, el tamaño y la densidad de las partículas son factores elementales para la resistencia al desgaste y la fluidizabilidad. Por su parte, la distribución de tamaño de partícula óptima es específica para cada unidad de FCC, pues partículas pequeñas son indeseables debido a la pérdida de finos y la forma esférica de las partículas es importante, ya que tendrán menos desgaste.

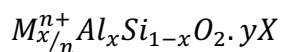
1.2. ZEOLITAS

Las zeolitas poseen propiedades únicas que las hacen ideales en aplicaciones catalíticas comparadas con otros óxidos cristalinos. La microporosidad uniforme, capacidad de intercambio, acidez interna y estabilidad térmica son características que aseguran alta selectividad, resistencia a condiciones de reacción severas y actividad catalítica en el craqueo de hidrocarburos (Cejka *et al.*, 2007). Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que pueden encontrarse libremente en la naturaleza o prepararse a nivel de laboratorio. Dependiendo de su composición química, las

zeolitas pueden actuar como catalizadores ácidos, básicos o redox, siendo sus aplicaciones en catálisis ácida las de mayor importancia industrial, debido a la conjugación de sitios tipo Brønsted y Lewis.

Las zeolitas poseen una estructura de redes unidas tridimensionalmente compuesta por tetraedros de aluminato (AlO_4)⁵⁻ y silicato (SiO_4)⁴⁻ conectados por sus esquinas a través de los átomos de oxígeno. Conceptualmente, las zeolitas son redes de sílice con Si sustituido por Al, donde ésta sustitución aliovalente ($\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$) imparte una carga negativa sobre toda la red, que es capaz de adsorber átomos y moléculas lo suficientemente pequeñas para entrar a través de los poros (Čejka *et al.*, 2010).

La fórmula empírica para una zeolita aluminosilicatos es:



donde M^{n+} representa cationes orgánicos o inorgánicos y X son especies adsorbidas. La cantidad de aluminio en la red puede variar en un amplio rango, con Si/Al = 1 hasta ∞ y la estructura de la red depende de las condiciones de la síntesis. Las moléculas de agua se encuentran adsorbidas, en forma de hidroxilos en la superficie de los cristales o en los defectos de la estructura (Auerbach *et al.*, 2003).

Varios elementos diferentes del Al son capaces de sustituir al Si en posiciones tetraédricas en la red; estos incluyen cationes divalentes como Be^{2+} y Zn^{2+} , trivalentes tales como B^{3+} , Ga^{3+} , y Fe^{3+} , y cationes tetravalentes tales como Ti^{4+} y Ge^{4+} . Estos pueden sustituir ya sea a bajos niveles sin afectar la estructura de la zeolita, o altas concentraciones donde tienden a derivar en nuevas estructuras. Esto puede ser atribuido en parte a sus diferentes radios iónicos (Be^{2+} , 0.27 Å; Zn^{2+} , 0.60 Å; B^{3+} , 0.11 Å; Al^{3+} , 0.39 Å; Ga^{3+} , 0.47 Å; Fe^{3+} , 0.49 Å; Ti^{4+} , 0.42 Å; Ge^{4+} , 0.39 Å) comparado al Si^{4+} (0.26 Å), que en algunos casos favorece unidades de estructuras particulares (Shannon, 1976; Čejka *et al.*, 2010).

1.2.1. Estructura de las zeolitas

Los bloques de construcción de la red de aluminosilicato son tetraedros con enlaces Al-O y Si-O cuyas distancias son respectivamente 1.73 y 1.61 Å y con ángulos O-T-O (donde T es el catión tetraédrico) cerca del ángulo tetraédrico, 109.4° (Liebau, 1985). Sin embargo, hay una dispersión considerable en la variación del ángulo T-O-T que, en gran parte, es responsable de la diversidad estructural que exhiben las zeolitas (Wragg *et al.*, 2008). Por otra parte, la regla de Löwenstein expresa que los enlaces Al-O-Al no son observados en síntesis hidrotermal de zeolitas aluminosilicatos, esto debido a la interacción desfavorable de cargas negativas adyacentes asociadas con tetraedros de aluminato. De modo que, a mayor contenido de Al habrá un grado de ordenamiento menor, y cuando la relación Si/Al se aproxima a 1 hay una alternancia estricta entre Si y Al (Čejka *et al.*, 2010).

El análisis topológico de las posibles formas de ensamblar tetraedros dentro de todas las simetrías de los grupos espaciales indica que el número es prácticamente ilimitado. Considerando solamente silicatos, hay 144 redes topológicas, entre materiales sintéticos y naturales. La comisión de estructura de la Asociación internacional de zeolitas (IZA), reporta 255 códigos de tipo de estructura de los cuales 176 aparecen en la sexta edición del Atlas of Zeolite Framework Type del año 2007 (Baerlocher *et al.*, 2007), indicando que hasta el 16 de julio de 2021 se aprobaron 79 códigos adicionales. Una descripción completa de las estructuras tipo de zeolita se encuentra en la página web cortesía de la comisión de estructuras de la IZA (<http://www.iza-structure.org>), donde cada red topológica observada está dada por un código de tres letras (por ejemplo, FAU para faujasita), y para la estructura tipo observada hay detalles completos como: simetría, coordenadas atómicas, unidades de construcción secundarias (SBUs), dimensiones de poro, etc.

Los tetraedros de silicato (y aluminato, borato, galiato, germanato, titanato, etc.) son las unidades de construcción primaria en zeolitas, pero la consideración de los tipos de red observados conduce naturalmente a su descripción en términos de SBUs, las cuales son arreglos característicos de los tetraedros. Estas unidades se ensamblan ya sea con ellas mismas o en combinación con otras para dar

estructuras periódicas (Wright, 2008). Entre todas las SBUs, la caja sodalita o caja- β es de gran importancia debido a que está presente en dos de las zeolitas más importantes, la zeolita Y y la zeolita A.

1.2.2. Aspectos generales de la acidez en zeolitas

La sustitución de átomos de silicio en la red de la zeolita por átomos con una carga 3+, típicamente átomos de aluminio, promueve un cambio en la carga formal de los tetraedros neutros ($\text{SiO}_{4/2}$) a -1 ($\text{AlO}_{4/2}^-$). Cuando estas cargas negativas son balanceadas por cationes metálicos extra-red o protones forman sitios ácidos débiles de Lewis o sitios ácidos fuertes de Brønsted, respectivamente, que son en gran medida responsables de la actividad catalítica de estos materiales (Čejka *et al.*, 2010).

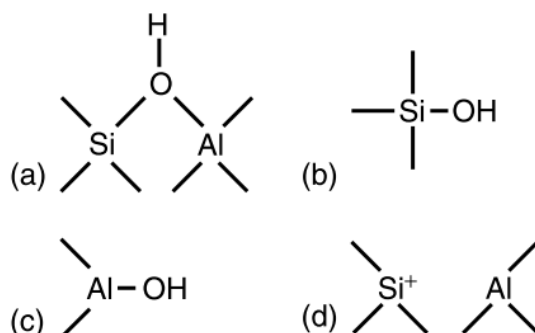


Figura 1.1 Representación esquemática de diferentes grupos hidroxilo y sitios ácidos en zeolitas, (a) sitio ácido de Brønsted; (b) silanol; (c) aluminol y (d) sitio ácido de Lewis (Čejka *et al.*, 2010).

Los grupos hidroxilo se localizan en los oxígenos puente que conectan átomos de aluminio y silicio, SiOHAl (sitio ácido de Brønsted) (Figura 1.1a). Un segundo tipo de grupo hidroxilo en zeolitas corresponde al grupo silanol (SiOH), también llamado grupo OH terminal, que se encuentra en la superficie externa del cristal o en defecto de red (Figura 1.1b). La desaluminización de la zeolita es la mayor razón para la formación de defectos de red, dependiendo de las condiciones dadas durante el

tratamiento puede resultar en la formación de grupos silanol o especies de aluminio extra-red con grupos hidroxilo (Figura 1.1c). Finalmente, Los sitios ácidos de Lewis se encuentran como átomos de silicio tricoordinados localizados en pequeños defectos de la red actuando como sitios aceptores de electrones, o creados por cargas locales desbalanceadas originadas por deshidroxilación térmica, presencia de metales, defectos superficiales, etc (Čejka *et al.*, 2010).

En general, la acidez de las zeolitas comprende dos aspectos: la cantidad de ácido, es decir, el número (moles) de sitios ácidos en una porción de material (kg); y la fuerza ácida, que hace referencia a la energía involucrada durante la interacción entre el sitio ácido y una molécula básica empleada para sondearlo. De manera que, tanto la cantidad de sitios ácidos como la fuerza ácida dependen en gran medida de las características de la molécula empleada, haciendo que el concepto de acidez sea relativo y, por lo tanto, requiera una caracterización en varios factores (Sandoval-Díaz *et al.*, 2015).

1.2.3. Síntesis de las zeolitas

La síntesis clásica de zeolitas es llevada a cabo bajo condiciones hidrotérmicas; donde la secuencia de eventos que se cree que ocurren en una síntesis típica se dan a continuación. Una vez la solución para la síntesis se mezcla puede existir un periodo de incubación durante el cual no hay una nucleación aparente o crecimiento, se asume que ocurre la re-organización de especies precursoras de silicio y aluminio en algún estado de “pre-nucleación” (Figura 1.2). Durante etapas tempranas de la síntesis, las especies de Si y Al se organizan alrededor de cationes orgánicos o inorgánicos a través de interacciones van der Waals o electrostáticas, formando pequeñas unidades que poseen algunas características de una estructura zeolítica. Tales unidades se consideran núcleos; ellos permanecen inestables con respecto a la disolución hasta que alcancen el tamaño crítico. Una vez el núcleo excede este tamaño, la probabilidad de que se convierta en un cristal es relativamente alta. En muchos casos, la velocidad de crecimiento del cristal es lineal

sobre la mayor parte del periodo de crecimiento, pero a medida que la cantidad de especies de Si y Al se agota el crecimiento se detiene (Karge & Weitkamp, 1998).

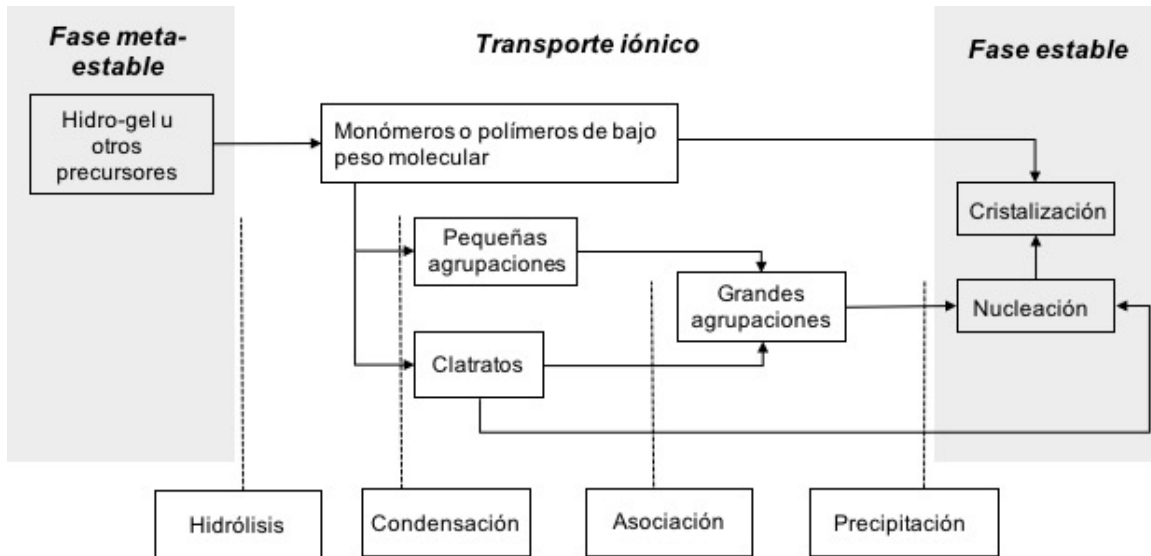


Figura 1.2 Esquema general de los principales procesos que ocurren en una reacción de síntesis de zeolita (modificado ref (Karge & Weitkamp, 1998)).

Algunas composiciones producen fases precursoras de aluminosilicato amorfo similares a un gel en el inicio de la síntesis, otras permanecen como soluciones claras. La fase de gel amorfo se considera como un depósito de especies de Si y Al, disolviéndose continuamente para reemplazar aquellas eliminadas de la solución por condensación sobre cristales en crecimiento. La nucleación ocurre en la fase de gel o cerca de su superficie, donde la concentración de especies Si y Al es alta y los cristales en crecimiento están parcialmente suspendidos por la red del gel. En síntesis con soluciones claras, la nucleación puede ser homogénea en solución o heterogénea en las paredes del recipiente o partículas de polvo. Una vez que los cristales alcanzan un cierto tamaño, comienzan a decantarse por la influencia de la gravedad (Karge & Weitkamp, 1998).

1.2.4. Zeolita faujasita

La red tipo faujasita (FAU) se caracteriza por una estructura de cajas sodalita unidas a través de dobles anillos de 6-miembros, orientadas en forma de tetraedro, lo que permite la construcción de una supercavidad y un sistema de canales tridimensional con poros ubicados perpendicularmente en los planos x, y, z, con aberturas circulares de anillos de 12-miembros con un diámetro de 7.4 Å. La supercavidad está rodeada por diez cajas sodalita conectadas en sus caras hexagonales y tiene un diámetro de 12 Å (Cejka *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2007).

Los datos cristalográficos para la estructura FAU corresponden a un sistema cúbico, Pm-3m (# 227), $a = 24.3 \text{ \AA}$ y la densidad de la red es 12.7 átomos por 1000 \AA^3 (Cejka *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2007). Hay un centro de inversión en cada uno de los dobles anillos-6, así las capas de las cajas de sodalita están relacionadas entre sí por inversión. Además, este tipo de red también se describe como un apilado ABCABC de dichas capas (Fig. 1.3). La combinación del volumen vacío (aprox. 50 %), poros abiertos de 12-miembros y el sistema 3-dimensional hace del material tipo FAU térmicamente estable, ideal para muchas aplicaciones catalíticas (Cejka *et al.*, 2007).

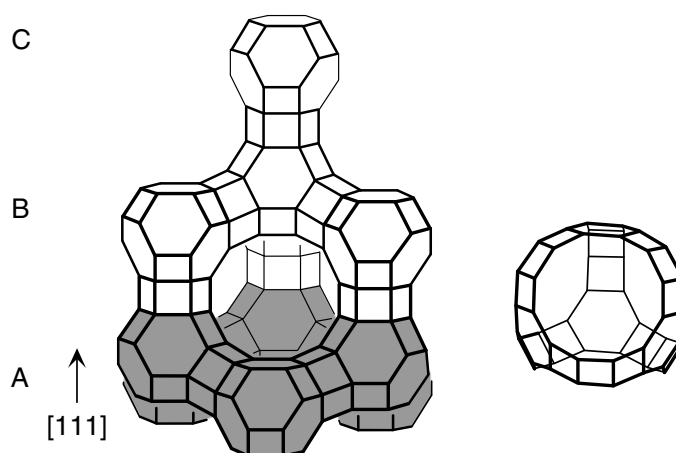
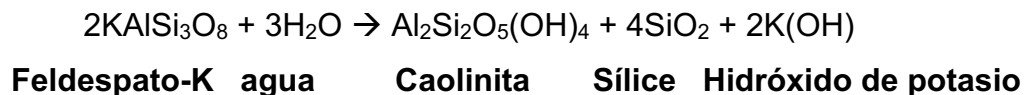


Figura 1.3 Red tipo FAU y su supercavidad. Las tres capas diferentes de las cajas sodalita están indicadas con las letras A, B y C. La capa A está sombreada (Cejka *et al.*, 2007).

Las zeolitas Linde tipo X e Y son materiales microporosos típicos con estructura tipo FAU. De manera que, ambas, la tipo X baja en sílice ($\text{Si/Al} = 1 - 1.5$) y tipo Y alta en sílice ($\text{Si/Al} = 1.5 - 3$) son ampliamente usadas en catálisis para refinación del petróleo (Xu *et al.*, 2007). La relación Si/Al se incrementa mediante tratamientos post-síntesis, hasta sólidos de sílice pura. En zeolitas X e Y que contienen aluminio, los sitios de cationes extra-red introducidos durante la síntesis o por un intercambio catiónico son muy importantes en la determinación de las propiedades (Čejka *et al.*, 2010). En el caso de la eliminación de amoniaco desde la zeolita Y intercambiada con NH_4^+ bajo condiciones controladas se obtiene la forma protonada (ácida) de la zeolita. Estudios de difracción de neutrones de estos sólidos demuestran que los protones están localizados en átomos oxígeno puente, Si-OH-Al, equivalentes a sitios ácidos fuertes (Czjzek *et al.*, 1992).

1.3. CAOLINITA

La caolinita es el componente principal del caolín que se genera principalmente durante la erosión de suelos ricos en feldespato y moscovita. La transformación de feldespato de potasio en caolinita es el resultado de la erosión o alteración hidrotérmica que filtra el potasio y sílice de acuerdo con la siguiente reacción química (Kloprogge, 2019):



En el grupo de las caolinitas existen 4 polimorfos: caolinita, diquita, nacrita y halloysita; que pertenecen a los filosilicatos 1:1 y consisten idealmente en láminas tetraédricas y octaédricas continuas. Cada tetraedro consta de un átomo de Si coordinado con cuatro átomos de oxígeno, que a su vez se une al tetraedro adyacente al compartir tres esquinas (los átomos de oxígeno basales) para formar un patrón de mezcla "hexagonal" bidimensional infinita paralelo a los ejes a y b. Cada octaedro consta de un átomo de Al o una vacante y está coordinado por seis

átomos de oxígeno (O y OH) y está enlazado al octaedro vecino compartiendo bordes. El borde octaédrico compartido forma láminas de simetría hexagonal o pseudo-hexagonal y exhibe dos topologías diferentes dependiendo de la posición octaédrica del grupo OH, es decir, a lo largo de un borde (octaedro orientado en *cis*) y a lo largo de la diagonal (octaedro orientado en *trans*) (Benazzouz & Zaoui, 2012; Kloprogge, 2019).

La caolinita, $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, posee en su estructura 4 grupos OH cristalográficamente diferentes, tres grupos OH se encuentran en la superficie exterior y se caracterizan por formar enlaces de hidrógeno fuertes, si se encuentran perpendiculares a la lámina; y un OH adicional direccionado hacia el interior (Fig. 1.4) (Benco *et al.*, 2001). De este modo, el ordenamiento estructural deficiente que se observa en los minerales de caolín se puede explicar en términos de una serie de fallas o defectos de apilamiento en el plano *ab* y a lo largo del eje *c*.

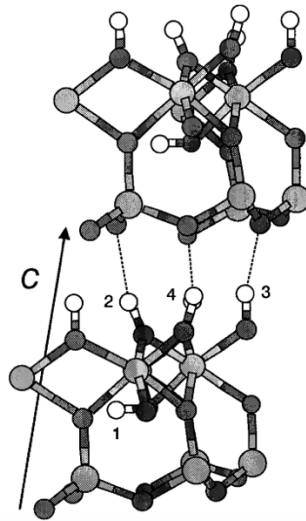


Figura 1.4 Estructura experimental de la caolinita. Los tres grupos OH externos forman enlaces de hidrógeno $\text{O-H}\cdots\text{O}$ entre láminas (Benco *et al.*, 2001).

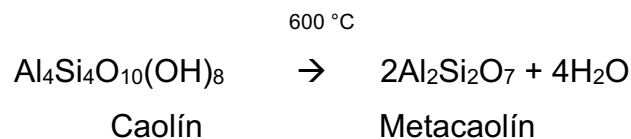
1.3.1. Transformación estructural de la caolinita

La estructura ideal de la caolinita consiste en hojas de silicato y aluminato unidas por enlaces iónicos-covalentes fuertes a través de un oxígeno apical y, a su vez,

estas láminas conectadas por enlaces de hidrógeno mucho más débiles. Una muestra de caolinita pura no contiene agua entre láminas, por lo que en el proceso de calcinación no habría ningún paso de deshidratación y las transformaciones estructurales inducidas térmicamente estarían gobernadas completamente por un proceso de deshidroxilación de la caolinita. La calcinación de la caolinita tiene fases inducidas térmicamente, metacaolín, espinela y mullita (Sperinck *et al.*, 2011).

1.3.1.1. Metacaolín

La deshidroxilación endotérmica de la caolinita a la fase metaestable metacaolín (o metacaolinita) ocurre en el rango de temperatura de 450 °C a 900 °C según la siguiente reacción:

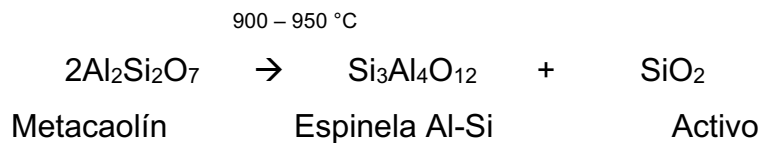


El metacaolín se describe como amorfo a los rayos X, pero demuestra regularidad bidimensional en las láminas de caolín, que se apilan de modo que se pierde la periodicidad tridimensional. De acuerdo con diversos autores, existe un consenso general donde el metacaolín se forma por deshidroxilación entre 300 °C y 700 °C mediante una pérdida gradual de agua estructural a través de difusión acompañada de un cambio en la coordinación del aluminio desde octaédrica (Al^{VI}) a tetraédrica (Al^{IV}) (Frost & Vassallo, 1996; Wang *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2015). En la práctica, los tipos y grado de “desorden” en la caolinita de partida darán como resultado diferencias en la estructura final del metacaolín y contenido de agua residual, que puede llegar hasta el 12 %p/p (Sperinck *et al.*, 2011).

1.3.1.2. Espinela

La espinela Al-Si es una fase de transición que se forma en la reacción de caolinita a mullita. En ocasiones es referida como fase γ -alúmina y se ha debatido en la literatura al respecto, se diferencian porque la espinela Al-Si cristaliza en una red cúbica con $a = 0.7886$ nm, mientras que la γ -alúmina corresponde a un sistema

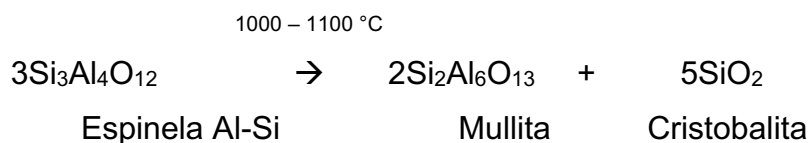
tetragonal con $a = 0.7906$ nm y $c/a = 0.985$. La espinela Al-Si es una γ -alúmina con sílice en solución sólida y la disminución del tamaño de la celda unidad se favorece debido a la sustitución de Si con un radio iónico de 0.041 nm (Low & McPherson, 1988). Una forma de comprobar la existencia de esta fase es la formación posterior de la mullita en vez de α -alúmina.



En el metacaolín gran parte del Al^{3+} está en coordinación tetraédrica (Al^{IV}) y al aumentar gradualmente la temperatura nuevamente se obtiene la coordinación octaédrica (Al^{VI}). El caolín se transforma en la fase espinela Al-Si con especies reactivas de SiO_2 durante la calcinación a temperaturas sobre el punto exotérmico ~ 980 °C (Chakravorty *et al.*, 1986; Zheng *et al.*, 2005a). La naturaleza de la fase espinela Al-Si es difícil de determinar debido a su tamaño de cristal pequeño y poca cristalinidad (Lee *et al.*, 1999).

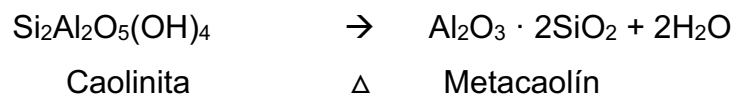
1.3.1.3. Mullita

La Mullita es una fase que resulta de las reacciones de oxidación en la transformación térmica del caolín (Liu *et al.*, 2015). Tras la calcinación a ~ 1050 °C, la fase de espinela ($\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$) se transforma en componentes inertes, mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y cristobalita altamente cristalina (SiO_2) (Zhang & Xiong, 2012). Si bien la fase tipo espinela no requiere del colapso de la estructura de la metacaolinita, se cree que la degradación de la metacaolinita estimula el crecimiento de núcleos de mullita.



1.4. SÍNTESIS DE ZEOLITAS A PARTIR DE CAOLÍN

Debido a la alta estabilidad molecular de la caolinita, la sustitución isomorfa es limitada y, para observar cambios en su estructura y propiedades fisicoquímicas se debe aplicar presión estática, molienda o calcinación (Johnson & Arshad, 2014). El uso de la caolinita como precursor para la síntesis de zeolitas se ha reportado previamente (Xu *et al.*, 2000; Kovo & Holmes, 2010; Mohiuddin *et al.*, 2016). Sin embargo, se requiere deshidroxilar la estructura previamente para formar una fase metaestable más reactiva.



Esta reacción transforma 4 grupos hidroxilo en 2 moléculas de agua, las cuales dejan 2 aniones de oxígeno en el material: $4(\text{OH}^-) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}^{2-}$. Luego, el metacaolín se somete a un tratamiento hidrotérmal con NaOH para producir zeolita. La reacción de conversión general de reactivos, como sílice polimérica y alúmina, a una zeolita es:

- 1) $\text{T-OH} + \text{}^-\text{O-T} \rightleftharpoons \text{T-O-T} + \text{OH}^-$
- 2) $\text{T-OH} + \text{HO-T} \rightleftharpoons \text{T-O-T} + \text{H}_2\text{O}$

Este proceso es un mecanismo reversible, ya que la primera reacción (1) es la ruptura y formación de T-O-T, donde T puede ser Al o Si. Mientras que, la última reacción (2) es la reacción de condensación que forma la estructura básica de las unidades de silicato y aluminosilicato mediante fuerzas electrostáticas y van der Waals. Esta reacción se cataliza por iones hidroxilo (Johnson & Arshad, 2014).

1.4.1. Variables que afectan la síntesis de la zeolita

Existen un número de variables, además de la temperatura y presión, que afectan la síntesis de la zeolita durante el proceso hidrotérmico, tales como: la composición del gel de síntesis, precursores, relación Si/Al, alcalinidad, cationes inorgánicos, envejecimiento, agitación, plantillas orgánicas, solvente, contenido de agua,

temperatura y semillas (Johnson & Arshad, 2016). A continuación, se describen las variables más involucradas en la síntesis de zeolitas a partir de la caolinita.

1.4.1.1. Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

En el caso de la zeolita Y, que es una estructura con baja relación Si/Al ($\text{Si/Al} \leq 5$), se prepara con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y alcalinidad fuerte. Cuando se usa caolín como fuente de sílice y alúmina se requiere la adición de silicato de sodio para cambiar la relación molar inicial del caolín. Aunque no existe una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que garantice la obtención de una estructura determinada, algunos autores han propuesto una relación entre 6 – 15 para la zeolita Y (Brown *et al.*, 1985; Kovo & Holmes, 2010).

1.4.1.2. Tiempo y temperatura

El proceso de metacaolinización de la caolinita es la transformación del material a un estado amorfo por deshidroxilación. Este proceso de activación promueve la reactividad de la fase metaestable hasta llegar a convertirse en zeolita. En la literatura existen diversos trabajos que proponen calcinación desde 500 °C hasta 900 °C durante 10 min a horas para lograr promover la polimerización rápida de especies aluminosilicato en la solución o gel para inducir la formación de núcleos (Johnson & Arshad, 2014). Sin embargo, esto dependerá del tipo de caolín de partida, ya que cada roca tiene características diferentes.

En general, la temperatura de calcinación del caolín se puede clasificar en rango bajo, medio y alto para 300 °C – 500 °C, 600 °C – 800 °C y 800 °C – 900 °C, respectivamente. Se ha reportado que el área específica y volumen de poro de las microesferas de caolín calcinado a temperatura media es mayor que aquellas calcinadas a temperatura baja y alta. Además en el rango de temperatura media, debido a la deshidroxilación, el material tiene menor estabilidad contra el ataque alcalino, lo que produce un aumento rápido de especies $\text{Al}(\text{OH})_4$ y SiO_4^{4-} en la solución (Johnson & Arshad, 2014).

1.4.1.3. Condiciones de envejecimiento

El envejecimiento se refiere al periodo entre la formación del gel de aluminosilicato y la cristalización, tiene un efecto importante en la química del gel ya que afecta la nucleación y la cinética del crecimiento del cristal de la zeolita. El envejecimiento aumenta la tasa de nucleación, reduce el período de inducción y la duración de la cristalización, reduce el tamaño del cristal y aumentar la población de cristales (Cejka *et al.*, 2007:3).

1.4.1.4. Alcalinidad

Para la síntesis de zeolitas se emplean sistemas básicos $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, y su alcalinidad se puede definir por la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ u OH^-/Si . Valores de alcalinidad altos permiten una mejor solubilidad de las fuentes de Si y Al, disminuye el grado de polimerización de aniones silicato y acelera la polimerización de aniones aluminato y polisilicato (Cejka *et al.*, 2007:3).

1.4.1.5. Tiempo de cristalización y temperatura

La temperatura de cristalización afecta fuertemente la nucleación y el crecimiento del cristal, un aumento en la temperatura también incrementa ambos. Típicamente, la cristalinidad aumenta con largos tiempos de cristalización; sin embargo, las zeolitas son fases metaestables termodinámicamente. Por ejemplo, las zeolitas A (LTA) y X (FAU) se disuelven para formar sodalita y zeolita P, respectivamente. No obstante, la formación de la zeolita no es meramente termodinámica, la cinética de la cristalización también es un parámetro importante (Johnson & Arshad, 2014). Durante la síntesis de zeolitas, la temperatura debe estar entre $70\text{ }^\circ\text{C} - 200\text{ }^\circ\text{C}$, ya que temperaturas más bajas no son suficientes para obtener estructuras cristalinas. Por su parte, los tiempos adecuados para la síntesis se encuentran entre $24\text{ h} - 120\text{ h}$.

1.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE FCC

Como se describió anteriormente, la preparación de los catalizadores de FCC requiere de la mezcla de varios componentes. La calidad y cantidad de cada componente define en gran medida las propiedades físicas y catalíticas del catalizador; por esta razón, es esencial una caracterización adecuada que permita definir la calidad del material que se está preparando.

La caracterización física del catalizador de FCC combina un amplio rango de técnicas analíticas que abarcan desde el nivel macroscópico (*bulk*) hasta el nivel microscópico (molecular), tales como, análisis elemental, área superficial, tamaño de partícula, atrición y densidad másica. Por otro lado, la evaluación catalítica utiliza equipos altamente sofisticados y diseñados especialmente para imitar parte del proceso FCC a escala de laboratorio (Woltermann *et al.*, 1993).

Debido a la complejidad del material, se deben emplear técnicas que permitan caracterizar el sistema bajo estudio. A continuación, se citan las herramientas de caracterización disponibles para esta investigación.

1.5.1. Plasmas inductivamente acoplados (ICP-AES)

El plasma inductivamente acoplado (ICP), también conocido como ICP-AES (espectrometría de emisión atómica), se utiliza para analizar simultáneamente muchos elementos y en niveles tan bajos como 1 – 10 partes por mil millones o ppb. El ICP funciona usando un plasma de argón en el que se inyecta una muestra líquida atomizada. La muestra se ioniza en el plasma y los iones emiten luz a diferentes longitudes de onda características que se miden posteriormente.

1.5.2. Área superficial y porosidad

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno o argón a temperaturas criogénicas se realizan con el objeto de estudiar las propiedades texturales (superficie específica, volumen de poro, superficie externa y distribución de tamaños

de poro, entre otros) en sólidos porosos (Gregg & Sing, 1982). Las medidas de distribución de tamaño de poro son una extensión a los análisis de área superficial.

1.5.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), se utiliza para determinar la morfología de los cristales mediante una imagen magnificada de su superficie para muestras con tamaños de cristal mayores a $1\mu\text{m}$ (Niemantsverdriet, 2000).

1.5.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay un matiz entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final que puede tener miles de aumentos con ultra-alta definición. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina.

1.5.5. Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica más importante en la caracterización de las zeolitas es la Difracción de Rayos X (DRX), pues dicha herramienta permite identificar fases cristalinas y el grado de cristalinidad de las mismas (Szostak, 1989).

1.5.6. Pruebas físicas adicionales

Entre las pruebas físicas que se realizan a los catalizadores FCC se encuentran: la distribución de tamaño de partícula y densidad esquelética. Un catalizador de FCC debe tener un tamaño promedio de aprox. 70 μm y una morfología esférica. La densidad esquelética es una técnica para determinar la densidad real de los sólidos.

1.5.7. Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido (RMN)

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una espectroscopia no destructiva que proporciona información estructural y estereoquímica de catalizadores sólidos en tiempo asequible.

La RMN de muestras sólidas es una herramienta que permite obtener espectros de alta resolución conservando en lo posible la información que aportan las diferentes interacciones presentes. Las metodologías más empleadas para la adquisición de espectros son: giro con ángulo mágico (MAS, Magic Angle Spinning), polarización cruzada (CP, Cross Polarization) o secuencias multi-pulso específicas para sólidos (Massiot *et al.*, 2013).

1.5.7.1. Giro en el ángulo mágico (Magic Angle Spinning, MAS)

El giro en el ángulo mágico se usa rutinariamente en la gran mayoría de experimentos de RMN de muestras sólidas, donde su principal objetivo es remover los efectos de anisotropía de desplazamiento químico y asistir a la remoción de efectos de acoplamiento dipolar heteronuclear. Adicionalmente, se emplea para estrechar líneas en núcleos cuadrupolares y, en algunos casos, con altas velocidades de rotación de la muestra a un ángulo entre el campo aplicado y el eje de giro de 54.7° , se logran eliminar los efectos de acoplamiento dipolar homonuclear del espectro (J Duer, 2002).

1.5.7.2. Silicio-29 (^{29}Si -RMN)

El ^{29}Si es un isótopo con abundancia natural de 4.7 % y espín = $\frac{1}{2}$. Los átomos de silicio en la red de la zeolita están coordinados tetraédricamente (Q^4), resultando en cinco diferentes ambientes de silicio denotados como unidades $\text{Si}(n\text{Al})$, donde n

corresponde al número de átomos de aluminio en la segunda esfera de coordinación. Cada tipo de unidad $\text{Si}(n\text{Al})$ ($n = 0, 1, 2, 3$ o 4) muestra señales ^{29}Si MAS RMN bien definidas en un rango de desplazamientos químicos (Klinowski, 1989, 1993; Engelhardt & Koller, 1994; Karge & Geidel, 2004).

1.5.7.3. Aluminio-27 (^{27}Al -RMN)

El ^{27}Al tiene una abundancia natural del 100 % y espín $I = 5/2$, por lo tanto, un momento cuadrupolar derivado de una distribución no esférica de la carga nuclear eléctrica la cual interacciona con los gradientes de campo eléctrico del núcleo. Estas interacciones cuadrupolares causan ensanchamiento y distorsión de las señales espectrales y desplazamiento del corrimiento químico isotrópico. A pesar de estas limitaciones, el ^{27}Al es un núcleo muy favorable para espectroscopia RMN debido a su abundancia natural y, a menudo, tiempos de relajación rápidos que permiten usar tiempos de *delay* cortos y la adquisición de espectros de buena calidad (Mackenzie & Smith, 2013).

En ambientes Al-O, los corrimientos químicos de ^{27}Al para aluminios 4- y 6-coordinados están bien separados, la primera señal aparece entre 50 ppm – 80 ppm y la última aproximadamente entre -10 ppm a 15 ppm. El desplazamiento químico isotrópico de Al 5-coordinado en compuestos cristalinos bien definidos caen entre estos dos rangos a 30 – 40 ppm.

1.5.7.4. Boro-11 (^{11}B -RMN)

El ^{11}B posee un espín $S = 3/2$ y una abundancia natural de 80.1%, es fácil de observar espectroscópicamente y su comportamiento en vidrios a base de borato está bien documentado. El uso más común de RMN de ^{11}B es en la medida de la relación del poliedro de boro 3- y 4-coordinado. El boro 4-coordinado (B^{IV}) existe en una geometría cerca de la tetraédrica, resultando en un pequeño gradiente de campo eléctrico (EFG). Esto generalmente es cuantificado por el producto del momento cuadrupolar (eQ) y la componente más grande del tensor EFG (V_{zz}), $C_Q =$

$(eQ)(V_{zz})/h$, donde h es la constante de Planck. Esta constante de acoplamiento cuadrupolar es relativamente pequeña para los sistemas altamente simétricos B^{IV} , $C_Q < 600$ kHz, mientras que el boro de 3-coordinado (B^{III}) es trigonal planar y posee una C_Q mucho más grande, aprox. de 2.6 MHz. Esta diferencia produce un espectro ^{11}B en que las señales estrechas B^{IV} son fácilmente distinguibles de las señales amplías del B^{III} , lo que permite medir la intensidad de señal precisa para proporcionar fracciones confiables de estas dos especies (Amoureux *et al.*, 2012).

BIBLIOGRAFÍA

Amoureux, J.P., Ashbrook, S.E., Attrell, R.J., Blanc, F., Bryce, D.L., Chapman, R.P., Curro, N.J., Deschamps, M., Luminita, D., Dupree, R., Ellis, P.D., Goward, G.R., Grandinetti, P.J., Haarman, F., Haouas, M., Kentgens, A.P.M., Kroeker, S., Lapina, O.B., Lipton, A.S., Man, P.P., Martineau, C., Massiot, D., Nakashima, T.T., O'Dell, L.A., Polenova, T., Pruski, M., Ratcliffe, C.I., Schurko, R.W., Smith, M.E., Spencer, L., Stebbins, J.F., Taulelle, F., Terskikh, V. V., Vega, A.J., Wasylishen, R.E., Widdifield, C.M., Wimperis, S., Wu, G., Yesinowski, J.P. & Zwanziger, J.W. (2012) NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials. P. in.: John Wiley & Sons, Ltd.

Auerbach, S.M., Carrado, K.A. & Dutta, P.K. (2003) Handbook of Zeolite Science and Technology. Marcel Dekker, INC, New York.

Baerlocher, C., McCusker, L.B. & Olson, D. (2007) Atlas of zeolite framework types. P. in: Structure Commission of the International Zeolite Association. sixth edit. Elsevier, 5170-94.

Benazzouz, B.K. & Zaoui, A. (2012) Phase diagram of kaolinite from Molecular Dynamics calculations. *Physica B: Condensed Matter*, 407, 2462–2470.

Benco, L., Tunega, D., Hafner, J. & Lischka, H. (2001) Upper limit of the O-H...O hydrogen bond. Ab initio study of the kaolinite structure. *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 10812–10817.

Brown, S.M., Durante, V.A., Reagan, W.J. & Speronello, B.K. (1985) Fluid catalytic cracking catalyst comprising microspheres containing more than about 40 percent by weight Y-faujasite and methods for making. United States.

Cejka, J., van Bekkum, H., Corma, A. & Schüth, F. (2007) Introduction to zeolite Science and Practice. P. in: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Third Revi. Elsevier B.V., Amsterdam, 1–1047.

Čejka, J., Corma, A. & Zones, S. (2010) Zeolites and Catalysis. P. in: *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. WILEY-VCH, Weinheim, 918.

- Chakravorty, A.K., Ghosh, D.K. & Kundu, P. (1986) Structural Characterization of the Spinel Phase in the Kaolin–Mullite Reaction Series Through Lattice Energy. *Journal of the American Ceramic Society*, 66, 610–612.
- Clough, M., Pope, J.C., Tan, L., Lin, X., Komvokis, V., Pan, S.S. & Yilmaz, B. (2017) Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: Technology advancements in fluid catalytic cracking. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 45–58.
- Czjzek, M., Jobic, H., Fitch, A.N. & Vogt, T. (1992) Direct Determination of Proton Positions in D-Y and H-Y Zeolite Samples by Neutron Powder Diffraction. *Journal of Physical Chemistry*, 96, 1535–1540.
- Engelhardt, G. & Koller, H. (1994) *Solid-State NMR II: Inorganic Matter*. P. in.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 219.
- Frost, R.L. & Vassallo, A.M. (1996) The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 44, 635–651.
- García-Martínez, J. & Li, K. (2015) *Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications*. P. in.: WILEY-VCH, Weinheim, 1–575.
- Gregg, S.J. & Sing, K.S.W. (1982) *Adsorption, surface area and porosity*. P. in.: Second. Academic Press, London.
- Haden, W.L., Metuchen, J. & Dzierzanowski, F.J. (1970) *Microspherical zeolitic molecular sieve composite catalyst and preparation thereof*. United States.
- Haden, W.L., Metuchen, J. & Dzierzanowski, F.J. (1972) *Microspherical zeolitic cracking catalyst*. United States.
- J Duer, M. (2002) *Solid-state NMR spectroscopy: principles and applications*. P. in.: Blackwell Science Ltd, 567.
- Johnson, E.B.G. & Arshad, S.E. (2014) Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science*, 97–98, 215–221.
- Johnson, E.B.G. & Arshad, S.E. Bin. (2016) The Effect Of Crystallization Time And Temperature On Hydrothermal Synthesis Of Zeolite Nax From Bongawan Kaolin. *International Journal of Engineering and Technology*, 13, 33–39.
- Karge, G. & Weitkamp, J. (1998) *Molecular Sieves - Synthesis*. P. in.: Springer, 310.
- Karge, H.G. & Geidel, E. (2004) *Molecular Sieves - characterization I*. P. in: Springer. Springer-Verlag, 1–540.
- Klinowski, J. (1989) Solid-state NMR studies of zeolite catalysts. *Colloids and Surfaces*, 36, 133–154.
- Klinowski, J. (1993) Applications of solid-state NMR for the study of molecular sieves. *Analytica Chimica Acta*, 283, 929–965.

Kloprogge, J. (Theo). (2019) Spectroscopic Methods in the Study of Kaolin Minerals and Their Modifications. P. in.: Springer Mineralogy, 434.

Kovo, A.S. & Holmes, S.M. (2010) Effect of Aging on the Synthesis of Kaolin-Based Zeolite Y from Ahoko Nigeria Using a Novel Metakaolinization Technique Effect of Aging on the Synthesis of Kaolin-Based Zeolite Y from Ahoko Nigeria Using a Novel Metakaolinization Technique. *Journal of Dispersion Science and Technology Publication*, 31, 442–448.

Lee, S., Kim, Y.J. & Moon, H.S. (1999) Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 2841–2848.

Liebau, F. (1985) Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding and Classification. P. in.: Springer-Verlag, Munich.

Liu, X., Liu, X. & Hu, Y. (2015) Investigation of the thermal behavior and decomposition kinetics of kaolinite. *Clay Minerals*, 50, 199–209.

Low, I.M. & McPherson, R.R. (1988) The structure and composition of Al-Si spinel. *Journal of Materials Science Letters*, 7, 1196–1198.

Mackenzie, K.J.D. & Smith, M.E. (2013) Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials. P. in: Pergamon Materials Series. Pergamon, 748.

Massiot, D., Messinger, R.J., Cadars, S., Deschamps, M., Montouillout, V., Pellerin, N., Veron, E., Allix, M., Florian, P. & Fayon, F. (2013) Topological, Geometric, and Chemical Order in Materials : Insights from Solid-State NMR. *Accounts of chemical research*, 46, 1975–1984.

Mohiuddin, E., Isa, Y.M., Mdeleleni, M.M., Sincadu, N., Key, D. & Tshabalala, T. (2016) Synthesis of ZSM-5 from impure and beneficiated Grahamstown kaolin: Effect of kaolinite content, crystallisation temperatures and time. *Applied Clay Science*, 119, 213–221.

Niemantsverdriet, J.W. (2000) Spectroscopy in Catalysis. P. in: *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. Second edi. WILEY-VCH, 268–269.

Sadeghbeigi, R. (2000) Fluid Catalytic Cracking Handbook. Second. Gulf Professional Publishing.

Sadeghbeigi, R. (2012) Fluid Catalytic Cracking Handbook. P. in: *An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units*. Third edit. Butterworth Heinemann, Oxford,UK, 352.

Sandoval-Díaz, L.E., González-Amaya, J.A. & Trujillo, C.A. (2015) General aspects of zeolite acidity characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 215, 229–243.

Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32, 751–767.

Sperinck, S., Raiteri, P., Marks, N. & Wright, K. (2011) Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin—a molecular dynamics study. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2118–2125.

Szostak, R. (1989) *Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification*. Springer Science + Business Media, LLC, New York.

Wang, H., Li, C. & Peng, Z. (2011) Characterization and thermal behavior of kaolin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105, 157–160.

Woltermann, G.M., Magee, J.S. & Griffith, S.D. (1993) Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. Pp. 105–144 in: *Studies in Surface Science and Catalysis* (J.S. Magee & M.M.J. Mitchell, editors). Elsevier Science Publishers B.V.

Wragg, D.S., Morris, R.E. & Burton, A.W. (2008) Pure silica zeolite-type frameworks: A structural analysis. *Chemistry of Materials*, 20, 1561–1570.

Wright, P.A. (2008) Microporous Framework Solids. P. in: *RSC Materials Monographs*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Xu, M., Cheng, M. & Bao, X. (2000) Growth of ultrafine zeolite Y crystals on metakaolin microspheres. *Chemical Communication*, 1873–1874.

Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q. & Chen, J. (2007) *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*. John Wiley & Sons, Ltd.

Zhang, Y. & Xiong, C. (2012) A new way to enhance the porosity and Y-faujasite percentage of in situ crystallized FCC catalyst-Supplement info. *Catalysis Science & Technology*, 2, 606–612.

Zheng, S., Sun, S., Zhang, Z., Gao, X. & Xu, X. (2005) Effect of Properties of Calcined Microspheres of Kaolin on the Formation of NaY Zeolite. *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 4, 12–17.

CAPÍTULO 2 : CARACTERIZACIÓN Y MORFOLOGÍA DE PARTÍCULAS DE CAOLÍN SECADAS POR ATOMIZACIÓN

En este capítulo se discute la relación entre las propiedades fisicoquímicas de las suspensiones de caolín y las partículas producidas a partir de ellas mediante secado por atomización para obtener matrices FCC. Se prepararon ocho suspensiones acuosas con 40 %p/p de sólidos usando dos tipos de caolín (K1 y K2) y una solución de silicato de sodio como dispersante. Los análisis por DRX y microscopía electrónica confirmaron que K2 tiene mayor cristalinidad de caolinita y menor tamaño de partícula que K1. K2 mostró 4 bandas de grupos hidroxilo bien definidas en el espectro infrarrojo en 3688, 3666, 3653 and 3620 cm^{-1} , mientras que K1 dos señales agudas en 3692 cm^{-1} and 3620 cm^{-1} y otras dos de baja intensidad a 3666 cm^{-1} and 3653 cm^{-1} . Estas características estructurales de los caolines mostraron un efecto en la morfología de las partículas obtenidas durante el proceso de secado por atomización. En el caso de las suspensiones preparadas con K1, se logró la formación de microesferas y a partir de K2 se formaron partículas “cabeza de champiñón”. También se encontró que el diámetro promedio (D_{50}) de las partículas aumenta con mayor cantidad de aglutinante en la suspensión. Por consiguiente, los resultados mostraron que menor cristalinidad en el caolín favorece la formación de partículas microesféricas durante el secado por atomización, lo que proporciona control en la producción de la matriz FCC para la síntesis *in situ* de la zeolita Y.

Palabras clave: Caolín; Suspensión; Secado por atomización; Caolinita; Grado de cristalinidad.

Los resultados presentados en este capítulo reposan en: Padilla, J., Ramirez, I., Guzmán, A., & Poveda-Jaramillo, J. (2021) *Characterization and morphology of spray dried kaolin particles*. Manuscrito aceptado en Brazilian Journal of Chemical Engineering. (DOI: 10.1007/s43153-021-00157-8).

INTRODUCCIÓN

El caolín es ampliamente usado en la industria del petróleo como materia prima en la fabricación de soportes catalíticos o catalizadores, principalmente para craqueo catalítico fluidizado (FCC, por sus siglas en inglés), debido a su abundancia natural y bajo costo (Liu *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2011). El catalizador de FCC consiste de partículas esféricas finas preparadas mediante secado por atomización con diámetro de partícula promedio de 70 micras. Esta morfología esférica del catalizador favorece el comportamiento fluidizado dentro de la unidad industrial a medida que transcurren los ciclos de reacción y regeneración. La producción industrial del catalizador FCC puede realizarse por los métodos de “incorporación” e “*in situ*” para incluir la zeolita catalíticamente activa (Woltermann *et al.*, 1993; Clough *et al.*, 2017). La tecnología *in situ* ofrece grandes beneficios, ya que la zeolita crece directamente en la matriz microesférica pre-fabricada, evitando el uso de aglutinante durante la preparación del catalizador y, por lo tanto, mejorar la dispersión de la zeolita favoreciendo la accesibilidad de reactantes a los sitios catalíticamente activos (Xu *et al.*, 2000; Subagjo *et al.*, 2015; Abdullahi *et al.*, 2017; Padilla *et al.*, 2020).

En la fabricación de catalizadores de craqueo catalítico, la zeolita Y es la fase activa más utilizada y su síntesis a partir de caolín como materia prima se ha estudiado previamente (Murat *et al.*, 1992; Wang *et al.*, 2014). Así como, el crecimiento de la zeolita Y sobre esferas preparadas con caolines de diferentes regiones. Por ejemplo, Basaldella y col. usaron arcilla caolinita proveniente de depósitos en Argentina como precursor para la síntesis de zeolita NaY (Basaldella *et al.*, 1993). Por su parte, Patrylak y col. reportaron el uso de caolín de Prosiana (Ucrania) con 97 % de caolinita como soporte para la síntesis *in situ* de catalizadores FCC, incluyendo detalles de los cambios ocurridos durante la activación de las microesferas para formar el catalizador final (Patrylak *et al.*, 2001). Adicionalmente, Zheng y col. sintetizaron la zeolita Y por la ruta *in situ* con microesferas de caolín de Suzhou (China) (Zheng *et al.*, 2005b, 2015). Todos estos trabajos mencionados

caracterizan principalmente la composición química, distribución de tamaño de partícula, contenido de caolinita e impurezas en el caolín de partida empleado en las microesferas de matriz.

Aunque, para la síntesis *in situ* de la zeolita Y se han empleado una amplia variedad de caolines, hay pocos estudios que correlacionan el grado de ordenamiento de la fase caolinita y su efecto en la formación de partículas de catalizador FCC. Uno de ellos fue realizado por Honghay y col., quienes investigaron la síntesis *in situ* de la zeolita Y obtenida a partir de tres caolines diferentes provenientes de Dongshuiquan, Suzhou y Tonga, clasificados como “altamente-ordenado”, “ordenado” y “bajo-ordenamiento”, respectivamente. En sus hallazgos se indicó que la cantidad de zeolita NaY formada disminuye a medida que el índice de atrición de las partículas aumenta (Honghai, 1997). Una manera de clasificar la cristalinidad de las caolinitas es usar el índice de Hinckley (I_H), el cual corresponde a una relación entre la suma de las alturas de los picos de difracción $(1\bar{1}0)$ y $(11\bar{1})$, medidos desde la línea base entre los picos, y la altura de la reflexión $(11\bar{1})$ medida desde la línea base general. El I_H puede alcanzar valores entre 0.2 y 1.5, donde los valores más bajos corresponden a estructuras pobremente cristalinas (Plaçon *et al.*, 1988; Du *et al.*, 2010).

Las microesferas de caolín para la síntesis *in situ* del catalizador FCC generalmente son obtenidas mediante secado por atomización. No obstante, para este propósito también se ha reportado el proceso de flotación (Xu *et al.*, 2000). El secado por atomización es un proceso complejo debido al intercambio simultáneo de momento, calor y masa, en el cual se obtiene un polvo a partir de un líquido con sólidos suspendidos o disueltos. El líquido se atomiza dentro de un medio de secado caliente (generalmente aire), donde el aire transfiere calor a la gota y absorbe el agua evaporada formando una partícula seca. Las propiedades y la morfología de las partículas obtenidas por secado por atomización dependen de las condiciones operacionales de la unidad, las propiedades del polvo de partida y las propiedades de la carga, tales como: la viscosidad contenido de sólidos, pH, entre otros. Stunda-Zujeva y col. sugirieron que la morfología y el tamaño de las partículas secas

depende de los parámetros relacionados con el diseño de la unidad de secado por atomización, el proceso de secado en sí, las condiciones ambientales y la formulación de la suspensión (Stunda-Zujeva *et al.*, 2015, 2017). Específicamente, el comportamiento reológico de las suspensiones de caolín está asociado principalmente con la cristalinidad de la fase caolinita en el caolín. Ndlovu y col. mostraron que la presencia de otras fases minerales en baja cantidad, como el cuarzo, no afectan la reología de las suspensiones de caolín (Ndlovu *et al.*, 2011, 2015). Con relación a la morfología de las partículas de caolín secadas por atomización, Walton encontró que estas partículas exhiben cráteres y superficies poliméricas o lisas, lo cual se relaciona con los tamaños pequeños de las láminas de arcilla, sin considerar la naturaleza de la arcilla o características cristalinas de la muestra de caolín (Walton, 2000).

La mayoría de los estudios relacionados con la fabricación de catalizadores FCC por la metodología *in situ* se enfocan en la cristalización de la zeolita Y, y no se considera la preparación de la matriz como una etapa clave para obtener un material con las propiedades deseadas para su aplicación final. Para producir catalizadores de FCC a la medida, ya sea a escala piloto o industrial, se requerirá asegurar un producto con propiedades diseñadas para la optimización de la morfología, distribución de tamaño de partícula y densidad de las partículas de catalizador. Por lo tanto, en este capítulo, se estudió la influencia de la cristalinidad de dos caolines con caolinitas pobremente ordenada y bien cristalizada, junto con diferencias estructurales en grupos OH. Se discutirán, las propiedades fisicoquímicas de las suspensiones de caolín, como viscosidad, pH y distribución de partícula de los agregados, así como la morfología de las partículas de caolín secas para su aplicación como matrices FCC.

2.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1.1. Materiales y métodos

2.1.1.1. Muestras de caolín. Las suspensiones (cargas para la unidad de secado) se prepararon con dos fuentes de caolín (K1 and K2). El K1 se obtuvo de Caolines de Vimianzo (Italia) y el K2 fue grado reactivo ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9\text{H}_4$; JT Baker), sus propiedades se resumen en la Tabla 2.1.

2.1.1.2. Suspensiones. Se prepararon ocho suspensiones con un contenido de sólidos de 40 % p/p, usando una solución acuosa de silicato de sodio (28.5 %p/p SiO_2 , 8.5 %p/p Na_2O ; Merck) como agente dispersante y agua desionizada. Se mezclaron 75 g de agua con el silicato de sodio usando un dispersor/homogeneizador ULTRA-TURRAX T 50 a escala piloto a 4000 rpm durante 5 min. A continuación, se adicionaron y mezclaron 50 g de la fuente de caolín en polvo (sin tratamientos previos). La agitación se mantuvo durante 15 min antes de inyectar la carga en la unidad de secado por atomización. El pH de las suspensiones se ajustó adicionando ácido nítrico (HNO_3) en solución acuosa al 5 %p/p. Las suspensiones se etiquetaron de acuerdo con la fuente de caolín seguido del valor de pH (K-pH). La viscosidad aparente se midió con un reómetro ANTON PAAR MCR 502, usando un Sistema de medición de geometría coaxial acondicionado a un sistema de Peltier templado. Las propiedades fisicoquímicas de las suspensiones se listan en la tabla 2.2.

2.1.1.3. Proceso de secado por atomización. Las cargas (suspensiones o lechadas) se secaron por atomización en una unidad a escala piloto inyectando a través de una boquilla a un flujo de 3 mL/min, manteniendo la temperatura interna de la cámara entre 135 °C – 140 °C, la presión de aire a 0.59 MPa, el flujo del aire de atomización a 8 L/min – 10 L/min y el flujo del aire de secado a 70 L/min. Los rendimientos del proceso de secado por atomización se calcularon usando la Ec. 1 (Tabla 2.3).

$$\%_{rendimiento} = \frac{w_p}{w_s} * 100 \quad (1)$$

donde, w_p corresponde al peso de microesferas secas y w_s es el contenido másico de sólidos en la suspensión.

2.1.2. Técnicas de caracterización

Los patrones de difracción de rayos-X (DRX) se colectaron en un difractómetro de polvos BRUKER D8, a 40 kV, 40 mA y un paso de $0.02035^\circ 2\theta$, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). El contenido mineralógico se determinó mediante el refinamiento Rietveld usando el software TOPAS 4.2 (ver Anexo I), y la cristalinidad de las caolinitas se estimó con los cálculos del índice de Hinckley (Placon et al., 1988). La morfología de los caolines se analizó con un microscopio electrónico de barrido FEG (del inglés, Field Emission Gun) QUANTA FEG 650. Las imágenes se adquirieron con alto vacío, aceleración de voltaje 25 kV y usando un detector de electrones secundarios (SE) Everhart Thornley Detector (ETD).

Las muestras se prepararon vía digestión ácida en un sistema cerrado (microondas) y un sistema abierto (Plancha de calentamiento) para determinar la composición másica elemental. Las soluciones obtenidas se analizaron por espectroscopia de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP-AES) usando un equipo Optima 8300 y estandarización externa. Los elementos identificados por ICP-AES se convirtieron en óxidos para el reporte de composición de los caolines (Tabla 2.1).

Los espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido (RMN) de los caolines en polvo se midieron en un espectrómetro Bruker Avance operando a 9.4 T. Las muestras se empacaron en rotores de circonio de 4 mm y la adquisición se realizó a una velocidad de giro de 10 kHz bajo condiciones de Giro en el Ángulo Mágico a 25°C . Los experimentos de ^{27}Al -RMN se realizaron a una frecuencia de resonancia de 104.24 MHz y un programa de secuencia de pulsos zggg modificado para obtener el ángulo *flip* a $\pi/12$, la ventana espectral fue de 52.6 kHz (500 ppm), un dominio de tiempo de 2626 puntos, tiempo de adquisición de 24.9 ms, desacoplamiento del protón durante la adquisición, 4096 *scans* y 1.0 s de tiempo de recuperación. Para los experimentos de ^{29}Si -RMN, la frecuencia de resonancia fue 79.48 MHz usando un programa de pulsos zggg con ángulo *flip* de $\pi/6$, ventana

espectral de 23.8 kHz (299.6 ppm), 4096 puntos de dominio el tiempo, un tiempo de adquisición 86.0 ms, desacoplamiento del protón durante la adquisición, 1024 scans, y 50 s de tiempo de recuperación de la magnetización.

Los espectros infrarrojo (IR) se adquirieron usando un espectrofotómetro FT-IR Bruker Tensor 27, con una celda de platino Bruker de reflexión total atenuada (ATR) y resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros se tomaron en la región entre 600 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} a temperatura ambiente.

El área superficial se midió en un sortómetro automatizado Gemini V de Micromeritics usando nitrógeno como adsorbato. Antes de la medición, las muestras se desgasificaron a 400 °C/12h bajo flujo de helio. La densidad esquelética se midió en un picnómetro de helio AccuPyc 1330 de Micromeritics a 0.13 MPa, la muestra se secó previamente a 200 °C toda la noche.

La forma y tamaño de las partículas se analizó en un microscopio óptico OLYMPUS DP73 con el software Stream Essentials. La distribución de tamaños de partícula se determinó con un equipo MALVERN MASTERSIZER 3000.

2.2. RESULTADOS

2.2.1. Caracterización del caolín

Los patrones DRX de los caolines (Fig. 2.1) mostraron picos intensos a 12.35 °2 θ y 24.88 °2 θ , los cuales son característicos de la arcilla de caolinita triclinica, mientras los picos a 26.65 °2 θ y 8.75 °2 θ se asignan a las fases asociadas de moscovita 2M₁ y cuarzo, respectivamente (Wang et al., 2011; Obada et al., 2017; Yan et al., 2017). El marcado ensanchamiento de los picos del patrón de difracción del caolín K1 comparado con el K2, sugiere un mayor desorden estructural. Teniendo en cuenta que el índice de Hinckley se usó para determinar el grado de cristalinidad de las muestras (Placon et al., 1988; Du et al., 2010), el perfil DRX es una indicación de la perfección del cristal de la caolinita. Por lo tanto, los índices de Hickley calculados mostraron que la fase caolinita de K1 con un $I_H = 0.52$ es poco cristalina versus el

K2 con $I_H = 1.30$ bien cristalizada, confirmando la gran diferencia en la cristalinidad entre los dos materiales.

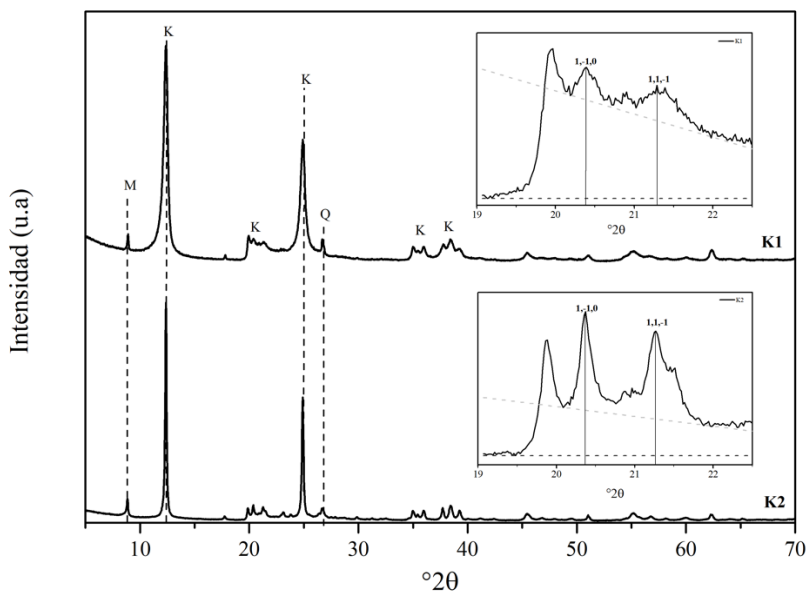


Figura 2.1 Perfiles de difracción de rayos-X de los caolines K1 (arriba) and K2 (abajo). K: Kaolinita; M: Moscovita $2M_1$ y Q: Cuarzo.

Las imágenes SEM de los polvos de caolín revelaron formas laminares o de plaquetas (Fig. 2.2a-d). El caolín K2 mostró laminas pseudo-hexagonales con tamaños cerca de 500 nm, formando pilas de cristales de caolinita cara-cara y, posiblemente también, secuencias de apilamiento características del politipo $2M_1$ de la moscovita identificada por DRX (recuadro de la fig. 2.2d.) (Klein & Cornelius S. Hurlbut, 2002:471). En contraste, la muestra K1 presentó una morfología irregular, superficies ásperas distribuidas en forma escalonada con múltiples defectos de borde, lo cual indica una mayor superficie disponible para la adsorción y pobre cristalinidad. Este resultado es consistente el patrón DRX (ver tabla 2.1) (Du et al., 2010; Ndlovu et al., 2015).

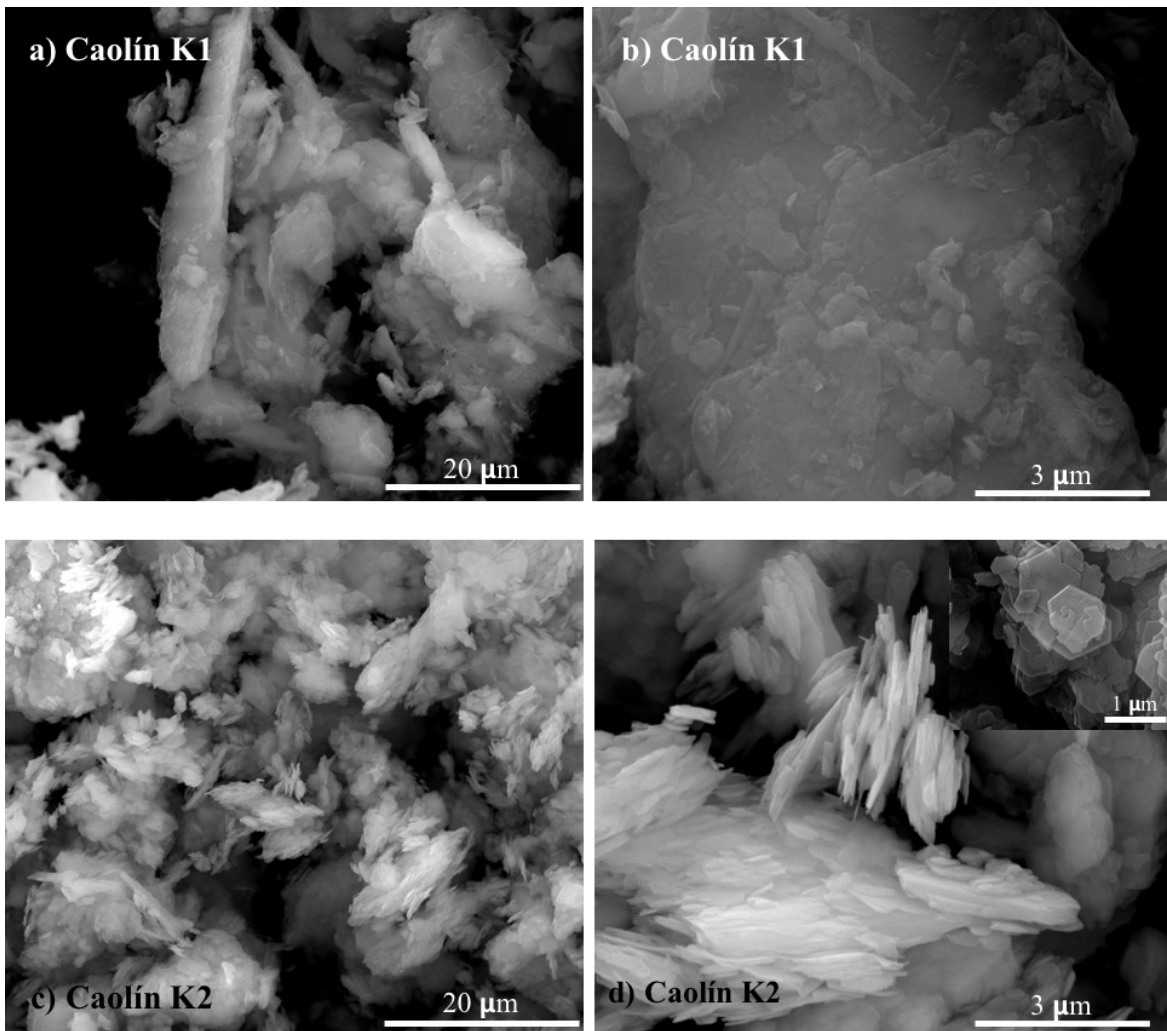


Figura 2.2 Imágenes SEM de los caolines K1 a) 5000X, b) 30000X y K2 c) 5000X d) 30000X and 80000X

En el caso de la caracterización por RMN, en los espectros ^{27}Al -RMN de ambas muestras de caolín se observaron dos grupos de señales para aluminio tetraédrico (Al^{IV}) y octaédrico (Al^{VI}) (Fig. 2.3). La señal más intensa a 1.2 ppm y 0.9 ppm se asignó a Al^{VI} de las hojas tipo gibbsita con áreas normalizadas de 98.80 y 97.64 para K1 y K2, respectivamente. El alto contenido de aluminio octaédrico determinado por RMN es consistente con los resultados de DRX, que corresponde a las fases de caolinita y moscovita en cada caolín. Una señal secundaria de aluminio en coordinación tetraédrica evidencia diferencias locales entre los caolines.

Mientras que, la muestra K1 mostró una única señal a 68.6 ppm con un área de 1.20, típicamente asociada con sustitución isomórfica de Si por Al en las hojas SiO₄. El caolín K2 exhibió dos señales a 68.6 ppm and 56.3 ppm, esta última señal se relaciona con Al^{IV} en estructuras tridimensionales, que podrían correlacionar la presencia de tectoaluminosilicatos como el mineral feldespato en bajas cantidades (Mackenzie & Smith, 2013).

Tabla 2.1 Propiedades de las fuentes de caolín.

Caolín	K1	K2
<i>Composición elemental*</i>		% p/p
SiO ₂	46.14	43.75
Al ₂ O ₃	32.73	32.42
MgO	0.23	0.29
K ₂ O	0.97	0.00
CaO	0.09	0.14
Na ₂ O	0.30	0.66
Fe ₂ O ₃	0.93	0.73
TiO ₂	0.03	0.02
<i>Mineralogía†</i>		% p/p
Caolinita (BISH)	87.99	83.01
Moscovita 2M ₁	8.64	11.32
Cuarzo	3.37	5.66
<i>Densidad esquelética (g/cm³)</i>		2.60
<i>Área superficial específica (m²/g)</i>		24.0
<i>Índice de Hinckley (I_H)‡</i>		0.52
		1.30

*ICP-AES; † Refinamiento Rietveld del patrón de DRX; ‡Índice de cristalinidad

En el ²⁹Si-RMN, el silicio tetraédrico (SiO₄) en filosilicatos u hojas de silicato resuena desde -91 ppm hasta -98 ppm y se denota como aniones silicato en ambientes Q³ (Mägi et al., 1984). El espectro del caolín K1 exhibió una señal simétrica y

ensanchada a -91.3 ppm, que es un desplazamiento químico característico del silicio en fase caolinita (Mägi et al., 1984; Rocha & Klinowski, 1990; Mackenzie & Smith, 2013) (Fig. 2.4). A diferencia de K1, la muestra K2 mostró una señal dividida en dos desplazamientos químicos con intensidades similares a -91.3 ppm y -90.9 ppm revelando la presencia de dos sitios Si no equivalentes. Basados en cálculos de la estructura cristalina, otros autores han observado y sugerido que la división de la señal puede asociarse con cambios estructurales, que a su vez se relacionan con diferencias en las distancias de los enlaces-H o interacciones Si-Al entre las láminas (Barron et al., 1983; Thompson, 1984; Thompson & Barron, 1987). Además de esto, ambos espectros mostraron una pequeña señal centrada en -110 ppm, atribuida a sitios $Q^4(0Al)$ y asignada a polimorfos de sílice (cuarzo) (ver Fig. 2.4) (Smith & Blackwell, 1983; Spearing & Stebbins, 1989; Mackenzie & Smith, 2013).

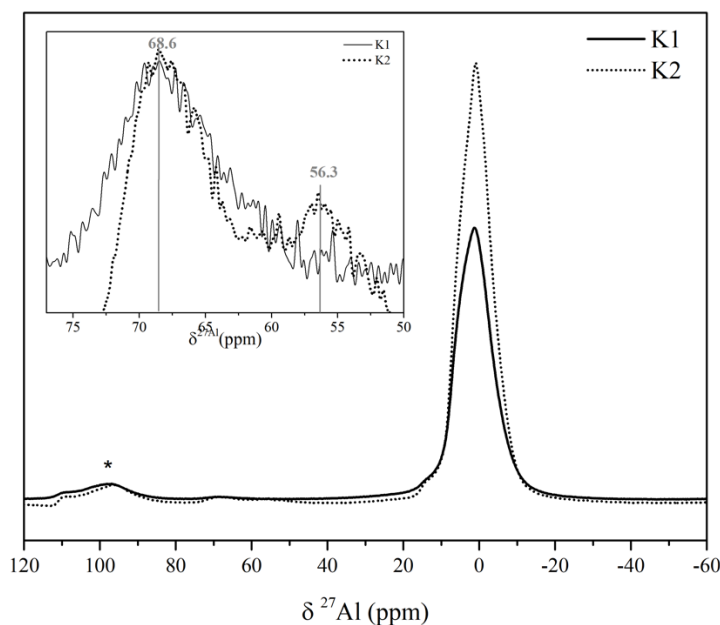


Figura 2.3 Espectros ^{27}Al -RMN de las muestras K1 y K2 adquiridos a 9.4 T y 10 kHz bajo condiciones de giro en el ángulo mágico. *La señal alrededor de los 100 ppm corresponde a ecos rotacionales de las condiciones del experimento RMN.

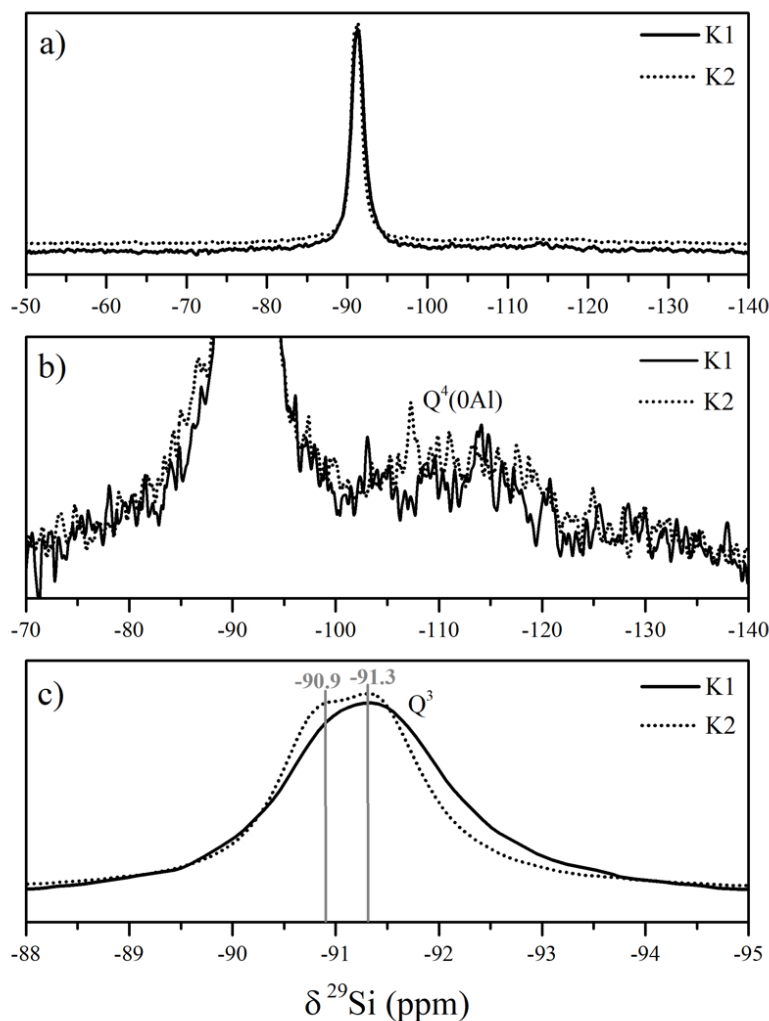


Figura 2.4 Espectros ^{29}Si -RMN de las muestras de caolín adquiridos a 9.4 T y 10 kHz bajo condiciones de giro en el ángulo mágico; acercamiento del espectro para visualizar los sitios b) $\text{Q}^4(0\text{Al})$ y c) Q^3 .

Finalmente, la espectroscopia IR se usó para caracterizar los grupos hidroxilo en la región comprendida entre 3750 cm^{-1} – 3550 cm^{-1} (Fig. 2.5). En el espectro K2, se observan cuatro modos de vibración de OH a 3688 , 3666 , 3653 and 3620 cm^{-1} , asignados a grupos hidroxilo terminales en la superficie de las hojas octaédricas, entre las hojas tetraédrica y octaédrica y en la superficie interna de los cristales, respectivamente (Frost & Vassallo, 1996; Saikia & Parthasarathy, 2010; Aroke et

al., 2013; Klopogge, 2019). Estas señales son consistentes con una estructura más cristalina (Fig. 2.1). Por el contrario, en el espectro K1 se observaron dos señales agudas a 3692 cm^{-1} y 3620 cm^{-1} , correspondientes a estiramientos de OH en la superficie externa en el plano de vibración con un momento de transición casi perpendicular al plano (001) y estiramientos de grupos OH internos, respectivamente (Vaculíková et al., 2011). Además, K1 mostró otras dos bandas poco desarrolladas a 3666 cm^{-1} and 3653 cm^{-1} . En trabajos previos, las caolinitas con bajo ordenamiento cristalino también exhibieron espectros IR similares (Parker, 1969; van der Marel & Krohmer, 1969), lo cual podría correlacionarse con superficies cortas (hidroxiladas o siloxanos) con defectos y bordes con grupos OH (Du et al., 2010).

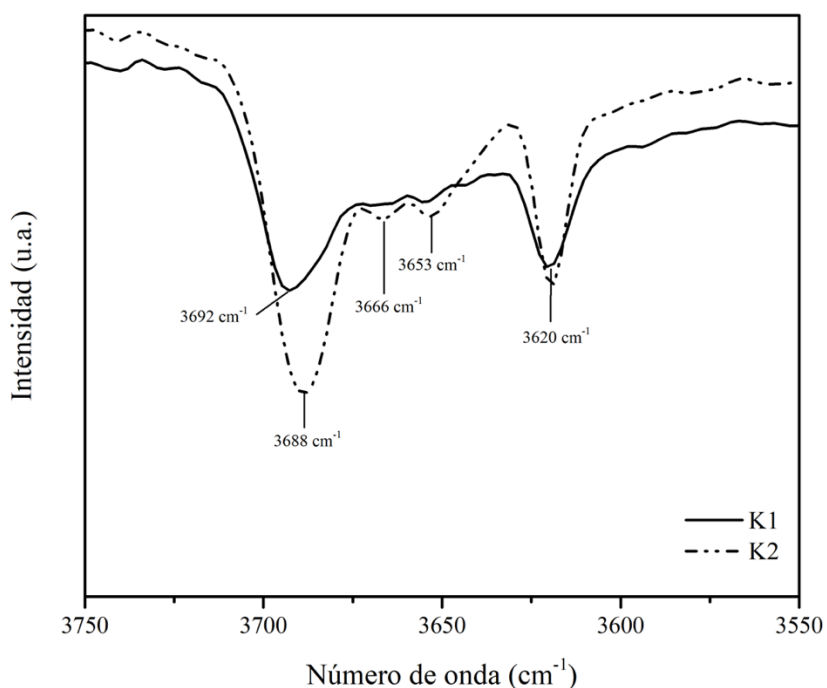


Figura 2.5 Región de hidróxilos en el espectro IR de los caolines K1 y K2.

2.2.2. Propiedades de las suspensiones

El efecto de la cantidad de solución de silicato de sodio como dispersante en las suspensiones se evaluó a dos niveles (Tabla 2.2) evidenciando que al adicionar un

alto contenido de $\text{Na}_2\text{SiO}_{3(\text{ac})}$ (3.0 % p/p) se producen suspensiones altamente viscosas con K2. Mientras que, en el caso de las suspensiones K1 se obtuvieron viscosidades considerablemente bajas. Se ha reportado que el silicato de sodio hidrolizado se adsorbe en la superficie de la caolinita facilitando la dispersión de las partículas en medio acuoso (Han et al., 2016). Así, el caolín K1, con un área superficial mayor, tendrá más sitios disponibles en la superficie hidroxilada para la adsorción de silicato que el K2. Con base en este hecho, las suspensiones K2 se prepararon con 0.78 %p/p $\text{Na}_2\text{SiO}_{3(\text{ac})}$ para así obtener suspensiones con viscosidades apropiadas para el secado por atomización.

Teniendo en cuenta que las partículas de caolinita se caracterizan por una morfología laminar con distribución de carga anisotrópica en caras (F) y bordes (E), se consideran tres modos de agregación posibles del caolín en las suspensiones: cara-cara (F-F), borde-borde (E-E) y cara-borde (F-E). La cara de sílice está cargada negativamente a $\text{pH} > 4$, mientras que la cara de alúmina se carga positivamente a $\text{pH} < 6$ y negativamente a $\text{pH} > 8$. Por lo tanto, la carga de los bordes depende fuertemente del pH de la suspensión (Loginov et al., 2008; Gupta et al., 2011; Dusenкова et al., 2013; Mori et al., 2017). De este modo, los valores de pH se relacionarán con modos de aglomeración que determinan la viscosidad de las suspensiones (Ersoy et al., 2014).

Tabla 2.2 Propiedades fisicoquímicas de las suspensiones.

Suspensión	K1-10	K1-9	K1-8	K1-6	K2-11	K2-10	K2-8	K2-6
<i>Fuente de caolín</i>	K1	K1	K1	K1	K2	K2	K2	K2
<i>Ph</i>	10.6	9.1	8.0*	6.1*	11.3	10.4	7.9*	6.4*
<i>$\text{Na}_2\text{SiO}_{3(\text{ac})}$ (wt.%)</i>	3.0	0.78	3.0	3.0	3.0	0.78	0.78	0.78
<i>Distribución de tamaño de partícula (μm)</i>								
<i>D_{90}</i>	26.5	26.7	25.9	25.1	9.5	8.0	7.8	8.5
<i>D_{50} (promedio)</i>	8.7	8.6	9.6	8.9	3.7	3.6	3.3	3.5

*pH ajustado con HNO₃ 5 % p/p acuoso.

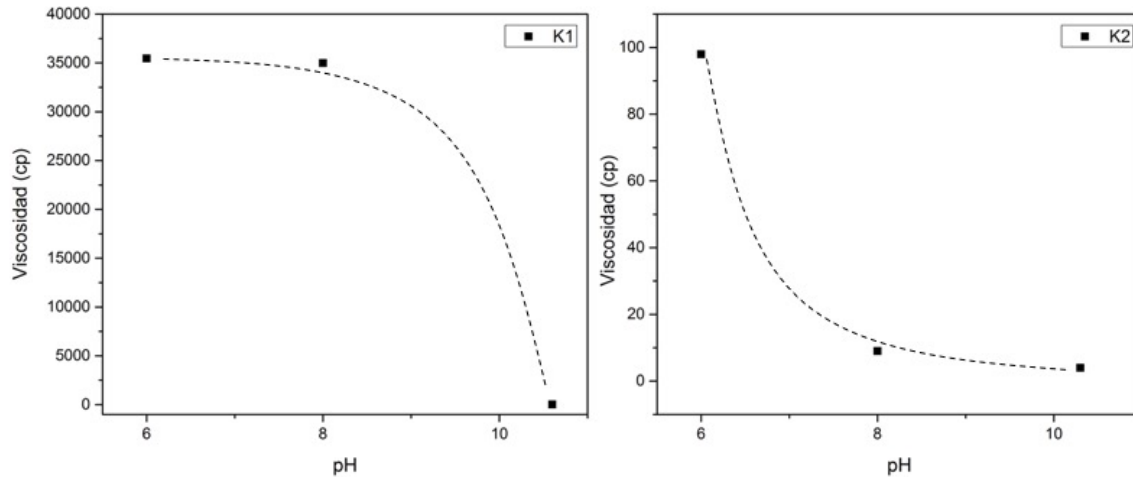


Figura 2.6 Cambios en la viscosidad de las suspensiones preparadas con K1 (3.0 % p/p Na₂SiO_{3(ac)}) (izquierda) y K2 (0.78 % p/p Na₂SiO_{3(ac)}) (derecha).

Adicionalmente, como se muestra en la figura 2.6, el caolín K1 mostró un aumento significativo en la viscosidad de las suspensiones a medida que disminuye el pH. Esto se interpreta como una consecuencia del comportamiento de agregación entre partículas. Por consiguiente, basado en el mecanismo de interacción de las partículas de caolín dentro de la suspensión, el aumento prominente de las viscosidades de las suspensiones K1-8 y K1-6 es resultado de la agregación preferencial tipo F-F o F-E. Este aumento en la viscosidad conduce a la formación de una pasta, lo cual dificulta el bombeo de la carga a través de la boquilla en la unidad de secado (Fig. 2.6). Un $\text{pH} \leq 6$ causa fuertes atracciones electrostáticas y de van der Waals entre la cara tetraédrica de sílice (cargada negativamente) y la cara octaédrica de alúmina (cargada positivamente), además de la atracción F-F entre caras de sílice y bordes cargados positivamente (Gupta et al., 2011). Estos agregados F-E corresponden a bordes cargados por la adsorción de H⁺ en grupos

$\equiv\text{Si-O-}$, $=\text{Al-O-}$, $\equiv\text{Si-OH}$, $=\text{Al-OH}$, lo cual causa interacciones electrostáticas con la cara basal cargada negativamente para formar una estructura tipo “castillo de naipes” (Ersoy et al., 2014).

2.2.3. Morfología de las partículas secadas por atomización

Para garantizar que los cambios observados en las partículas secas solo dependieran de las propiedades de la suspensión, se optimizaron las condiciones de operación de la unidad de secado para las suspensiones de caolín. Se encontró que un flujo de suspensión de 2.5 mL/min es demasiado lento, provocando un secado de la suspensión antes de entrar a la cámara y el taponamiento de la boquilla. Por el contrario, un flujo de suspensión de 3.5 mL/min es más rápido, es decir, el tiempo de permanencia en la cámara conduce a un secado insuficiente de la suspensión, produciendo un material pegajoso en el receptor de la unidad.

Otro parámetro que se consideró en el proceso de formación de partículas fue el flujo de aire de atomización, en el rango de 6 L – 10 L de aire por minuto. Con base en la cantidad y morfología de las partículas obtenidas, el rango óptimo para esta variable estuvo entre 8 L/min y 10 L/min. En el caso de la temperatura interna de la cámara, el rango estudiado estuvo entre 130 °C y 145 °C. Se encontró que una temperatura por debajo de 135 °C no es suficiente para un secado apropiado de las partículas de caolín. Después de muchos experimentos se estableció que un rango de temperatura de trabajo adecuado para el secado y la formación de partículas está entre 135 °C y 140 °C.

Las imágenes microscópicas ópticas de las partículas secas obtenidas de las suspensiones K1 y K2 revelaron una superficie lisa con morfología esférica (Fig. 2.7.a, c, e, g) y tipo cabeza de champiñón (Fig. 2.7.b, d, f, h), respectivamente. Como fue reportado por Walton, la distribución de tamaño de partícula y la morfología de las partículas se relaciona con las propiedades másicas del polvo de partida. Típicamente, los materiales inorgánicos insolubles en agua forman partículas aglomeradas, enlazadas por el mismo material o un aglutinante. Estos aglomerados

tienen diversos tamaños y formas; sin embargo, la mayoría de ellos se caracterizan por formas sólidas regulares, como esferas (Walton, 2000). Además, las partículas en las suspensiones preparadas con K1 mostraron un mayor tamaño comparadas con las suspensiones K2 (ver tabla 2.2), demostrando un mejor grado de aglomeración de este caolín.

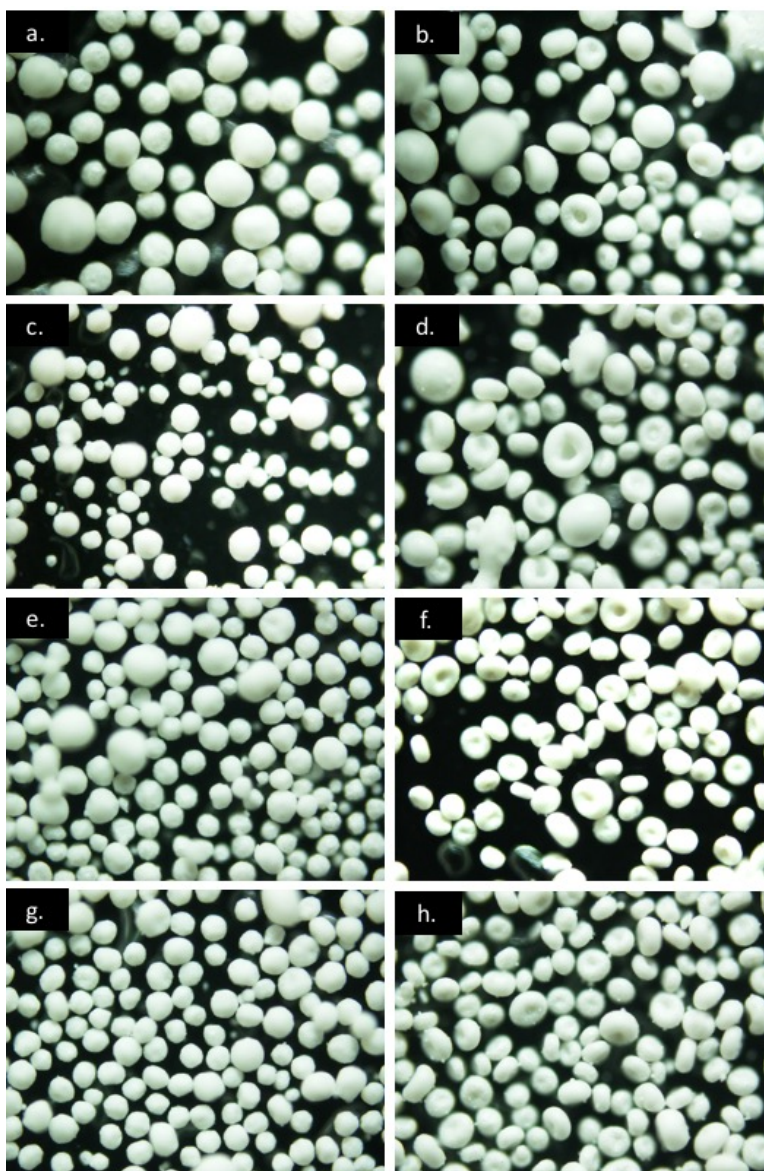


Figura 2.7 Imágenes ópticas de las partículas obtenidas del proceso de secado por atomización de las suspensiones a) K1-10, b) K2-11, c) K1-9, d) K2-10, e) K1-8, f) K2-8, g) K1-6 y h) K2-6.

2.2.4. Distribución de tamaño de partícula de las partículas secas

De acuerdo con las figuras 2.8a-d and 2.9a-d, se observó un aumento en el tamaño de las partículas secas con la adición de silicato de sodio (muestras K1-10 and K2-11). Esto puede interpretarse como una consecuencia de la formación de enlaces puente entre iones silicato ($[\text{Si}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4]^{2-}$ y $[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4]^{4-}$), los cuales también sirven como un aglutinante de las láminas de arcilla (Izak et al., 2018). En la muestra K1-10, preparada con 3.0 % p/p de $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{ac})$, el tamaño de partícula promedio (D_{50}) fue 103 μm ; mientras que la muestra K1-9, con 0.78 % p/p, señala un $D_{50} = 49 \mu\text{m}$. De este modo, bajo las mismas condiciones de preparación de la suspensión, es posible correlacionar el cambio en la distribución de tamaños de partícula con la cantidad de aglutinante, basado en las diferencias ($\Delta D_{50} = D_{50-3.0\%} - D_{50-0.78\%}$) entre los valores D_{50} para cada tipo de caolín. Así, el efecto de la disminución de las cantidades de silicato de sodio en las muestras preparadas con K1 y K2, mostraron diferencias en D_{50} de $\Delta D_{50} = 54$ y 71 μm , respectivamente.

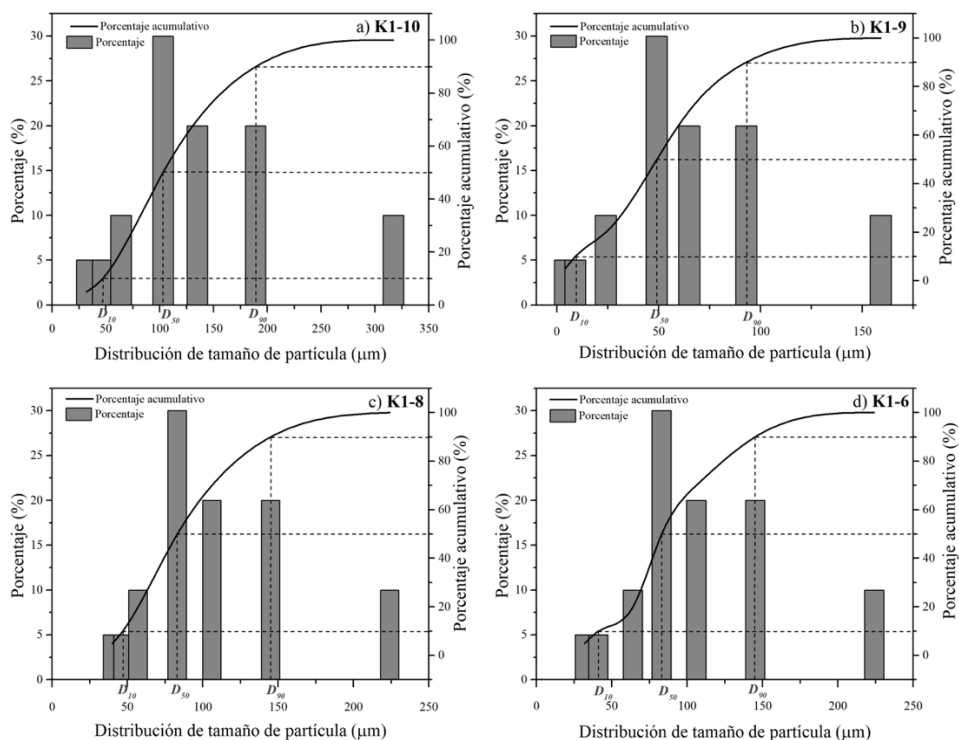


Figura 2.8 Distribución de tamaño de partícula de las partículas preparadas con K1. a) K1-10; b) K1-9; c) K1-8 y d) K1-6

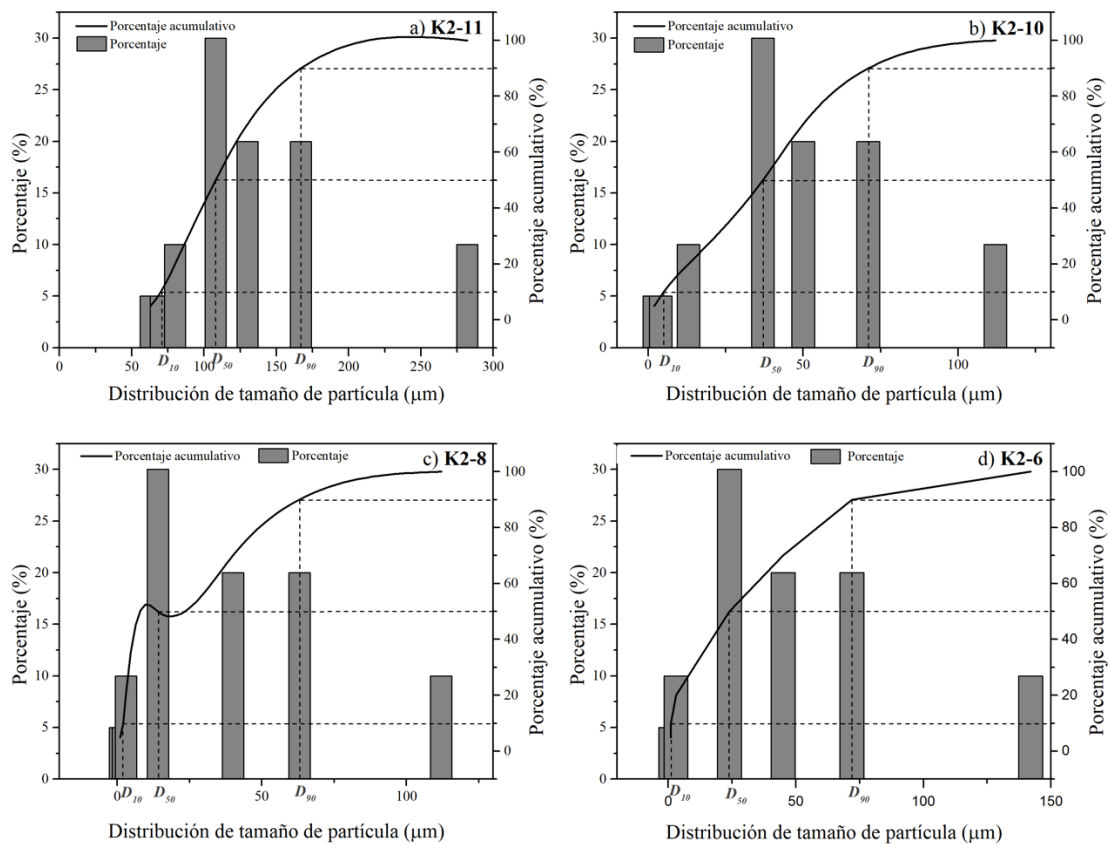


Figura 2.9 Distribución de tamaño de partícula de las partículas preparadas con K2. a) K2-11; b) K2-10; c) K2-8 and d) K2-6

En contraste, la disminución del pH de la suspensión al agregar ácido parece relacionarse con lixiviación de los componentes de la arcilla, lo cual resulta en una disminución del tamaño de los agregados debido al cambio en composición química y desintegración parcial de la estructura del caolín (Bergaya et al., 2006:152; Colina & Llorens, 2007). Las muestras K1-8 and K1-6 mostraron el mismo valor de D_{50} (83 μm), lo cual indica que a valores de pH de 6 y 8 se produce una disminución de 20 μm, comparado con el D_{50} observado para K1-10. Además, las muestras preparadas a partir de las suspensiones K2-8 y K2-6 reportaron valores D_{50} de 14 μm y 24 μm, respectivamente; lo que corresponde a $\Delta D_{50} = 23$ μm y 13 μm al emparejarlas con la muestra K2-10.

2.3. DISCUSIÓN

A pesar de la composición mineralógica similar entre las muestras K1 y K2 (tabla 2.1), hay diferencias destacadas en la cristalinidad de la fase de la arcilla mineral de caolinita (fig. 2.1). Estas diferencias se soportan con la desigualdad observada en los ambientes estructurales determinados por las espectroscopias RMN e IR, las cuales modifican las propiedades de carga de las superficies y los sitios de borde del material. Por ejemplo, el caolín K1, además de tener una estructura poco ordenada asociada con el bajo índice de Hinckley, no exhibió división en dos resonancias de ^{29}Si en la señal a -91.3 ppm debido a la separación de láminas (fig. 2.4). Este comportamiento sugiere una disminución en la fuerza del enlace de hidrógeno inter-laminar (Kloprogge, 2019). La presencia de dos poblaciones equivalentes de silicio, como en la estructura K2 (fig. 2.4), se ha reportado previamente y se relaciona con una ligera diferencia en las formas de apilamiento de las partículas laminares. Thompson y col. sugirieron un componente de silicio más desapantallado en la caolinita, considerando que el protón hidroxilo H(3) está direccionado hacia Si(1) y lejos de Si(2), mientras que los otros dos protones hidroxilos en la hoja de gibbsita no muestran preferencias (Thompson & Barron, 1987). Adicionalmente, la sustitución de Al en la hoja de sílice (fig. 2.3) también podría cambiar los ambientes de silicio entre aquellos que tengan un aluminio adyacente.

De los cuatro grupos OH cristalográficamente diferentes en la caolinita (Fig. 1.4); tres de ellos se localizan en la superficie externa y otro grupo OH interno localizado dentro de las láminas apuntando al espacio vacío, entre las hojas de sílice y alúmina (Benco et al., 2001). Las intensidades relativas de las bandas IR de los grupos-OH dependen de la naturaleza de la caolinita, la forma de las partículas, su orientación y el ángulo de incidencia de la radiación (Parker, 1969). Los espectros IR de K1 y K2 mostraron 4 señales vibracionales en la región-OH (fig. 2.5); las dos bandas agudas a 3620 cm^{-1} y $3688 - 3692\text{ cm}^{-1}$ se asignaron a la señal de OH-internos y grupos en la superficie hidroxilada de la hoja octaédrica, respectivamente. La moscovita también muestra una banda de absorción a 3620 cm^{-1} (Parker, 1969). Las bandas de baja intensidad de K1 a 3666 cm^{-1} and 3653 cm^{-1} se identificaron por

Serratos y col., se asignaron como grupos OH en la superficie externa los cuales participan en los enlaces de hidrógeno entre láminas (Serratos et al., 1962). Por su parte, Marel y Krohmer también observaron que los caolines con estructuras desordenadas tienen estas señales de baja intensidad o sólo una señal a 3653 cm^{-1} (van der Marel & Krohmer, 1969). Por consiguiente, considerando la diferencia en las bandas vibracionales de ambos caolines, su morfología (fig. 2.2) y las propiedades estructurales discutidas previamente; el caolín K2 con superficies laminares extensa apiladas y K1 con superficies de menor tamaño con grupos OH de borde más expuestos, impactan su área superficial específica (tabla 2.1) y el comportamiento reológico, siendo éste altamente dependiente del pH y de las propiedades de los sitios de borde.

Como se mencionó antes, la agregación de partículas de caolinita se da en E-E, E-F o F-F dependiendo del pH. Consecuentemente, el cambio de pH de las suspensiones K2 mostraron un comportamiento similar a K1 (Fig. 2.6), aunque, como también se discutió, usando una menor cantidad de silicato de sodio como dispersante y aglutinante. Han y col. realizaron simulaciones DFT para la adsorción de especies de silicato de sodio en la superficie de la caolinita y encontraron que tanto las moléculas de $\text{Si}(\text{OH})_4$ como los aniones $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ se adsorben principalmente en las superficies-Al, esto hace más hidrofílica la superficie de la caolinita y, por lo tanto, se favorece su dispersión en suspensiones acuosas (Han et al., 2016). Teniendo en cuenta que la muestra K1 tiene más área superficial, es capaz de adsorber mayor cantidad de silicato de sodio sin afectar la viscosidad de la suspensión. El dispersante en poca cantidad reduce la aglomeración de las partículas y la viscosidad; sin embargo, en grandes cantidades el dispersante puede llegar a formar compuestos (Stunda-Zujeva et al., 2017). Además, las viscosidades de las suspensiones K2 no alcanzan valores altos a pH ácido, esto se debe al menor tamaño de partícula de los agregados en las suspensiones K2 comparadas con K1, conduciendo a un aumento de volumen y a un aumento concomitante de la viscosidad. Du y col. encontraron que el caolín de baja cristalinidad, con bajo índice de Hinckley y superficies irregulares escalonadas, proporciona grupos hidroxilos de borde lo que favorece la floculación tanto en bordes como en las caras basales (Du

et al., 2010). De este modo, las suspensiones con caolinitas de poca cristalinidad tienen viscosidades más elevadas (Ndlovu et al., 2015).

Además del rol de los grupos hidroxilo de borde en las propiedades de las suspensiones, también afectan la formación de la partícula durante el proceso de secado por atomización para la fabricación de catalizadores o soportes de craqueo catalítico. Luego, la diferencia estructural entre los caolines K1 y K2 (fig. 2.1-5) es determinante en la morfología de las partículas formadas. El ordenamiento estructural más bajo de K1 proporciona defectos de superficie que sirven como sitios de adsorción disponibles para las especies de silicato de sodio, permitiendo el escape del vapor y así formar microesferas de caolín sin deformación de la partícula (Walton & Mumford, 1999a; Mori et al., 2017; Stunda-Zujeva et al., 2017). Mientras que la morfología de cabeza de champiñón que se observó con K2 es consecuencia de la plasticidad natural del material en contacto con agua. Las partículas pequeñas de K2 (ver tabla 2.2) forman una corteza densa hacia la superficie de la gota, lo que no permite la evaporación del agua durante el secado, causando un incremento en la presión de vapor dentro de la partícula seca, lo cual conduce a un efecto de incremento de tamaño que finalmente rompe la pared de la partícula a través de un hueco de ventilación (Walton & Mumford, 1999b; a; Zhang et al., 2015). Las partículas de caolín con cráteres también se observaron por Walton D. E., quien atribuyó su observación a la naturaleza fina de las partículas de arcilla laminar (Walton, 2000), pero sin considerar la estructura del material. De este modo, las diferencias marcadas entre los espectros IR de los caolines, donde K2 mostró señales más intensas de grupos OH entre láminas que preservan la estructura estable y evita la adsorción de silicato de sodio que favorecería la formación de aglomerados grandes.

Los rendimientos del proceso de secado se calculan normalmente midiendo la relación entre el producto en polvo obtenido y la cantidad de sólidos inyectados a la unidad en forma de suspensión. En una unidad de secado a escala piloto, como la utilizada en este estudio, las partículas finas salen de la cámara de secado por un flujo de aire hacia ciclones y las partículas más grandes se recuperan directamente

en la parte inferior de la cámara, como en una planta a escala industrial (Woo, 2017). Para llevar a cabo el análisis de los rendimientos del proceso de secado de las suspensiones K1 y K2 (tabla 2.3), sólo se consideraron las partículas más grandes obtenidas del fondo de la cámara, ya que las partículas finas no serían útiles como matrices FCC. Los catalizadores FCC se caracterizan por una morfología esférica y tamaños de partícula entre 40 μm – 100 μm . Por lo tanto, de acuerdo a los resultados discutidos previamente, las muestras provenientes de suspensiones K2 no servirían como soportes catalíticos para la síntesis *in situ* de la zeolita Y, debido a sus defectos en la morfología de la partícula (Fig. 2.7). Por el contrario, las partículas provenientes de K1 mostraron morfología esférica y específicamente, las suspensiones preparadas con 3.0 %p/p de silicato de sodio exhibieron un tamaño promedio de partícula entre 83 μm y 103 μm para K1-8, K1-6 y K1-10, respectivamente. Los rendimientos de secado de K1-8 y K1-6 fueron mayores que para K1-10 (ver tabla 2.3). Sin embargo, estas suspensiones fueron altamente viscosas y difíciles de bombear durante la inyección. Por lo tanto, a pesar del bajo rendimiento de partículas K1-10, esta podría ser una formulación adecuada para usar como matrices FCC.

Tabla 2.3 Rendimientos del proceso de secado por atomización de las suspensiones.

Muestra	K1-10	K1-9	K1-8	K1-6	K2-11	K2-10	K2-8	K2-6
Fuente de caolín	K1	K1	K1	K1	K2	K2	K2	K2
Rendimiento (%)	17.6	29.6	35.2	37.0	34.3	31.7	25.6	22.8

El catalizador FCC está compuesto por muchas partículas de matriz y zeolita que definen su comportamiento durante la actividad catalítica. El método de síntesis *in situ* de un catalizador requiere de la formación de esferas de caolín que proporcionan las especies de aluminio y silicio que están involucradas en la cristalización de la fase activa en la superficie (Padilla et al., 2020). Sin embargo, la

matriz no solo actúa como un precursor en el proceso de cristalización, las propiedades de difusión de la carga, dispersión de zeolita, índice de atrición y morfología del catalizador se definen en gran medida durante la formulación de la suspensión y el proceso de secado de partículas. El proceso de FCC en sí es un proceso de lecho fluidizado que requiere que el catalizador se comporte como un fluido, luego el catalizador debe tener una morfología esférica bien definida. Por esta razón, los hallazgos de este capítulo son relevantes para futuras aplicaciones a gran escala, ya que un análisis del caolín inicial puede definir las características morfológicas durante la fabricación del catalizador.

2.4. CONCLUSIONES

El análisis estructural de los dos caolines demostraron que la formación de microesferas y el tamaño de partícula de soportes catalíticos FCC son influenciados por la cristalinidad de la caolinita y los grupos hidroxilo de la estructura del caolín durante el proceso de secado por atomización. El caolín poco ordenado, como el material K1, contribuye a la formación de partículas aglomeradas más grandes en las suspensiones y, durante el secado por atomización, conducen a partículas esféricas requeridas en la formulación de catalizadores FCC. A diferencia, la arcilla de alta cristalinidad, K2, con un I_H de 1.3 acompañada con su patrón de grupos hidroxilo estructurales, no sólo no sirven como sitios de adsorción, si no que causan la ruptura de las partículas durante el secado y la creación de huecos que finalmente se observan como una morfología de cabeza de champiñón, y no la morfología esférica requerida.

AGRADECIMIENTOS: Se agradece a los laboratorios de Difracción de Rayos X y Microscopia electrónica de Universidad Industrial de Santander (Colombia) por las mediciones DRX y las imágenes SEM. Un agradecimiento especial a Angélica Carreño por su asesoría académica.

BIBLIOGRAFÍA

Abdullahi, T., Harun, Z. & Othman, M.H.D. (2017) A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. *Advanced Powder Technology* 28: 1827–1840.

Aroke, U.O., Abdulkarim, A. & Ogubunka, R.O. (2013) Fourier-transform Infrared Characterization of Kaolin, Granite, Bentonite and Barite. *ATBU Journal of Environmental Technology* 6: 42–53.

Barron, P.F., Frost, R.L., Skjemstad, J.O. & Koppi, A.J. (1983) Detection of two silicon environments in kaolins by solid-state ^{29}Si NMR. *Nature* 302: 49–50.

Basaldella, E.I., Bonetto, R. & Tara, J.C. (1993) Synthesis of NaY Zeolite on Preformed Kaolinite Spheres. Evolution of Zeolite Content and Textural Properties with the Reaction Time. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 32: 751–752.

Benco, L., Tunega, D., Hafner, J. & Lischka, H. (2001) Upper limit of the O-H...O hydrogen bond. Ab initio study of the kaolinite structure. *Journal of Physical Chemistry B* 105: 10812–10817.

Bergaya, F., Theng, B.K.G. & Lagaly, G. (2006) *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science 1*. P. in.: Elsevier, Oxford, UK, 1224 pp.

Clough, M., Pope, J.C., Tan, L., Lin, X., Komvokis, V., Pan, S.S. & Yilmaz, B. (2017) Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: Technology advancements in fluid catalytic cracking. *Microporous and Mesoporous Materials* 254: 45–58.

Colina, F.G. & Llorens, J. (2007) Study of the dissolution of dealuminated kaolin in sodium-potassium hydroxide during the gel formation step in zeolite X synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials* 100: 302–311.

Du, J., Morris, G., Pushkarova, R.A. & Smart, R.S.C. (2010) Effect of Surface Structure of Kaolinite on Aggregation, Settling Rate, and Bed Density. *Langmuir* 26: 13227–13235.

Dusenkova, I., Stepanova, V., Vecstaudza, J., Lakevics, V., Malers, J. & Berzina-Cimdina, L. (2013) Rheological properties of latvian illite clays. *Acta Geodynamica et Geomaterialia* 10: 459–464.

Ersoy, B., Evcin, A., Akdemir, Z.B., Brostow, W. & Wahrmund, J. (2014) Zeta Potential–Viscosity Relationship in Kaolinite Slurry in the Presence of Dispersants. *Arabian Journal Science Engineering* 39: 5451–5457.

Frost, R.L. & Vassallo, A.M. (1996) The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays and Clay Minerals* 44: 635–651.

Gupta, V., Hampton, M.A., Stokes, J.R., Nguyen, A. V & Miller, J.D. (2011) Particle interactions in kaolinite suspensions and corresponding aggregate structures. *Journal of Colloid And Interface Science* 359: 95–103.

Han, Y., Liu, W. & Chen, J. (2016) DFT simulation of the adsorption of sodium silicate species on kaolinite surfaces. *Applied Surface Science* 370: 403–409.

Honghai, Z.Y.R.S. (1997) Relation between crystalline structure of kaolin and the performance of its In situ crystallization cracking catalyst. *Petroleum processing and petrochemicals* 05: 51–56.

Izak, P., Ogłaza, L., Mozgawa, W., Mastalska-Popławska, J. & Stempkowska, A. (2018) Influence of the type of aqueous sodium silicate on the stabilization and rheology of kaolin clay suspensions. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 196: 155–159.

Klein, C. & Cornelius S. Hurlbut, J. (2002) *Manual of Mineral Science*. Pp. 471 in.: 22nd edition. John Wiley & Sons, Inc., 641 pp.

Kloprogge, J. (Theo). (2019) *Spectroscopic Methods in the Study of Kaolin Minerals and Their Modifications*. Springer Mineralogy, 434 pp.

Liu, H., Zhao, H., Gao, X. & Ma, J. (2007) A novel FCC catalyst synthesized via in situ overgrowth of NaY zeolite on kaolin microspheres for maximizing propylene yield. *Catalysis Today* 125: 163–168.

Loginov, M., Larue, O., Lebovka, N. & Vorobiev, E. (2008) Fluidity of highly concentrated kaolin suspensions: Influence of particle concentration and presence of dispersant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 325: 64–71.

Mackenzie, K.J.D. & Smith, M.E. (2013) *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*. P. in: Pergamon Materials Series. Pergamon, 748 pp.

Mägi, M., Lippmaa, E., Samoson, A., Engelhardt, G. & Grimmer, A.R. (1984) Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *Journal of Physical Chemistry* 88: 1518–1522.

van der Marel, H.W. & Krohmer, P. (1969) O-H stretching vibrations in kaolinite, and related minerals. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 22: 73–82.

Mori, T., Imazeki, H., Yamamoto, K. & Tsuchiya, K. (2017) Effects of a slurry's particle dispersion and flocculation state on spray-dried granule morphology. *Ceramics International* 43: 11170–11176.

Ndlovu, B., Becker, M., Forbes, E., Deglon, D. & Franzidis, J.P. (2011) The influence of phyllosilicate mineralogy on the rheology of mineral slurries. *Minerals Engineering* 24: 1314–1322.

- Ndlovu, B., Farrokhpay, S., Forbes, E. & Bradshaw, D. (2015) Characterisation of kaolinite colloidal and flow behaviour via crystallinity measurements. *Powder Technology* 269: 505–512.
- Obada, D.O., Dodoo-Arhin, D., Dauda, M., Anafi, F.O., Ahmed, A.S. & Ajayi, O.A. (2017) The impact of kaolin dehydroxylation on the porosity and mechanical integrity of kaolin based ceramics using different pore formers. *Results in Physics* 7: 2718–2727.
- Padilla, J., Guzman, A., Molina, D., & Poveda-Jaramillo, J. (2020). Structural transformation of kaolin as an active matrix for the in situ synthesis of zeolite Y. *Clay Minerals*, 55(4), 293-302.
- Parker, T.W. (1969) A classification of kaolinites by infrared spectroscopy. *Clay Minerals* 8: 135–141.
- Patrylak, L., Likhnyovskyi, R., Vypyraylenko, V., Leboda, R. & Skubiszewska-zi, J. (2001) Adsorption Properties of Zeolite-containing Microspheres and FCC Catalysts Based on Ukrainian Kaolin. *Adsorption Science & Technology* 19: 525–540.
- Placon, A., Giese, R.F. & Snyder, R. (1988) The Hinckley Index for Kaolinites. *Clay minerals* 23: 249–260.
- Rocha, J. & Klinowski, J. (1990) Solid-State NMR Studies of the Structure and Reactivity of Metakaolinite. *Angewandte Chemie International Edition in English* 29: 553–554.
- Saikia, B.J. & Parthasarathy, G. (2010) Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and. *Journal of Modern Physics* 1: 206–210.
- Serratos, J.M., Hidalgo, A. & Vinas, J.M. (1962) Orientation of OH Bonds in Kaolinite. *Nature* 195: 486–487.
- Smith, J. V. & Blackwell, C.S. (1983) Nuclear magnetic resonance of silica polymorphs. *Nature* 303: 223–225.
- Spearing, D.R. & Stebbins, J.F. (1989) The ^{29}Si NMR shielding tensor in low quartz. *American Mineralogist* 74: 956–959.
- Sperinck, S., Raiteri, P., Marks, N. & Wright, K. (2011) Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin—a molecular dynamics study. *Journal of Materials Chemistry* 21: 2118–2125.
- Stunda-Zujeva, A., Stepanova, V. & Bērziņa-Cimdiņa, L. (2015) Effect of spray dryer settings on the morphology of illite clay granules. *Environment. Technology. Resources, Rezekne, Latvia Proceedings of the 10th International Scientific and Practical Conference* 1: 216–222.

- Stunda-Zujeva, A., Irbe, Z. & Berzina-Cimdina, L. (2017) Controlling the morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying – A review. *Ceramics International* 43: 11543–11551
- Subagjo, Rahayu, E.S., Samadhi, T.W. & Gunawan, M.L. (2015) Synthesis of NaY Zeolite Using Mixed Calcined Kaolins. *Journal of Engineering and Technological Sciences* 47: 633–639.
- Thompson, J.G. (1984) Two possible interpretations of ^{29}Si NMR spectra of kaolin-group minerals. *Clays & Clay Minerals* 32: 233–234.
- Thompson, J.G. & Barron, P.F. (1987) Further consideration of the ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectrum of kaolinite. *Clays and Clay Minerals* 35: 38–42.
- Vaculíková, L., Plevová, E., Koutník, I., Vaculíková, L., Vallová, S. & Koutník, I. (2011) Characterization and differentiation of kaolinites from selected czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. *Acta Geodynamica et Geomaterialia* 8: 59–67.
- Walton, D.E. (2000) The Morphology of Spray-Dried Particles. *Drying Technology* 18: 1943–1986.
- Walton, D.E. & Mumford, C.J. (1999a) Spray Dried Products - Characterization of Particle Morphology. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 77: 21–38.
- Walton, D.E. & Mumford, C.J. (1999b) The Morphology of Spray-Dried Particles. *Chemical Engineering Research and Design* 77: 442–460.
- Wang, H., Li, C. & Peng, Z. (2011) Characterization and thermal behavior of kaolin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 105: 157–160.
- Wang, J., Huang, Y., Pan, Y. & Mi, J. (2014) Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination. *Microporous and Mesoporous Materials* 199: 50–56.
- Woltermann, G.M., Magee, J.S. & Griffith, S.D. (1993) Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. Pp. 105–144 in: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier Science Publishers B.V.
- Woo, M.W. (2017) Computational fluid dynamics simulation of Spray Dryers and Engineer's guide. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 138 pp.
- Xu, M., Cheng, M. & Bao, X. (2000) Growth of ultrafine Y zeolite crystals on metakaolin microspheres. *Chemical Communication* 1873–1874.
- Yan, K., Guo, Y., Fang, L., Cui, L., Cheng, F. & Li, T. (2017) Decomposition and phase transformation mechanism of kaolinite calcined with sodium carbonate. *Applied Clay Science* 147: 90–96.

Zhang, L., Li, Y., Li, X., Yang, H., Qiao, X. & Zhou, T. (2015) Characterization of spray granulated Nd : YAG particles for transparent ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* 639: 244–251.

Zheng, S.-Q., He, L.-J., Ren, S., Yu, H.-X. & Zhu, W. (2015) A Novel FCC Catalyst Based on a Porous Composite Material Synthesized via an In Situ Technique. *Kemija u industriji* 64: 603–610.

Zheng, S., Sun, S., Wang, Z., Gao, X. & Xu, X. (2005) Suzhou kaolin as a FCC catalyst. *Clay minerals* 40: 303–310.

CAPÍTULO 3 :TRANSFORMACIÓN ESTRUCTURAL DEL CAOLÍN COMO UNA MATRIZ ACTIVA PARA LA SÍNTESIS IN SITU DE LA ZEOLITA Y

Se estudió el caolín comercial K1 tratado químicamente con una solución de NaOH y transformado térmicamente desde 750 °C hasta 1100 °C como una matriz adecuada para la cristalización *in situ* de la zeolita Y. Se encontró que el caolín calcinado a 750 °C tiene el 20 % más de especies de aluminio tetraédrico para la síntesis *in situ* de la zeolita Y que el caolín calcinado a 865 °C. Por otro lado, el caolín calcinado a 1000 °C contiene sílice amorfa que puede ser extraída con una solución cáustica, lo cual aumenta el área superficial BET más de 16 veces y genera mesoporos con diámetros de ~ 5 nm. Estos cambios estructurales en los caolines tratados y calcinados se combinaron para preparar microesferas de matriz mesoporosa, en la cual crecieron cristales de zeolita Y bien dispersados.

Palabras clave: Caolín; Transformación de fase; Síntesis hidrotérmica *in situ*; Zeolita NaY; Matriz FCC.

Los resultados presentados en este capítulo se publicaron en <https://doi.org/10.1180/clm.2020.40>: Padilla, J., Guzman, A., Molina, D., & Poveda-Jaramillo, J. (2020). *Structural transformation of kaolin as an active matrix for the in situ synthesis of zeolite Y*. Clay Minerals, 55(4), 293-302.

INTRODUCCIÓN

Con el paso de los años, las mejoras en el desempeño del catalizador FCC se han enfocado en las zeolitas; sin embargo, tanto la zeolita como la matriz deben combinar propiedades para asegurar un desempeño eficiente durante el craqueo catalítico. Particularmente, la matriz FCC debe proporcionar estabilización de la zeolita, siendo un material resistente al desgaste, con alta tolerancia a metales

contaminantes y mejorar el craqueo de fondos o moléculas voluminosas, tales como aquellas encontradas en gasóleos de vacío (Magee & Mitchell, 1993). La producción *in situ* del catalizador FCC requiere la formación de la matriz antes de la síntesis de la zeolita; para ello, la roca de caolín se usa como material de partida debido a su bajo costo y fácil adquisición (Liu et al., 2007; Zhang & Xiong, 2012a; Li et al., 2017).

El caolín contiene altas cantidades de la arcilla mineral caolinita y otras impurezas en menor cantidad como: cuarzo, feldespato o micas. La caolinita es un aluminosilicato laminar cristalino con una estructura tipo 1:1, con una hoja de sílice enlazada a otra hoja de aluminio octaédrico (Al^{VI}) (Massiot, 1995; Han et al., 2016; Cap. 2). Considerando que la caolinita es el componente principal del caolín, los cambios estructurales de este componente serán determinantes para la cristalización de la zeolita. Dependiendo de la transformación térmica del caolín, se ha reportado que la reactividad de este material puede modificarse y conducir a especies reactivas de sílice o aluminio tetraédrico (Al^{IV}) (Lee et al., 1999; Wang et al., 2011; Liu et al., 2015). Específicamente, entre 450 °C y 900 °C, ocurre la formación de una fase metacaolín a través de un proceso de deshidroxilación que distorsiona la estructura cristalina inicial por la migración de átomos de Al hacia sitios de vacancia inter-laminares, cambiando la coordinación del aluminio desde octaédrico hasta tetraédrico (Sperinck et al., 2011; Li et al., 2017). También se ha reportado que para la calcinación a temperaturas sobre el punto exotérmico ~ 980 °C, el caolín se transforma en una fase espinela Al-Si, también reportada como gamma-alúmina, con especies reactivas de SiO_2 (Chakravorty et al., 1986).

Además, durante la transformación térmica por encima de 500 °C, las láminas tetraédricas también se rompen, aumentando la cantidad de sílice soluble, que en solución puede formar especies poliméricas y núcleos de aluminosilicato (Madani et al., 1990). Específicamente, a temperaturas de 600 °C a 800 °C el metacaolín es vulnerable al ataque de los álcalis, liberando especies $Al(OH)_4$ y SiO_4^{4-} en solución (Madani et al., 1990; Johnson y Arshad, 2014). Por tanto, la formación de metacaolín a partir de caolinita es un proceso de activación, donde la estructura alcanza una fase amorfa meta-estable y altamente reactiva que puede transformarse en zeolita

(Feng et al., 2009). Por lo tanto, las temperaturas de activación del caolín son cruciales para encontrar las condiciones óptimas para la cristalización de la zeolita Y.

También es un desafío obtener la formulación correcta de una mezcla de caolines pre-tratados térmicamente para utilizarlo como una matriz en la fabricación *in situ* del catalizador FCC. Esta matriz debe ser reactiva y suficientemente resistente para mantener su morfología antes y después de la síntesis de la zeolita Y.

En la década de 1960 se implementó la zeolita Y en el proceso FCC; y desde entonces se han desarrollado varias modificaciones al catalizador para mejorar su desempeño (Sadeghbeigi, 2012). Dichas mejoras incluyen matrices ricas en alúmina para pasivación de níquel (Salagre et al., 1996; Feng et al., 2014), trampas de vanadio (Lin et al., 1997), intercambios iónicos de la zeolita con metales de tierras raras para mejorar la estabilidad y conversión (Sousa-Aguiar et al., 2013) y el uso de aditivos para diversos propósitos (Andersson et al., 1999; Degnan et al., 2000).

Desde la década de 1980, el procesamiento FCC de residuos de carga tuvo su auge, dirigiendo los esfuerzos hacia la mejora de la porosidad del catalizador FCC para la conversión de éstas materias primas. Un método para este propósito fue la implementación de la zeolita Y ultra-estable; además, respecto a la matriz, Engelhard Corporation (ahora adquirido por BASF) introdujo la tecnología DMS (Distributed Matrix Structures) con alta aceptación en las refinerías del mundo (Pan et al., 2015; Clough et al., 2017). La arquitectura del poro de la matriz-DMS contiene un volumen vacío sustancial y área superficial macroporosa diseñada para facilitar la difusión de reactivos y productos, reducir el sobre-craqueo (tiempos de contacto cortos) y selectividad de coque.

A pesar que FCC es un proceso maduro, la industria del petróleo continuamente requiere avances y mejoras específicas de aditivos y catalizadores de acuerdo a los desafíos diarios de las unidades de FCC. Por lo tanto, en este capítulo, se investigó un caolín comercial (K1) como matriz para obtener catalizadores de FCC. Con este fin, el caolín se trató térmicamente a temperaturas de 750, 865, 950, 980, 1000,

1030, 1050 and 1100 °C. Adicionalmente, cada una de estas muestras calcinadas se hizo reaccionar con una solución caustica a 97 °C por 24 h para aumentar sus áreas superficiales modificando su cristalinidad y estructura, mediado por la remoción de Si y Al del caolín hacia la solución alcalina. Por consiguiente, aquí se reporta que con la combinación de tratamientos térmicos y químicos del caolín se obtienen materiales con mejores propiedades texturales y porosidades más grandes, que se pueden utilizar para producir un catalizador FCC más selectivo y eficiente, con propiedades de difusión mejoradas para moléculas de hidrocarburo voluminosas.

3.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.1.1. Caolín

La fuente de caolín (K1, desde ahora se etiquetará como K) de composición mineralógica (tabla 2.1): caolinita (87.99 %), moscovita 2M₁ (8.64 %) y cuarzo (3.37 %). La caolinita tenía un índice de Hinckley bajo (0.52) determinado por difracción de rayos X (ver Cap. 2).

3.1.2. Calcinación del caolín

El caolín se calcinó en un horno Nabertherm a 750, 865, 980, 1000, 1030, 1050 y 1100 °C por 1 h usando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Estas muestras se etiquetaron como K-T, donde T se refiere a la temperatura de calcinación respectiva.

3.1.3. Tratamiento alcalino

Se utilizó hidróxido de sodio (NaOH, Merck) como reactivo para preparar las muestras K-TA (donde TA hace referencia al tratamiento alcalino). Los efectos de reactividad y lixiviación (Si, Al) de las muestras K-T se midieron después de

mantener en reflujo una solución acuosa de NaOH 3.5 M (5 g por gramo de caolín calcinado) a 97 °C durante 24 h.

3.1.4. Preparación de la matriz

Se preparó una suspensión acuosa de caolín, 40 %p/p y una relación másica 1 : 1.5 : 0.16 de caolín : agua : solución de silicato de sodio. Se mezclaron 8 g de una solución acuosa de silicato de sodio (28.5 %p/p SiO₂, 8.5 %p/p Na₂O; Merck) y 75 g de agua desionizada con un dispersor/homogeneizador ULTRA-TURRAX T 50 a escala piloto a 4000 rpm, por 5 min. A continuación, se agregaron 50 g de caolín en polvo (25 g de caolín K, 7.5 g de caolín calcinado y 17.5 g de caolín tratado con álcali) y se mezcló por 15 min. Las microesferas de matriz se obtuvieron por secado por atomización con un flujo de inyección de 3 mL/min y ajustando la temperatura interna entre 135 – 140 °C, una presión de aire de 0.59 MPa, flujo de aire de atomización de 8 – 10 L/min y flujo de aire de secado de 70 L/min. Las microesferas obtenidas se tamizaron entre 40 µm – 90 µm y se calcinaron en un horno a 750 °C por 3 h.

3.1.5. Síntesis in situ de la zeolita NaY

El crecimiento *in situ* de la zeolita NaY sobre la matriz se realizó por síntesis hidrotérmica. Se preparó un gel de reacción con una relación molar de 1.9Na₂O : 5.1SiO₂ : Al₂O₃ : 74.1H₂O. Una solución de semillas se preparó acorde a la estereoquímica reportada por Qiang y col. y se envejeció a 22 °C en reposo por 6 h (Qiang et al., 2010). La cristalización hidrotérmica se llevó a cabo en reactores de Teflón con una cubierta de acero inoxidable a 100 °C por 24 h. El producto sólido se separó por filtración, se lavó abundantemente con agua desionizada y se secó durante 12 h a 90 °C.

La forma-H de la muestra se obtuvo por intercambio iónico usando una solución acuosa al 15 % p/p de NH₄NO₃ (≤ 100 %; Merck) a 85 °C por 1 h bajo agitación a

50 rpm. Después del paso de intercambio la muestra se lavó y secó. La muestra $\text{NH}_4\text{-Y}$ sobre la matriz se calcinó a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.6. Técnicas de caracterización

El análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TG-DSC) se realizó en un instrumento Mettler Toledo TGA/DSC 3+. La muestra se ubicó en un crisol de platino y se calentó a $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta $1100\text{ }^\circ\text{C}$ usando N_2 como gas de arrastre. La mineralogía de los productos finales se determinó por difracción de rayos X (DRX). Los patrones de DRX se colectaron en un difractómetro de polvos RIGAKU Smartlab SE Advance, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ operando a 50 kV y 40 mA . Las muestras de caolín y NaY/matriz se adquirieron con un paso de escaneo de $0.2\text{ }^\circ 2\theta$ ($5.0\text{ }^\circ 2\theta/\text{min}$) y $0.015\text{ }^\circ 2\theta$ ($1.2\text{ }^\circ 2\theta/\text{min}$), respectivamente.

Las propiedades texturales de los caolines calcinados y químicamente tratados se midieron por adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (77 K) en un sortómetro automatizado Micromeritics ASAP 2020 después de la desgasificación a $350\text{ }^\circ\text{C}$ bajo condiciones de vacío. La acidez de las muestras se determinó por desorción a temperatura programada de amoníaco ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) en un aparato AutoChem II de Micromeritics, equipado con un detector de conductividad térmica. Aproximadamente 0.5 g de muestra se cargó en un tubo de cuarzo y se calentó a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h bajo un flujo de He , antes la muestra se saturó con NH_3 a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min . El perfil de $\text{NH}_3\text{-TPD}$ se colectó desde $100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$. El caolín de partida sólo se calentó hasta $350\text{ }^\circ\text{C}$ para la desgasificación y prueba TPD.

Para la determinación de la composición elemental másica, las muestras se digestaron en un horno microondas. Las soluciones obtenidas se analizaron por espectroscopia de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP-AES) usando un equipo Optima 8300 y estandarización externa. La morfología y análisis de NaY/Matriz se analizó en los microscopios electrónicos QUANTA 450 y LEO 1450 VP, equipados con un sistema de dispersión de energía de rayos-X OXFORD,

operados en modos de alto y bajo vacío. Las imágenes observadas se obtuvieron con un detector de electrones retro-dispersados (BSE).

La caracterización estructural se realizó por Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido. Los espectros de los caolines en polvo se adquirieron en un espectrómetro Bruker Avance operando a 9.4 T. Las muestras se empacaron en rotores de circonio de 4 mm y se midieron bajo condiciones de giro en el ángulo mágico a 25 °C girando a 10 kHz. Los experimentos de ^{27}Al -RMN se realizaron usando una frecuencia de resonancia de 104.24 MHz y una secuencia de pulsos *zgig* modificada para obtener un ángulo *flip* de $\pi/12$, ventana espectral de 52.6 kHz (500 ppm), dominio en el tiempo de 2626 puntos, tiempo de adquisición de 24.9 ms, desacoplamiento de protón durante la adquisición, 4096 *scans* y 1.0 s de tiempo de recuperación. Para los experimentos de ^{29}Si -RMN la frecuencia de resonancia fue 79.48 MHz y un programa de pulsos *zgig* con un ángulo *flip* de $\pi/6$, ventana espectral de 23.8 kHz (299.6 ppm), dominio en el tiempo de 4096 puntos, tiempo de adquisición de 86.0 ms, desacoplamiento de protón durante la adquisición, 1024 *scans*, y 50 s de tiempo de recuperación.

3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2.1. Caolín calcinado

Las temperaturas de calcinación del caolín se eligieron de acuerdo con los resultados del análisis TG-DSC (Fig. 3.1). La formación de metacaolín se asocia con la pérdida de masa de 12.1 %p entre 350 °C y 800 °C en el TGA, y la banda endotérmica de la señal DSC centrada a 507 °C correspondiente a la deshidroxilación de las láminas de la caolinita (Kumar et al., 2013; Ptáček et al., 2014). La transformación del caolín a la fase espinela Al-Si o gamma-alúmina se confirmó con el pico exotérmico a 983 °C (Lee et al., 1999; Wang et al., 2011). Los cambios estructurales del caolín después de la calcinación se analizaron con los patrones de DRX (Fig. 3.2). La muestra original (K) exhibió un perfil de difracción característico de una caolinita poco cristalina ($I_H = 0.52$), y moscovita y cuarzo en

menor cantidad (ver K1 en Fig. 2.1.) (Plaçon et al., 1988; Du et al., 2010). El ensanchamiento de los perfiles de difracción observado entre $15^{\circ}2\theta$ – $35^{\circ}2\theta$ indican la pérdida de ordenamiento cristalino después de la deshidroxilación por calentamiento a 750°C . También se observó que a medida que la temperatura de calcinación aumenta, el centro del ensanchamiento se desplaza hacia ángulos menores, lo cual se debe a la ruptura de enlaces entre las hojas tetraédrica y octaédrica produciendo sílice amorfa (Lee et al., 1999). La fase espinela Al-Si, también referida como γ -alúmina, se forma cerca del punto exotérmico de la caolinita, aparece en el difractograma de K-980 y persiste en la muestra K-1100 (Leonard, 1977; Chakravorty et al., 1986; Low & McPherson, 1988). Después de la calcinación a $\sim 1050^{\circ}\text{C}$, la espinela comienza su transformación estructural a la fase inerte mullita que se utiliza para dar resistencia al catalizador. La mullita se detectó en el difractograma de la muestra K-1100 (Zheng et al., 2005a; Zhang & Xiong, 2012a).

El espectro ^{29}Si -RMN de giro en mágico del caolín fresco exhibe una resonancia de ^{29}Si a $\delta = -91.5$ ppm, asignada como sitios Q^3 en hojas de silicato, donde cada tetraedro SiO_4 comparte tres esquinas con otra unidad SiO_4 (Fig. 3.3) (Mägi et al., 1984). Después de la calcinación, la pérdida endotérmica de grupos OH causa una estructura amorfa compleja de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, que consiste de una mezcla aleatoria de unidades SiO_2 y Al_2O_3 , y aún retiene un bajo grado de orden cristalino en hojas hexagonales (Zhang & Xiong, 2012a). Por esto, los espectros ^{29}Si -RMN de las muestras calcinadas no se alisaron, ya que hay diferentes ambientes químicos de silicio, tales como, especies Q^4 [$(\text{SiO})_4\text{Si}$], Q^3 [$(\text{SiO})_3\text{SiOH}$]. Eventualmente sitios Q^2 [$(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$] y Q^1 [$(\text{SiO})\text{Si}(\text{OH})_3$] característicos de silicatos, incluyendo unidades Q^4 en Si (nAl) con aluminio tetraédrico (Al^{IV}) en la segunda esfera de coordinación, donde $n = 0 - 4$ (Tabla 3.1) (Man et al., 1990; Mackenzie & Smith, 2013). Además, a medida que la temperatura de calcinación aumenta, el máximo de la señal ^{29}Si se desplaza hacia campo alto, específicamente con especies Q^4 (1Al) y Q^3 (2Al) a 750°C y Q^4 (0Al) a 1000°C , lo cual se relaciona con la formación de SiO_2 amorfo como se reveló en el perfil DRX de la muestra K-1000 (Rocha & Klinowski, 1990).

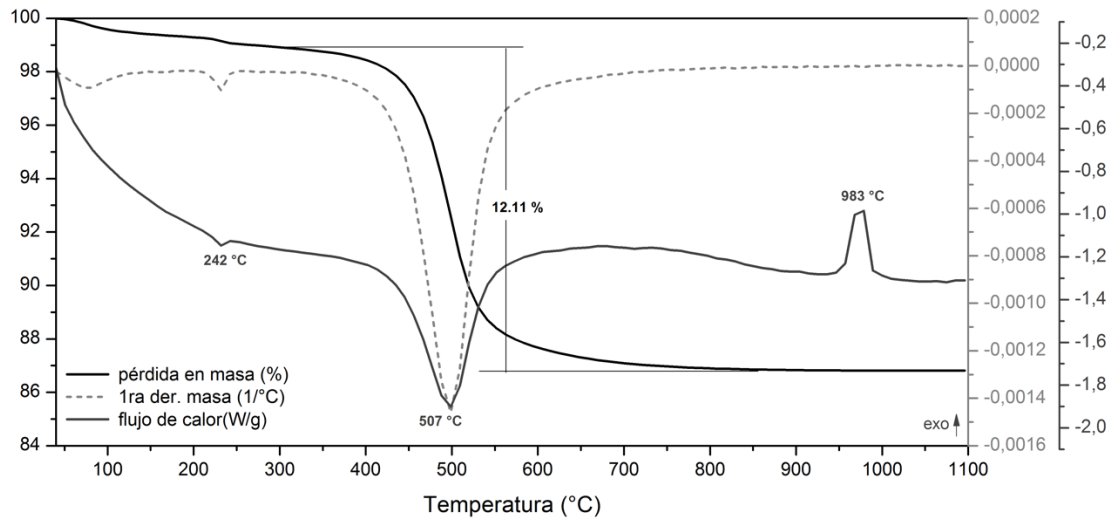


Figura 3.1 Gráfica TG-DSC del caolín K obtenida entre 40 °C – 1100 °C

El espectro ^{27}Al -RMN del caolín hidratado mostró una resonancia de ^{27}Al a $\delta = 0$ ppm que corresponde a aluminio octaédrico (Al^{VI}) en las hojas tipo gibbsita de las fases de caolinita y moscovita (Fig. 3.4) (Massiot, 1995; Mackenzie & Smith, 2013). Además, se observaron los cambios estructurales de los caolines calcinados en los espectros ^{27}Al -RMN (Fig. 3.4). En la fase metacaolín, se observó un aumento de las especies de aluminio tetra- y penta-coordinados, donde K-750 muestra más contenido de Al^{IV} comparado con K-865, este Al^{IV} puede ser activo en la síntesis de la zeolita Y. Por el contrario, la muestra K-1000, en fase espinela Al-Si, aumentó la proporción de Al^{VI} .

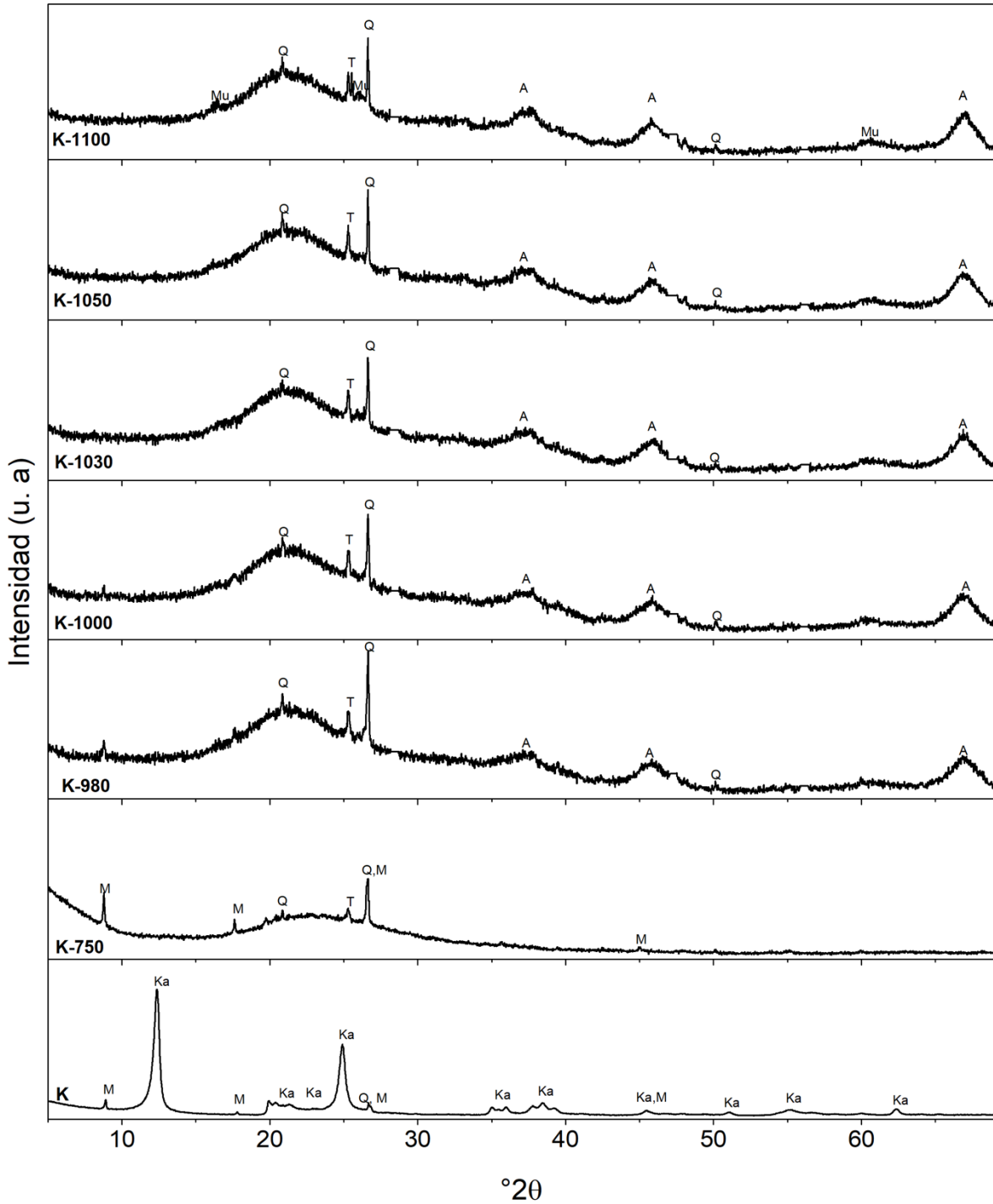


Figura 3.2 Patrones de DRX del caolín K hidratado y calcinado a 750, 980,1000, 1030, 1050, 1100 °C. Ka: Caolinita, Q: Cuarzo, M: Moscovita, T: Óxido de titanio, A: γ -Alúmina or espinela Al-Si, Mu: Mullita.

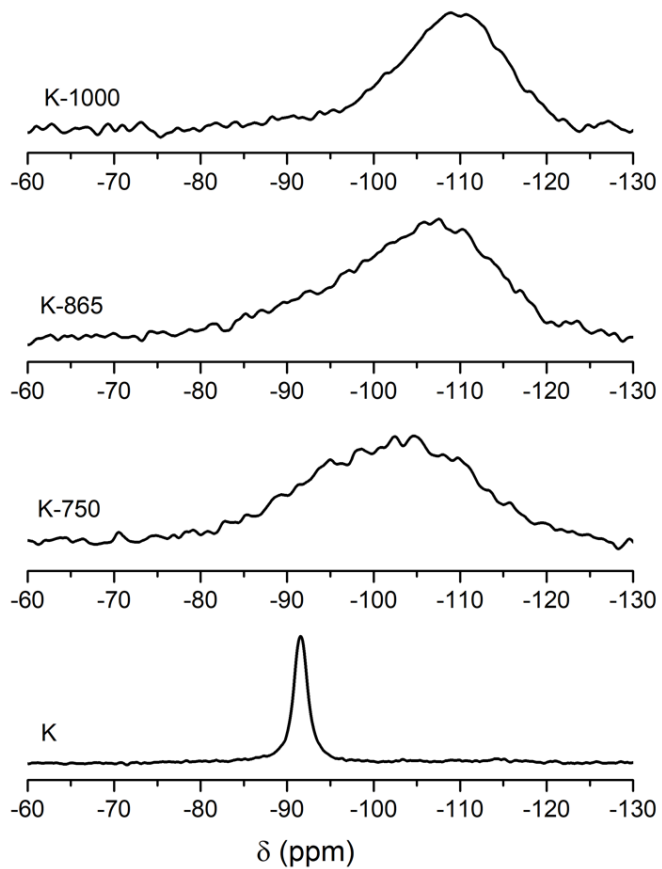


Figura 3.3 Espectros ^{29}Si -RMN de giro en el ángulo mágico a 10 kHz de K y el caolín calcinado a 750, 865 y 1000 °C adquiridos a 9.4 T.

Tabla 3.1 Frecuencia de resonancia y asignación de especies de silicio por ^{29}Si -RMN

Muestra	K-750	K-865	K-1000
Q ⁴ Si(0Al)	-104; -109; -116	-106; -110; -117	-105; -108; -111; -115; -119
Q ⁴ Si(1Al)	-99; -101	-99; -102	-101
Q ³ [(SiO) ₃ SiOH]			
Q ⁴ Si(2Al)	-94	-92; -95	-90, -94
Q ³ [(SiO) ₂ (AlO)SiOH]			

$Q^2[(SiO)_2Si(OH)_2]$			
$Q^4 Si(3Al)$			
$Q^3[(SiO)(AlO)_2SiOH]$	-83; -89	-86; -89	-
$Q^2[(AlO)_2Si(OH)_2]$			
$Q^2[(SiO)(AlO)Si(OH)_2]$			

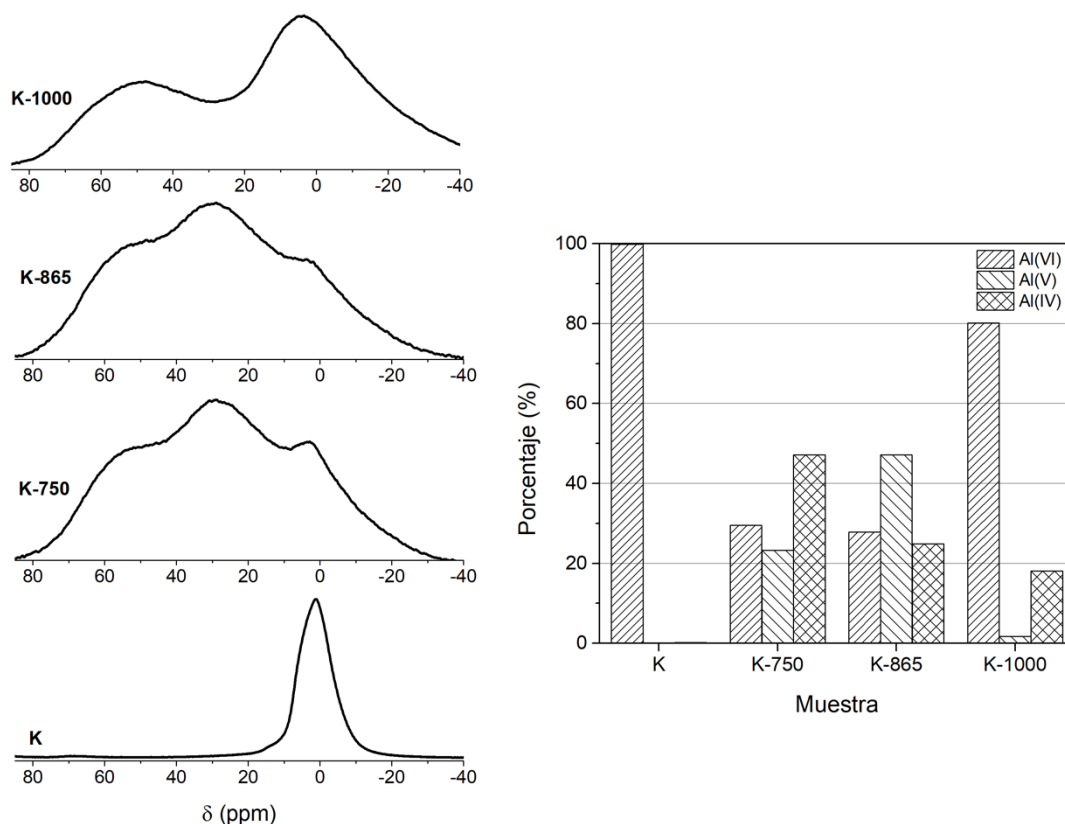


Figura 3.4 Espectros ^{27}Al -RMN de giro en el ángulo mágico a 10 kHz para las muestras K y el caolín calcinado a 750, 865 y 1000 °C adquiridos a 9.4 T.

3.2.2. Reacción alcalina

Durante la reacción alcalina de las muestras a condiciones hidrotérmicas ocurre un proceso de lixiviación de las especies de Si solubles y cambios en las propiedades texturales con respecto a los caolines calcinados sin tratamientos alcalinos (Tabla

3.2). El caolín de partida no presentó ningún cambio significativo en las propiedades texturales después de la reacción alcalina (Fig. 3.5). Sin embargo, las muestras calcinadas a temperaturas > 980 °C reaccionaron con $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$ para formar una mezcla de especies $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una nueva área superficial externa y mayores volúmenes y tamaños de poro (Tabla 3.2). Mientras que el caolín inicial mostró una isoterma tipo III característica de materiales no porosos, ésta isoterma se transformó después del tratamiento alcalino en una tipo IV con pasos, indicando múltiples tamaños de poro (Rouquerol et al., 1998; Condon, 2006). Los caolines calcinados a > 980 °C y tratados con solución alcalina mostraron un incremento sustancial en los mesoporos con un diámetro de ~ 5 nm (Fig. 3.5), lo cual podría facilitar la difusión de moléculas voluminosas en la matriz preparada con ellos.

Tabla 3.2 Propiedades texturales y NH_3 -TPD de las muestras de caolín

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{Micro} (m^2/g)	S_{Ext} (m^2/g)	$V_p(\text{cm}^3/\text{g})$	Acidez ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}$)
K	17	9	8	0.12	0
K-750	19	4	15	0.12	40.7
K-865	15	6	9	0.12	41.5
K-980	9	4	5	0.09	16.8
K-1000	9	6	3	0.09	21.5
K-1030	8	8	0	0.10	13.9
K-1050	8	5	2	0.10	16.0
K-1100	6	6	1	0.08	11.7
K-A	26	12	14	0.12	0
K-750A	4	4	0	0.01	1723.1
K-865A	5	5	0	0.02	1487.9
K-980A	163	15	147	0.36	222.0
K-1000A	171	22	149	0.34	228.3
K-1030A	167	16	151	0.33	215.8
K-1050A	207	13	194	0.44	210.1
K-1100A	169	1	168	0.35	181.0

* V_p a $P/P_0 \cong 1.0$

Las muestras de metacaolín calcinadas a 750 °C y 865 °C son más reactivas bajo las condiciones de la reacción alcalina, lo que resulta en la formación de la zeolita NaA (Fig. 3.6), $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con $\text{Si}/\text{Al} = 1$ como la caolinita. Esto también se confirmó con la isoterma tipo I característica de materiales microporosos (Fig. 3.5) y el alto valor de acidez determinado por NH_3 -TPD (Tabla 3.2). Los termogramas de desorción de amoníaco permiten identificar la distribución de la fuerza en los sitios ácidos del material analizado. De este modo, a pesar que los caolines calcinados tienen un bajo número de sitios ácidos (Tabla 3.2) también tienen una acidez muy débil, ya que su máximo de desorción aparece cerca de ~130 °C para todas las muestras (Fig. 3.7). Sin embargo, las muestras con tratamiento alcalino mostraron un aumento en la acidez total. Particularmente, las muestras K-750A y K-865A mostraron dos máximos en la gráfica TPD. Aunque K-865A tuvo menor acidez total, mostró sitios ácidos más fuertes comparados con K-750A.

El caolín sirve como soporte para la zeolita Y durante la síntesis *in situ*. Sin embargo, siendo un material aluminosilicato, el caolín también proporciona las fuentes requeridas para la cristalización, eliminando el uso de aglutinantes para la zeolita y la matriz. Específicamente, el caolín completamente calcinado (≥ 1000 °C) actúa como una fuente de Si. La formación de la fase de espinela Al-Si está marcada por la señal exotérmica a 983 °C y usualmente es referenciada como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido a su estructura similar (Fig. 3.1-2). La fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cristaliza en un sistema tetragonal con $a = 0.7906$ nm y $c/a = 0.985$, mientras que la espinela Al-Si tiene una simetría cúbica con $a = 0.7886$ nm, ya que los radios iónicos similares de Si^{4+} ocupan las posiciones de Al^{3+} (Sonuparlak et al., 1987; Low & McPherson, 1988). Debido a su poca cristalinidad, es difícil determinar una estructura exacta de la espinela Al-Si en K-1000 (Fig. 3.2). Sin embargo, en el espectro ^{29}Si -RMN se observó que esta muestra también es rica en ambientes de silicio $\text{Q}^4(0\text{Al})$ (Fig. 3.3), lo que indica una segunda fase de sílice amorfa después del tratamiento térmico del caolín (Lee et al., 1999). Éste SiO_2 amorfo se conoce como sílice activa para la síntesis de zeolitas, y su presencia en las muestras K calcinadas a temperaturas sobre 980 °C se puede asociar con el ensanchamiento del patrón DRX entre $20^\circ 2\theta - 25^\circ 2\theta$ (Fig. 3.2). Guo y col. utilizaron una matriz altamente enriquecida en espinela para obtener la zeolita

L, ya que esta matriz exhibe alta tolerancia a metales pesados, mejorando la vida del catalizador (Guo et al., 2011).

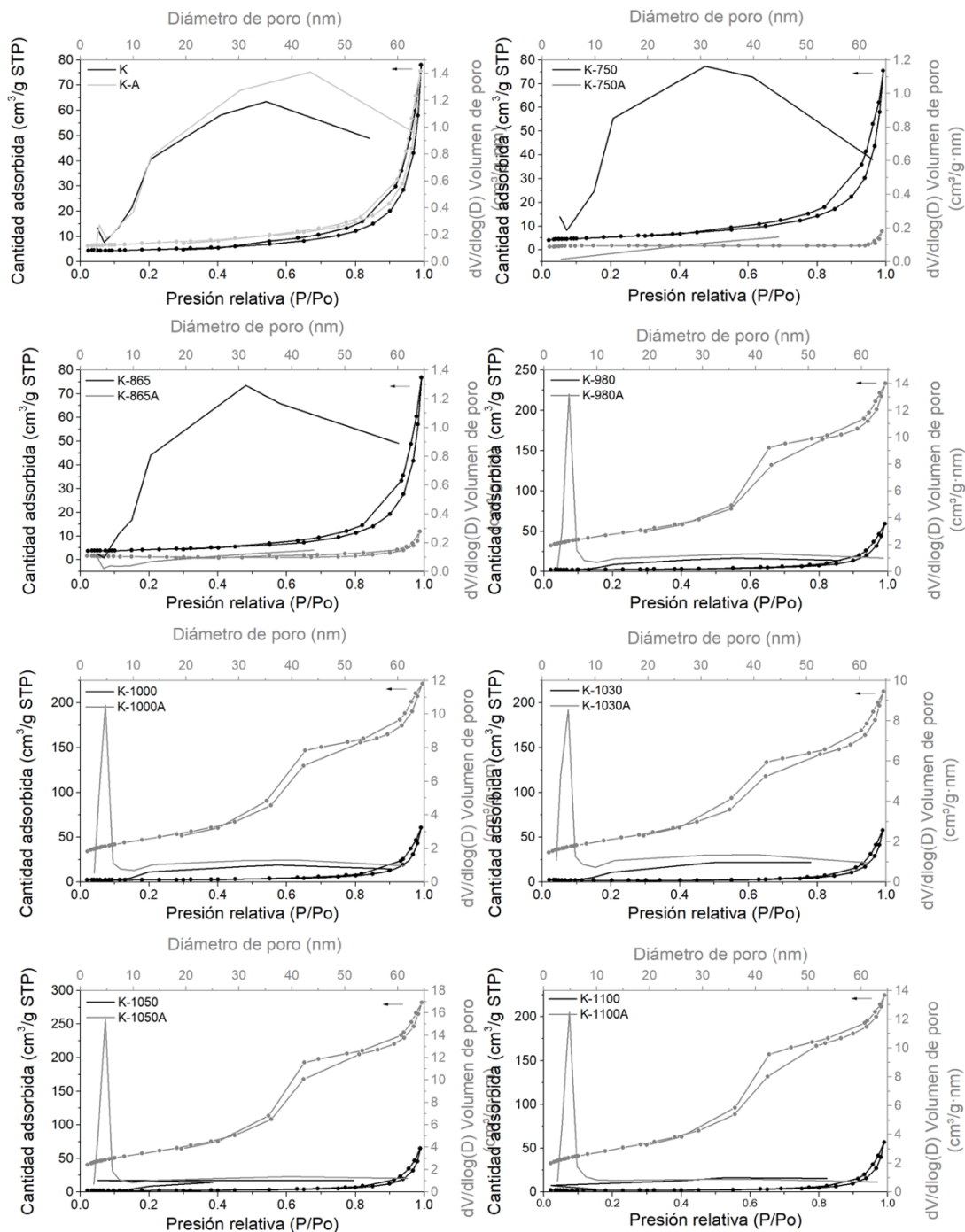


Figura 3.5 Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno y distribuciones de tamaño de poro de las muestras calcinadas (negro) y tratamiento alcalino (gris).

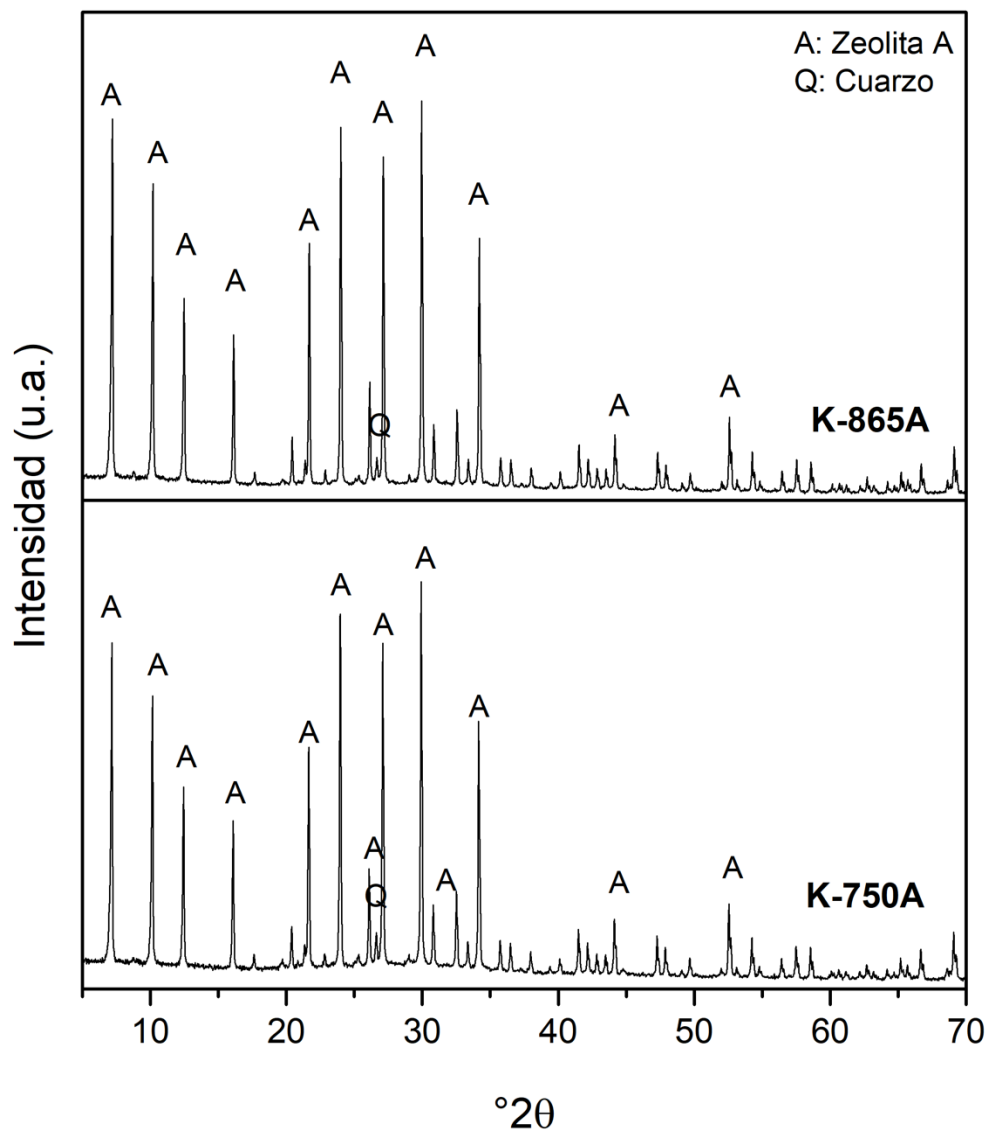


Figura 3.6 Difractogramas de K-750A y K-865A

La cantidad de SiO_2 amorfa en caolines calcinados puede expresarse mediante la solubilidad alcalina usando una solución de NaOH (Okada et al., 1986; Sonuparlak et al., 1987; Zheng et al., 2005b). Sin embargo, se observó que la extracción de especies de Si desde las muestras completamente calcinadas favorece un aumento en el área superficial externa y el volumen de poro. Esto conduce a una matriz rica en Al_2O_3 que también mostró mayor acidez (Fig. 3.5, Tabla 3.2). La desorción de amoníaco normalizado por masa mostró un cambio en la distribución de la fuerza

ácida de los caolines químicamente tratados (Fig. 3.7). Por ejemplo, las muestras K-980A, K-1000A, K-1030A, y K-1050A exhibieron dos máximos de desorción, cerca de 170 °C y 270 °C, indicando un aumento de 10 veces en sitios ácidos débiles comparado con los caolines con únicamente tratamiento térmico. Por el contrario, la muestra K1-1100A mostró un aumento y desplazamiento del segundo pico del TPD hacia 340 °C, evidenciando la presencia sitios ácidos de acidez media. Los sitios de acidez débil y media son característicos de especies $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfas y los sitios más fuertes se relacionan con poca cantidad de aluminios sustituidos en la red de sílice para formar sitios ácidos de Brønsted; mientras que los más débiles usualmente provienen de aglomerados de Al_2O_3 asociados con sitios Lewis o su interacción con grupos silanol o aluminol (Hensen et al., 2012).

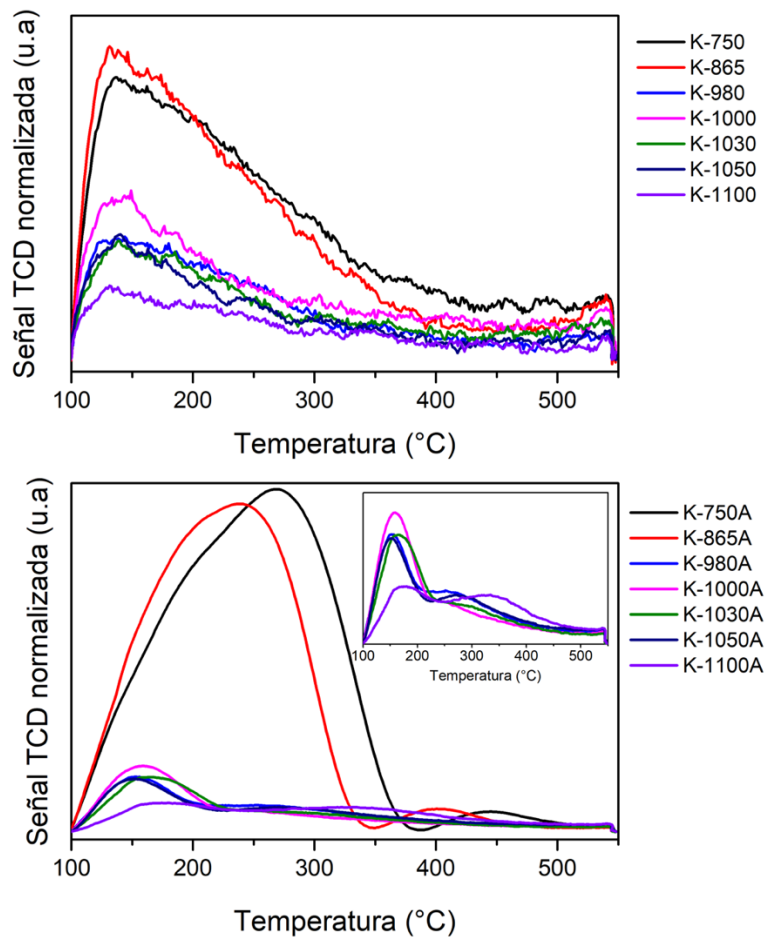


Figura 3.7 Gráficas NH_3 -TPD entre 100 °C – 600 °C de los caolines calcinados (arriba) y con tratamiento alcalino (abajo).

Por otro lado, el metacaolín producido después de la descomposición de la estructura de la caolinita por la reacción de deshidroxilación, la cual comienza a ~ 400 °C y se caracteriza por tener una estructura amorfa pero retiene la sílice tetraédrica hasta 920 °C (Lee et al., 1999). La pérdida de grupos OH produce una estructura parcialmente desordenada acompañada por una pérdida en masa y la eliminación de las reflexiones de la caolinita en el patrón DRX (Fig. 3.1-2). Esto afecta principalmente a la hoja octaédrica, como se observó en el espectro ^{27}Al -RMN (Fig. 3.4) (Massiot, 1995; Zheng et al., 2005b). Después de la calcinación, el 47 % del Al octaédrico se convirtió a Al^{IV} en la muestra K-750, mientras que en K-865 solamente el 25 %. Por consiguiente, K-750 se usó como fuente de aluminio para la síntesis de la zeolita Y, ya que tiene un mayor contenido de Al^{IV} . A diferencia del caolín calcinado a temperaturas ≥ 980 °C, las muestras de metacaolín reaccionan con NaOH para formar zeolita NaA (Fig. 3.6). La cristalización de la zeolita Linde tipo A a partir de metacaolín se ha reportado en estudios previos (Heller-Kallai & Lapidés, 2007; Ayele et al., 2016; Pereira et al., 2018). La formación de la zeolita A ocurre como un producto de la re-precipitación de especies $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ y $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ disueltas desde el metacaolín en contacto con la solución alcalina (Peng et al., 2018). Así mismo, el aumento prominente en la acidez de las muestras K-750A y K-865A se relaciona con la baja relación Si/Al de la zeolita A; su alto contenido de aluminio estructural aumenta la densidad de sitios ácidos en la región entre 200 °C y 300 °C, como se vio en la gráfica TPD (Fig. 3.7).

3.2.3. Cristalización *in situ* de NaY

La síntesis *in situ* de la zeolita NaY desde el caolín se ha reportado usando mezclas de microesferas de metacaolín calcinadas a 700 °C y/o microesferas de caolín calcinadas a 1000 °C (Xu et al., 2000; Patrylak et al., 2001; Wei et al., 2010; Zhang & Xiong, 2012a; Zheng et al., 2015). En este capítulo, en lugar de preparar una mezcla de microesferas calcinadas, se preparó una partícula homogénea usando proporciones basadas en los análisis de los caolines tratados térmica y químicamente. Luego, las microesferas de matriz se obtuvieron con una suspensión

acuosa compuesta de una mezcla 50 : 35 : 15 en porcentaje másico de las muestras K, K-1000A y K-1100, respectivamente. Después del secado por atomización, las partículas se calcinaron para transformar la fracción de caolín hidratado en metacaolín. Como se mencionó antes, debido a su alto contenido de Al^{IV} se eligió 750 °C como temperatura de calcinación (Fig. 3.4) que proporciona sitios para la formación de la zeolita Y. Por otro lado, a pesar que la muestra K-1050A mostró un área superficial y volumen total de poro mayor (Tabla 3.2), se conoce que a esta temperatura la fase espinela comienza a transformarse en componentes inertes, tales como la mullita y la cristobalita, que no tienen SiO₂ amorfo reactivo para la cristalización *in situ* (Rocha & Klinowski, 1990; Zhang & Xiong, 2012b; Liu et al., 2015). Así mismo, la muestra K-1100 se agregó a la matriz para proporcionar resistencia mecánica a la partícula (Zheng et al., 2005a).

La matriz mostró un área superficial específica BET de 31 m²/g y 52 μmol_{NH₃}/g (Tabla 3.3), aunque se anticipó una mayor superficie específica y acidez. Esto podría atribuirse al silicato de sodio adicionado a la suspensión como dispersante que forma otra fase densa con los componentes durante el secado por atomización. No obstante, durante la cristalización hidrotérmica *in situ*, las especies activas de Si y Al presentes en la matriz son disueltas por el pH alcalino, formando así una solución supersaturada en la superficie de la microesfera lo que favorece el crecimiento de los cristales de zeolita NaY (Liu et al., 2003). En este proceso de disolución de especies activas de la matriz, el volumen de mesoporos entre 3 nm – 10 nm (Fig. 3.8a) aumenta aproximadamente un 30 % después de la síntesis de NaY (Tabla 3.3). También la NaY/matriz exhibió una isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno tipo IV con el bucle de la histéresis más alto comparado con la matriz, lo que indica un mayor contenido de mesoporos que se producen por lixiviación alcalina del medio de reacción. Además, la curva NH₃-TPD mostró la distribución de la fuerza de los sitios ácidos en la muestra NaY/matriz (Fig. 3.8b). La muestra se intercambió previamente con NH₄NO₃ para obtener la forma HY. Después de la síntesis *in situ*, el máximo de desorción se desplazó a temperaturas más altas, ~180 °C, y también se observó un hombro en > 250 °C, que indica que la zeolita HY tiene un alto número de sitios ácidos de acidez moderada.

Tabla 3.3 Propiedades texturales de la matriz y NaY/matriz

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _{Micro} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)*	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g) [§]	Si/Al [†]	Acidez [‡] (μmol NH ₃ /g)
Matriz	31	3	0.10	-	0.10	0.88	52.2
NaY/Matriz	276	224	0.23	0.09	0.13	1.14	447.7

[†]ICP-AES; [‡]Después de intercambio con NH₄NO₃ y calcinación.

La síntesis de la zeolita NaY sobre la matriz se confirmó con el patrón de DRX (Fig. 3.8c). La cristalinidad de la zeolita en la muestra se determinó de acuerdo con Zheng y col. (2005b) y usando como muestra como referencia 100 % una zeolita Y obtenida con microesferas de caolín calcinado a 750 °C (metacaolín) siguiendo el mismo procedimiento de síntesis descrito antes. La cristalinidad relativa calculada para la zeolita NaY/matriz fue 98.6 % (Zheng et al., 2005b). También la zeolita P se identificó como una fase secundaria e indeseada durante la síntesis *in situ*, lo cual se puede atribuir al hecho que no se utilizaron reactivos puros ni agentes directores de estructura (ver inciso 1.4.1.) (Lutz, 2014; García et al., 2018). De acuerdo con el análisis cuantitativo del perfil de DRX de NaY/matriz se obtuvieron 50.0 % de zeolita NaY (PDF: 01-084-9686) y 11.5 % de zeolita NaP (PDF: 01-080-0699). Adicionalmente, las imágenes SEM de la muestra NaY/matriz soportan los resultados DRX (Fig. 3.8d). En estas micrografías, los cristalitas pseudo-cúbicos de la zeolita están completamente dispersos en la superficie interna y externa de las microesferas de matriz; también se observan espacio vacíos entre 120 nm a 3 μm. La disposición de la zeolita, propiedades porosas y el espacio vacío proporciona un desempeño mejorado para el catalizador, ya que estas propiedades morfológicas podrían reducir la oclusión de sitios activos y favorecer la difusión de reactantes y productos.

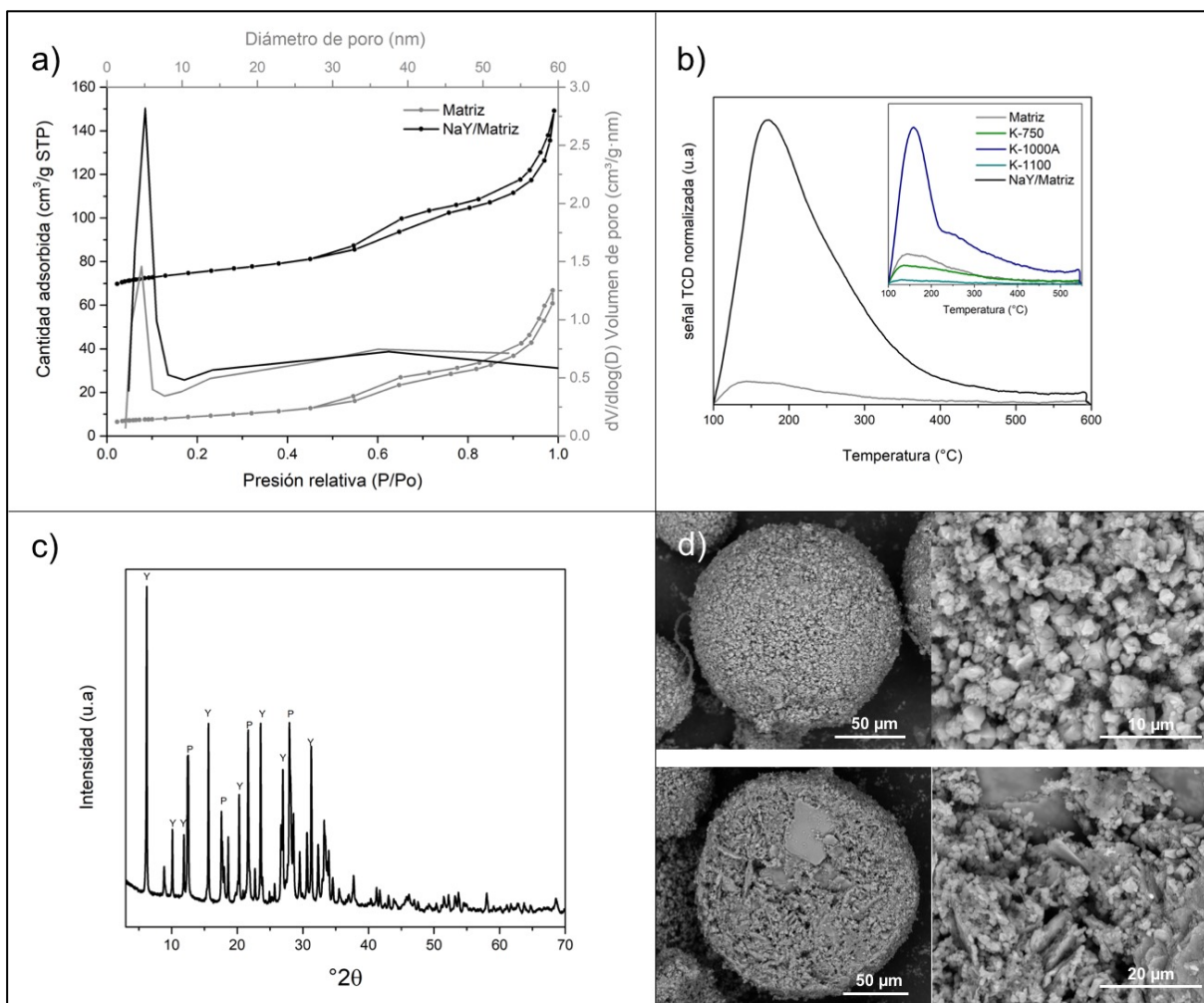


Figure 3.8 a) Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro, b) Gráfica de NH_3 -TPD de la matriz (gris) y NaY/matriz (negro), c) Patrón DRX y d) imágenes SEM de NaY/matriz.

3.3. CONCLUSIONES

La calcinación del caolín a $750\text{ }^\circ\text{C}$ proporciona una mejor fuente activa de Al^{IV} para el crecimiento de la zeolita Y que el metacaolín obtenido a $865\text{ }^\circ\text{C}$. El caolín calcinado a temperaturas sobre el punto exotérmico y con tratamiento alcalino aumenta la mesoporosidad entre $3\text{ nm} - 10\text{ nm}$. La mezcla de estas propiedades

de los caolines calcinados y modificados se utilizaron en la fabricación de una matriz FCC activa y la síntesis de la zeolita NaY de alta cristalinidad.

Esta metodología para la preparación de catalizadores puede ser implementada en catalizadores de craqueo catalítico para mejorar la difusión de cargas con moléculas voluminosas, debido al sistema de mesoporos y cavidades con aberturas desde 120 nm hasta 3 μm . Además, se obtuvo una buena dispersión de la zeolita en la superficie de las microesferas, lo cual favorece la accesibilidad de las moléculas reactantes a los sitios activos.

BIBLIOGRAFÍA

Andersson, P.O.F., Pirjamali, M., Järås, S.G. & Boutonnet-Kizling, M. (1999) Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline. *Catalysis Today*, 53, 565–573.

Ayele, L., Pérez-pariente, J., Chebude, Y. & Díaz, I. (2016) Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin. *Applied Clay Science*, 132–133, 485–490.

Chakravorty, A.K., Ghosh, D.K. & Kundu, P. (1986) Structural Characterization of the Spinel Phase in the Kaolin–Mullite Reaction Series Through Lattice Energy. *Journal of the American Ceramic Society*, 66, 610–612.

Clough, M., Pope, J.C., Tan, L., Lin, X., Komvokis, V., Pan, S.S. & Yilmaz, B. (2017) Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: Technology advancements in fluid catalytic cracking. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 45–58.

Condon, J.B. (2006) *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*. 1st edition. Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 296 pp.

Degnan, T.F., Chitnis, G.K. & Schipper, P.H. (2000) History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35–36, 245–252.

Du, J., Morris, G., Pushkarova, R.A. & Smart, R.S.C. (2010) Effect of Surface Structure of Kaolinite on Aggregation, Settling Rate, and Bed Density. *Langmuir*, 26, 13227–13235.

Feng, R., Bai, P., Liu, S., Zhang, P., Liu, X., Yan, Z., Zhang, Z. & Gao, X. (2014) The application of mesoporous alumina with rich Brønsted acidic sites in FCC catalysts. *Applied Petrochemical Research*, 4, 367–372.

- Garcia, G., Cabrera, S., Hedlund, J. & Mouzon, J. (2018) Selective synthesis of FAU-type zeolites. *Journal of Crystal Growth*, 489, 36–41.
- Guo, S., Yu, Z., Chen, Y. & Chen, X. (2011) In situ synthesis of zeolite NaKL in highly-enriched spinel matrix. Pp. 1045–1048 in: *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications, Switzerland.
- Han, Y., Liu, W. & Chen, J. (2016) DFT simulation of the adsorption of sodium silicate species on kaolinite surfaces. *Applied Surface Science*, 370, 403–409.
- Heller-Kallai, L. & Lapidés, I. (2007) Reactions of kaolinites and metakaolinites with NaOH-comparison of different samples (Part 1). *Applied Clay Science*, 35, 99–107.
- Hensen, E.J.M., Poduval, D.G., Degirmenci, V., Ligthart, D.A.J.M., Chen, W., Rigutto, M.S. & Veen, J.A.R. Van. (2012) Acidity Characterization of Amorphous Silica – Alumina. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 21416–21429.
- Kumar, S., Panda, A.K. & Singh, R.K. (2013) Preparation and characterization of acids and alkali treated kaolin clay. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 8, 61–69.
- Lee, S., Kim, Y.J. & Moon, H.S. (1999) Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 2841–2848.
- Leonard, A.J. (1977) Structural Analysis of the Transition Phases in the Kaolinite-Mullite Thermal Sequence. *Journal of the American Ceramic Society*, 60, 37–43.
- Li, N., Li, T., Liu, H., Yue, Y. & Bao, X. (2017) A novel approach to synthesize in situ crystallized zeolite/kaolin composites with high zeolite content. *Applied Clay Science*, 144, 150–156. Elsevier.
- Lin, L., Chao, K., Ling, Y., Hwang, J. & Hou, L. (1997) Characterization of the Effects of Vanadium Traps in Cracking Catalysts by Imaging Secondary Ion Mass Spectrometry and Microactivity Test. *Journal of Chinese Chemical Society*, 44, 553–558.
- Liu, H., Zhao, H., Gao, X. & Ma, J. (2007) A novel FCC catalyst synthesized via in situ overgrowth of NaY zeolite on kaolin microspheres for maximizing propylene yield. *Catalysis Today*, 125, 163–168.
- Liu, X., Yan, Z., Wang, H. & Luo, Y. (2003) In situ Synthesis of NaY Zeolite with Coal-Based Kaolin. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12, 63–70.
- Liu, X., Liu, X. & Hu, Y. (2015) Investigation of the thermal behaviour and decomposition kinetics of kaolinite. *Clay Minerals*, 50, 199–209.
- Low, I.M. & McPherson, R.R. (1988) The structure and composition of Al-Si spinel. *Journal of Materials Science Letters*, 7, 1196–1198.

- Lutz, W. (2014) Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 1–20.
- Mackenzie, K.J.D. & Smith, M.E. (2013) *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*. Pergamon Materials Series. Pergamon, 748 pp.
- Magee, J.S. & Mitchell, M.M.J. (1993) *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands
- Mägi, M., Lippmaa, E., Samoson, A., Engelhardt, G. & Grimmer, A.R. (1984) Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *Journal of Physical Chemistry*, 88, 1518–1522.
- Man, P.P., Peltre, M.J. & Barthomeuf, D. (1990) Nuclear magnetic resonance study of the dealumination of an amorphous silica-alumina catalyst. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86, 1599–1602.
- Massiot, D. (1995) ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR Study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis. *Journal of American Ceramic Society*, 78, 2940–2944.
- Okada, K., Ōtsuka, N. & Ossaka, J. (1986) Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal Sequence. *Journal of the American Ceramic Society*, 69, C-251-C-253.
- Pan, S.S., Lin, L.T.X., Komvokis, V., Spann, A., Clough, M. & Yilmaz, B. (2015) Nanomaterials fueling the world. Pp. 3–18 in: *ACS Symposium Series* (J. Louise & L. Bashir, editors). American Chemical Society.
- Patrylak, L., Likhnyovskyi, R., Vypyraylenko, V., Leboda, R. & Skubiszewska-zi, J. (2001) Adsorption Properties of Zeolite-containing Microspheres and FCC Catalysts Based on Ukrainian Kaolin †. *Adsorption Science & Technology*, 19, 525–540.
- Peng, H., Vaughan, J. & Vogrin, J. (2018) The effect of thermal activation of kaolinite on its dissolution and re-precipitation as zeolites in alkaline aluminate solution. *Applied Clay Science*, 157, 189–197.
- Pereira, P.M., Ferreira, B.F., Oliveira, N.P., Nassar, E.J., Ciuffi, K.J., Vicente, M.A., Trujillano, R., Rives, V., Gil, A., Korili, S. & de Faria, E.H. (2018) Synthesis of zeolite A from metakaolin and its application in the adsorption of cationic dyes. *Applied Sciences*, 8, 608.
- Placon, A., Giese, R.F. & Snyder, R. (1988) The Hinckley Index for Kaolinites. *Clay minerals*, 23, 249–260.
- Ptáček, P., Frajkorová, F., Šoukal, F. & Opravil, T. (2014) Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite. *Powder Technology*, 264, 439–445.

Qiang, L., Ying, Z., Zhijun, C., Wei, G. & Lishan, C. (2010) Influence of synthesis parameters on the crystallinity and Si/Al ratio of NaY zeolite synthesized from kaolin. *Petroleum Science*, 403–409.

Rocha, J. & Klinowski, J. (1990) Solid-State NMR Studies of the Structure and Reactivity of Metakaolinite. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 29, 553–554.

Rouquerol, F., Rouquerol, J. & K., S. (1998) Adsorption by powders & porous solids: Principios, methodology and applications. Academic Press, London, UK, 485 pp.

Sadeghbeigi, R. (2012) Fluid Catalytic Cracking Handbook. P. in: *An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units*. Third edit. Butterworth Heinemann, Oxford, UK, 352 pp.

Salagre, P., Fierro, J.L.G., Medina, F. & Sueiras, J.E. (1996) Characterization of nickel species on several γ -alumina supported nickel samples. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 106, 125–134.

Sonuparlak, B., Sarikaya, M. & Aksay, I.A. (1987) Spinel Phase Formation During the 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series. *Journal of the American Ceramic Society*, 70, 837–842.

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, 115–122.

Sperinck, S., Raiteri, P., Marks, N. & Wright, K. (2011) Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin—a molecular dynamics study. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2118–2125.

Wang, H., Li, C. & Peng, Z. (2011) Characterization and thermal behavior of kaolin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105, 157–160.

Wei, B., Liu, H., Li, T., Cao, L., Fan, Y. & Bao, X. (2010) Natural Rectorite Mineral: A Promising Substitute of Kaolin for In situ Synthesis of Fluid Catalytic Cracking Catalyst. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 56, 2913–2922.

Woltermann, G.M., Magee, J.S. & Griffith, S.D. (1993) Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. Pp. 105–144 in: *Studies in Surface Science and Catalysis* (J.S. Magee & M.M.J. Mitchell, editors). Elsevier Science Publishers B.V.

Xu, M., Cheng, M. & Bao, X. (2000) Growth of ultrafine zeolite Y crystals on metakaolin microspheres. *Chemical Communication*, 1873–1874.

Zhang, Y. & Xiong, C. (2012a) A new way to enhance the porosity and Y-faujasite percentage of in situ crystallized FCC catalyst-Supplement info. *Catalysis Science & Technology*, 2, 606–612.

Zhang, Y. & Xiong, C. (2012b) A new way to enhance the porosity and Y-faujasite percentage of in situ crystallized FCC catalyst. *Catalysis Science & Technology*, 2, 606–612.

Zheng, S.-Q., He, L.-J., Ren, S., Yu, H.-X. & Zhu, W. (2015) A Novel FCC Catalyst Based on a Porous Composite Material Synthesized via an In Situ Technique. *Kemija u industriji*, 64, 603–610.

Zheng, S., Sun, S., Zhang, Z., Gao, X. & Xu, X. (2005a) Effect of Properties of Calcined Microspheres of Kaolin on the Formation of NaY Zeolite. *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 4, 12–17.

Zheng, S., Sun, S., Wang, Z., Gao, X. & Xu, X. (2005b) Suzhou kaolin as a FCC catalyst. *Clay minerals*, 40, 303–310.

CAPÍTULO 4 :SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS [B]Y E Y SOBRE MATRICES DE CAOLÍN COMO CATALIZADORES DE FCC OBTENIDOS POR EL MÉTODO IN SITU

Se sintetizaron zeolitas NaY y Na[B]Y *in situ* sobre matrices microesféricas de caolín para obtener catalizadores FCC. Se investigó un pretratamiento alcalino de la matriz con el fin de evaluar su efecto sobre las propiedades de la matriz y la cristalización *in situ* de zeolitas. Las muestras se caracterizaron por técnicas analíticas, tales como: SEM, TEM, adsorción de argón, DRX, NH₃-TPD. Se observó un aumento en el área superficial y mesoporosidad del catalizador tratado con álcali, ya sea sintetizado con la presencia o no de boro en la mezcla de reacción. Los análisis de TPD de amoníaco mostraron un aumento en la cantidad y fuerza de la acidez en las zeolitas cristalizadas sobre las matrices pre-tratadas e intercambiadas con iones de lantano.

Palabras clave: Catalizador FCC; Síntesis *in situ*; Zeolita NaY; Mesoporos; Boro; Caolín

Los resultados de este capítulo fueron expuestos en “International Conference on Catalysis, Advanced Chemical Engineering and Technology” (Ver Anexo IV) y publicados en el manuscrito “Synthesis and catalytic behavior of FCC catalysts obtained from kaolin by the in situ method” sometido en Brazilian Journal of Chemical Engineering (2022).

INTRODUCCIÓN

La zeolita Y es un aluminosilicato sintético cristalino microporoso con una abertura de poro de 0.74 nm, acidez ajustable con la relación Si/Al y alta estabilidad térmica e hidrotérmica; lo que hace que estos materiales sean adecuados para su aplicación en catálisis heterogénea, especialmente craqueo catalítico fluidizado (FCC) (Baerlocher *et al.*, 2007; Karami & Rohani, 2009; Vermeiren & Gilson, 2009). En la actualidad, el proceso FCC se enfrenta a grandes dificultades debido a la calidad cambiante de las cargas con un considerable contenido de metales y precursores de coque, lo que afecta principalmente el desempeño del catalizador. El punto de ebullición promedio y diámetro molecular de las moléculas de hidrocarburo involucradas, conllevan a mayor formación de coque y, por consiguiente, bloqueo de poros y disminución en la conversión (Chen *et al.*, 2013; Primo & Garcia, 2014; Pan *et al.*, 2019). Por esta razón, se han diseñado estrategias para lograr la eficiencia del catalizador, mejorar el transporte de masa, adsorción/desorción de moléculas voluminosas y promover la reacción en sitios activos localizados en la superficie interna del catalizador. Dichas estrategias incluyen la destrucción parcial de la zeolita (desmetalización) o adición de plantillas que son removidas después de la síntesis para introducir mesoporos (Wei *et al.*, 2015; Schwieger *et al.*, 2016). Así, se incluyen las propiedades de las zeolitas microporosas (selectividad de forma) y materiales mesoporosos (difusión de reactantes voluminosos).

Los tratamientos post-síntesis de desaluminización a través de vaporización (*steaming*) o lixiviación con ácido y desilicación con soluciones alcalinas se han estudiado para mejorar las propiedades de difusión de las zeolitas. Estos métodos producen mesoporos con distribución heterogénea y, ocasionalmente, pueden dañar la estructura (Silaghi *et al.*, 2014, 2016). Las zeolitas borosilicato se obtienen mediante la sustitución isomorfa de iones Al^{3+} por B^{3+} en los sitios T de la estructura y, comparadas con las zeolitas aluminosilicato, requieren condiciones menos agresivas para la desboronización (Koller *et al.*, 2015). No obstante, por síntesis directa la sustitución isomorfa de boro con un grado suficiente en zeolitas de poro

grande, como la faujasita, no resulta exitosa; por lo que, a menudo el boro se introduce usando métodos post-síntesis (Gaffney *et al.*, 1989; Han *et al.*, 1994). Mi y col. sintetizaron la zeolita Y con una relación B/Al 0.01 y sugirieron que la inserción de boro en la estructura promueve la hidrólisis de los enlaces Si-O-Al y Si-O-B durante el *steaming*, lo que produce un sistema de mesoporos interconectados mejores que los obtenidos a través de la desaluminización convencional. Además, una mayor actividad catalítica comparada con la zeolita sin boro (Mi *et al.*, 2017).

El desempeño del catalizador de FCC también depende de las propiedades de la matriz. La naturaleza y composición de la matriz es decisiva, ya que proporciona los sitios ácidos primarios para el pre-craqueo de moléculas voluminosas en productos más pequeños que después alcanzan los sitios activos de la zeolita (Gamero *et al.*, 1997). Además, la matriz ofrece resistencia al desgaste, tolerancia a metales y, según el método *in situ* para la fabricación del catalizador, esta soporta y dispersa la zeolita (Clough *et al.*, 2017). La ruta de síntesis *in situ* es una metodología donde la zeolita crece directamente sobre una matriz de caolín formada previamente, la cual proporciona los nutrientes para la cristalización directa en la superficie de la matriz, evitando el uso de aglutinante. Debido a la contribución de la matriz en el catalizador, en los últimos años los fabricantes de catalizadores han dirigido los esfuerzos hacia la mejora de las propiedades de la matriz. Particularmente, la corporación Engelhard (ahora BASF) diseñó la tecnología DMS (Distributed Matrix Structures) con un sistema de macroporos que aumentan la selectividad de coque y favorecen la difusión de cargas y productos durante la reacción catalítica (Pan *et al.*, 2015; Clough *et al.*, 2017).

Como se mencionó antes, la conversión de cargas pesadas en productos deseados es un desafío actual del proceso FCC, ya que el catalizador convencional presenta restricciones en las propiedades de difusión. En consecuencia, en este capítulo se presentan catalizadores diseñados para combinar funcionalidades tanto en la matriz como en la zeolita para incrementar la interconectividad y facilitar el flujo de productos de reacción. Por lo tanto, se sintetizaron muestras por la metodología *in situ* a partir de dos matrices precursoras con mesoporos incluidos usando mezclas

de caolín tratado térmica- y químicamente (Cap. 3). Las zeolitas NaY y Na[B]Y se sintetizaron directamente sobre las matrices usando ácido bórico como fuente de boro. Posteriormente, las muestras se trataron con *steaming* para obtener la forma ácida y modificar las propiedades texturales.

4.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL

4.1.1. Preparación de la matriz

El material de partida fue el caolín K cuyas propiedades se reportan en la tabla 2.1. El caolín se calcinó en el horno a 1000 °C y 1100 °C durante 1 h con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Las muestras se etiquetaron como K-1000 y K-1100, respectivamente. Después de la calcinación, la muestra K-1000 se trató químicamente usando una solución de NaOH 3.5 M (5 mL/g de caolín calcinado) a 95 °C, por 24 h y se identificó como K-1000A.

A continuación se prepararon dos suspensiones con 40 %p/p de sólido de caolín en polvo, agua desionizada y como dispersante una solución de silicato de sodio (28.5 %p/p SiO₂, 8.5 %p/p Na₂O; Merck). Las fracciones sólidas de las suspensiones A y B correspondieron a relaciones másicas de 50 : 35 : 15 de K : K-1000 : K-1100 y K : K-1000A : K-1100, respectivamente.

Las microesferas de matriz se obtuvieron por secado por atomización de las suspensiones. Las condiciones de operación de la unidad de secado fueron previamente descritas en el punto 3.1.4. Las partículas obtenidas de las suspensiones A y B se tamizaron entre 40 µm y 90 µm, calcinadas en una mufla a 750 °C durante 3 h y etiquetadas como matrices M y M-Na, respectivamente.

4.1.2. Síntesis *in situ* de NaY y Na[B]Y

La cristalización de la zeolita Na[B]Y sobre las matrices se llevó a cabo por un proceso de síntesis hidrotérmica. Como fuente de boro en el gel de síntesis se usó

ácido bórico (H_3BO_3 , Merck) disuelto en agua y alcalinado con hidróxido de sodio (NaOH , Merck) hasta $\text{pH} = 13$. Se preparó una solución semilla de acuerdo con la esteoquímica reportada por Qiang y col. y envejeciendo a $22\text{ }^\circ\text{C}$, por 6 h (Qiang *et al.*, 2010). La síntesis de $\text{Na}[\text{B}]\text{Y}/\text{M}-\text{Na}$ se describe como un ejemplo. Primero, se adicionaron la solución con boro y la matriz M-Na sobre el silicato de sodio para obtener una mezcla de composición molar $1.3\text{Na}_2\text{O} : 4.6\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 0.059\text{B}_2\text{O}_3 : 63.2\text{H}_2\text{O}$. Luego, se agregó la solución semilla para ajustar la relación molar a $1.9\text{Na}_2\text{O} : 5.1\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 0.056\text{B}_2\text{O}_3 : 74.1\text{H}_2\text{O}$. Se dejó envejecer a $54\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora. A continuación, se transfirió a un reactor de teflón con cubierta de acero inoxidable para cristalización hidrotérmica a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. El producto sólido se filtró, se lavó con agua abundantemente y se secó a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante la noche. Adicionalmente, las muestras se tamizaron para remover el material más fino, menor a $40\text{ }\mu\text{m}$. Las muestras de NaY se obtuvieron siguiendo el mismo procedimiento sin adición de la solución de boro.

4.1.3. Preparación del catalizador

Las muestras preparadas en el inciso anterior se intercambiaron con una solución acuosa de NH_4NO_3 ($\leq 100\text{ }%$; Merck) al $15\text{ }%$ p/p, a $85\text{ }^\circ\text{C}$, por 1 h, agitando a 50 rpm para obtener la forma NH_4Y y $\text{NH}_4[\text{B}]\text{Y}$. Después del intercambio iónico, las muestras se lavaron y secaron. A continuación, se calcinaron en un reactor de cuarzo a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h bajo flujo de aire ($100\text{ mL}/\text{min}$). Seguidamente, se detuvo el flujo de aire y se mantuvo la temperatura para iniciar el *steaming* por 5 h con flujo de N_2 ($0.3\text{ mL}/\text{min}$) para mantener el catalizador fluidizado. Los catalizadores obtenidos se etiquetaron como HY/M , $\text{H}[\text{B}]\text{Y}/\text{M}$, $\text{HY}/\text{M}-\text{Na}$ y $\text{H}[\text{B}]\text{Y}/\text{M}-\text{Na}$.

Adicionalmente, los catalizadores se intercambiaron una vez con una solución acuosa 0.2 M de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $85\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Estas muestras se denominaron $\text{La},\text{HY}/\text{M}$; $\text{La},\text{H}[\text{B}]\text{Y}/\text{M}$; $\text{La},\text{HY}/\text{M}-\text{Na}$ y $\text{La},\text{H}[\text{B}]\text{Y}/\text{M}-\text{Na}$.

4.1.4. Metodologías de caracterización

Los difractogramas de DRX se colectaron en un difractómetro RIGAKU Smartlab SE Advance, usando radiación $\text{CuK}\alpha$. Las muestras se escanearon entre $2^\circ 2\theta - 70^\circ 2\theta$ a $1.2^\circ/\text{min}$. La cristalinidad de la zeolita Y en las muestras se determinó de acuerdo con la relación entre la altura del pico entre $22^\circ 2\theta - 24^\circ 2\theta$ de muestra/referencia y el porcentaje de zeolita se calculó con el análisis cuantitativo del perfil DRX, usando el software TOPAS.

Para determinar la composición másica, las muestras se prepararon por digestión ácida en un sistema cerrado (microondas) para la cuantificación de aluminio, silicio y sodio, mientras que, el análisis de boro y lantano se llevó a cabo en un sistema abierto (plancha de calentamiento). Las soluciones obtenidas se analizaron por espectroscopia de emisión atómica (ICP-AES) usando un equipo Optima 8300 y estandarización externa.

El análisis morfológico se estudió en un amplio rango de técnicas microscópicas que incluyen microscopia de transmisión electrónica (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes SEM se colectaron en los microscopios electrónicos QUANTA 450 and LEO 1450 VP, equipado con un sistema de dispersión de rayos X OXFORD, operando en modo alto y bajo vacío. Las micrografías TEM se obtuvieron con un microscopio TECNAI F20 SUPER TWIN TMP.

Las propiedades texturales se midieron con la fisisorción de argón a -186°C (87 K) en un sortómetro 3FLEX™ de Micromeritics. Antes del análisis, las muestras se desgasificaron a 300°C en vacío (6 Pa). El análisis de resultados se realizó en el software 3FLEX V.4.03. La distribución de tamaño de poro por la teoría del funcional de la densidad (Non-Local Density Functional Theory, NLDFT) se estudió usando los modelos $\text{Ar}@87\text{-Zeolites}$, Me-Form y $\text{Ar}@87\text{-Zeolites}$, para las muestras en forma sódica y ácida, respectivamente.

Las propiedades ácidas de los catalizadores se determinaron por desorción a temperatura programada de amoníaco ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) en un equipo AutoChem de Micromeritics, equipado con un detector de conductividad térmica.

Aproximadamente 0.3 g de muestra se cargaron en un tubo de cuarzo y se calentó desde temperatura ambiente hasta 600 °C a una rata de 10 °C/min bajo un flujo de He. Posteriormente, el catalizador se saturó con NH₃ a 150 °C por 30 min. el termograma se adquirió entre 150 °C y 600 °C.

4.2. RESULTADOS

4.2.1. Cristalización *in situ* de las zeolitas NaY and Na[B]Y sobre las matrices M y M-Na

Los cristales de zeolita NaY crecieron en condiciones hidrotérmicas sobre las matrices con diferentes propiedades texturales y composición. La matriz M-Na se prepara con una mezcla de caolines calcinados, donde el 35 %p/p fue la fracción K-1000A que corresponde a caolín calcinado a 1000 °C y tratado químicamente con hidróxido de sodio para extraer especies de sílice soluble. Como se mencionó en el capítulo anterior, el tratamiento alcalino incrementa el área superficial externa y la cantidad de mesoporos entre 3 nm – 10 nm en la matriz (Fig. 4.1). Por lo tanto, la matriz M-Na, con 7.4 % moles de silicio removidas, mostró área BET de 24 m²/g y 5.5 más volumen de poro que M (Tabla 4.1). Una medida indirecta del espacio vacío dentro de las microesferas de matriz se relaciona con las densidades esqueléticas. En este sentido, el mayor valor de densidad de la matriz M indica un material más compacto que M-Na.

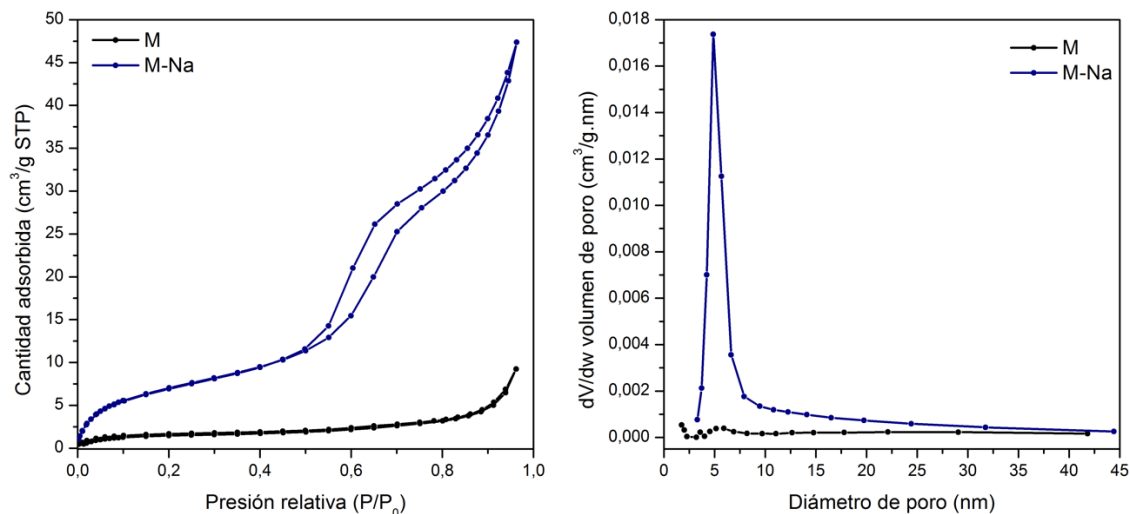


Figura 4.1 Isothermas de adsorción-desorción de argón a $-186\text{ }^{\circ}\text{C}$ (izquierda) y gráfica de distribución de tamaño de poro BJH (derecha) de las matrices M y M-Na.

Tabla 4.1 Propiedades de las matrices

Muestra	M-Na	M
S_{BET} (m^2/g)	24	5
V_{Total} (cm^3/g)	0.06	0.01
δ (g/cm^3)	2.6238	2.6678
Si/Al (relación molar) [†]	0.88	0.95
Na [†] (wt.%)	3.2	0.9
<i>Mineralogía</i> [*]	%	
Cuarzo	34.5	60.9
Moscovita 2M ₁	-	18.7
Moscovita 2M ₂	33.2	20.3
Moscovita 2M ₂ ,Na	32.3	-

[†]ICP-AES ^{*}Las señales de baja intensidad no pueden asignarse

Los perfiles de difracción de rayos X de las matrices exhibieron un alto contenido de material amorfo y reflexiones características de cuarzo y mica (Fig. 4.2). En el caso de M-Na, se identificó una fase adicional que se asignó como moscovita $2M_2Na$, la cual podría relacionarse con el tratamiento alcalino de K-1000A y al contenido de sodio remanente en la matriz después la preparación de las microesferas (Tabla 4.1). Por otro lado, la pérdida del ordenamiento cristalino del caolín ocurre durante la calcinación de las microesferas a $750\text{ }^\circ\text{C}$, debido al proceso de deshidroxilación de la caolinita. La remoción gradual de moléculas de agua induce un cambio de coordinación en los ambientes de aluminio desde octaédrica (Al^{VI}) hacia tetraédrica (Al^{IV}) (White *et al.*, 2010; Sperinck *et al.*, 2011; Yan *et al.*, 2017). Este Al^{IV} se usa como fuente activa de aluminio durante la síntesis *in situ* de la zeolita NaY (Padilla *et al.*, 2020). Además, el contenido de material amorfo en las matrices se relaciona con la mezcla de caolín calcinado a diferentes temperaturas que se unen con silicato de sodio actuando como aglutinante.

El crecimiento de las faujasitas NaY y Na[B]Y sobre las matrices después de la síntesis *in situ* se confirmó por DRX y fisisorción de argón. De acuerdo con los resultados de área superficial de las muestras, aproximadamente el 80 % del área superficial fue microporosa y se atribuyó a la presencia de la zeolita (Tabla 4.2). El análisis cuantitativo de los perfiles DRX revelaron que durante la síntesis de la zeolita Y, también cristalizó la NaP, y el porcentaje de cada fase de zeolitas en las microesferas podría depender de la composición de la matriz (Fig. 4.2). En el caso de las muestras obtenidas con M se alcanzó el contenido más alto de zeolita NaY comparado con M-Na (Tabla 4.2). Sin embargo, NaY/M y Na[B]Y/M mostraron una cristalinidad menor y un ensanchamiento entre $20\text{ }^\circ 2\theta - 35\text{ }^\circ 2\theta$, relacionado con material amorfo.

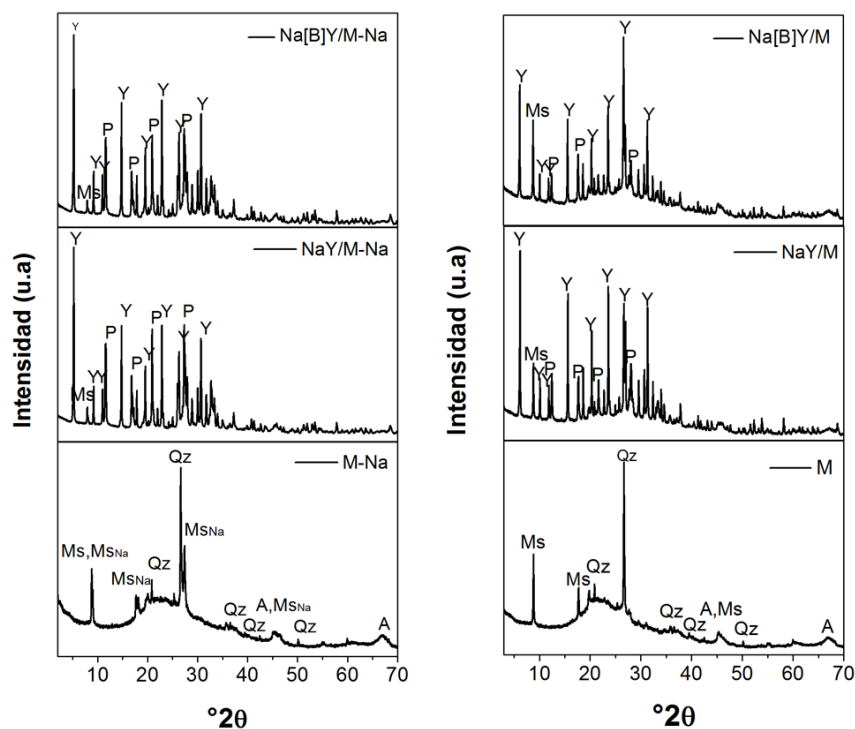


Figura 4.2 Perfiles de DRX de matrices, NaY y Na[B]Y sobre matrices. Qz: Cuarzo, Ms: Moscovita, MSNa: moscovita sódica, A: γ -alúmina o espinela Al-Si, Y: zeolita NaY y P: zeolita NaP.

Tabla 4.2 Propiedades de las muestras despues de la síntesis *in situ*

Muestra	NaY/M-Na	Na[B]Y/M-Na	NaY/M	Na[B]Y/M
S_{BET} (m^2/g)	308	333	232	136
S_{micro} (m^2/g)	243	262	189	110
V_{Total} (cm^3/g)	0.19	0.21	0.14	0.09
Zeolita Y (%) [†]	50	50	69	67
Cristalinidad (%)	98.6	100.0	79.1	50.0
a_0 (Å) [‡]	24.77283	24.76041	24.70707	24.70469
	(0.00058)	(0.00062)	(0.00056)	(0.00056)
$SiO_2/(Al_2O_3+B_2O_3)$ [*]	2.27	2.25	2.15	1.98

[†]Análisis cuantitativo de los perfiles de DRX. [‡]Refinamiento por profile matching, método de Le Bail (Anexo III). ^{*}ICP-AES

En la figura 4.3 se muestran las micrografías SEM de las muestras NaY/M y NaY/M-Na. La apariencia heterogénea al interior de las partículas se debe al modo de agregación de las partículas de caolín durante el proceso de secado por atomización (Cap. 2). Las imágenes de las microesferas de matriz muestran una superficie moderadamente lisa (Fig. 4.3a,e); mientras que después de la síntesis hidrotérmica, las microesferas aparecen cubiertas por cristalitas pseudo-cúbicas. La muestra NaY/M exhibió una superficie compacta con poros escasos, los cuales forman una corteza con un grosor $< 1 \mu\text{m}$ (Fig. 4.3f-h). Por el contrario, la muestra NaY/M-Na presentó una superficie con vacíos entre 120 nm y 3 μm . En ambas muestras, los cristales de zeolita crecieron tanto en la superficie como el interior de la microesfera (Fig. 4.3d).

Teniendo en cuenta que las zeolitas soportadas en las matrices de sílice-alúmina no alcanzan suficiente contraste entre partículas para la adquisición de las imágenes TEM, las muestras se sonicaron para desprender los cristales de la superficie. De este modo, se facilita la determinación indirecta de la distribución de tamaño de cristal de las zeolitas cristalizadas sobre las matrices (Ver Anexo II). Se encontró que para todas las muestras los tamaños fueron $> 300 \text{ nm}$. Las muestras NaY/M y NaY/M-Na mostraron la mayoría de los cristales medidos entre 800 nm – 1000 nm y 600 nm – 800 nm, respectivamente. Además, la muestra Na[B]YM exhibió una distribución de tamaño de cristal Gaussiana, con un máximo en 600 nm – 800 nm. En especial, la muestra Na[B]YM/Na mostró un rango amplio de tamaños de partícula desde 600 nm, donde el 17 % de los cristales medidos fueron $> 1000 \text{ nm}$ (Fig 4.4).

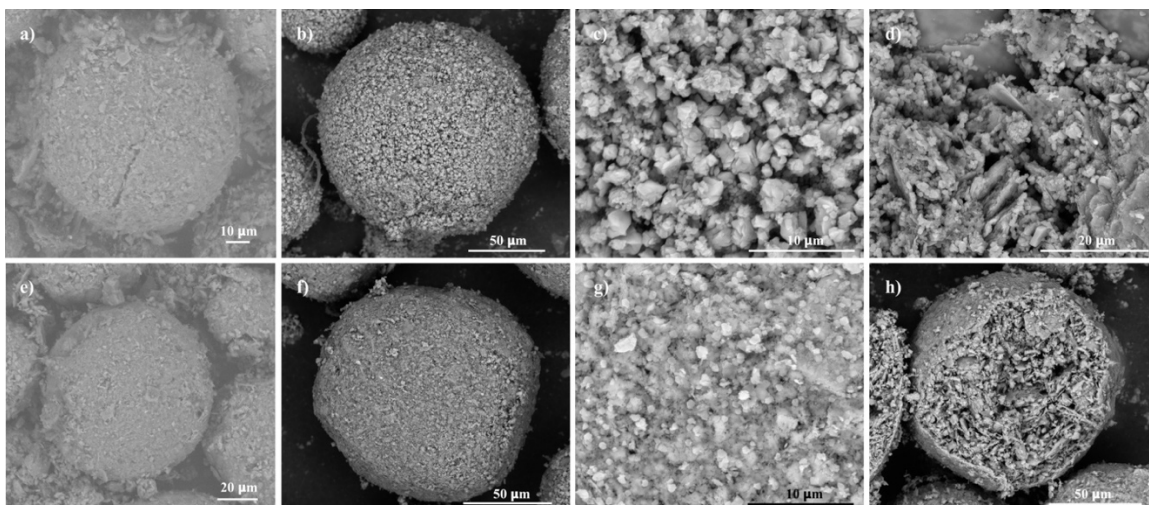


Figura 4.3 Imágenes SEM de a) M-Na; b) microesfera, c) superficie de la microesfera, d) interior de la microesfera de NaY/M-Na; e) M y f) microesfera, g) superficie de la microesfera, h) interior de la microesfera de NaY/M.

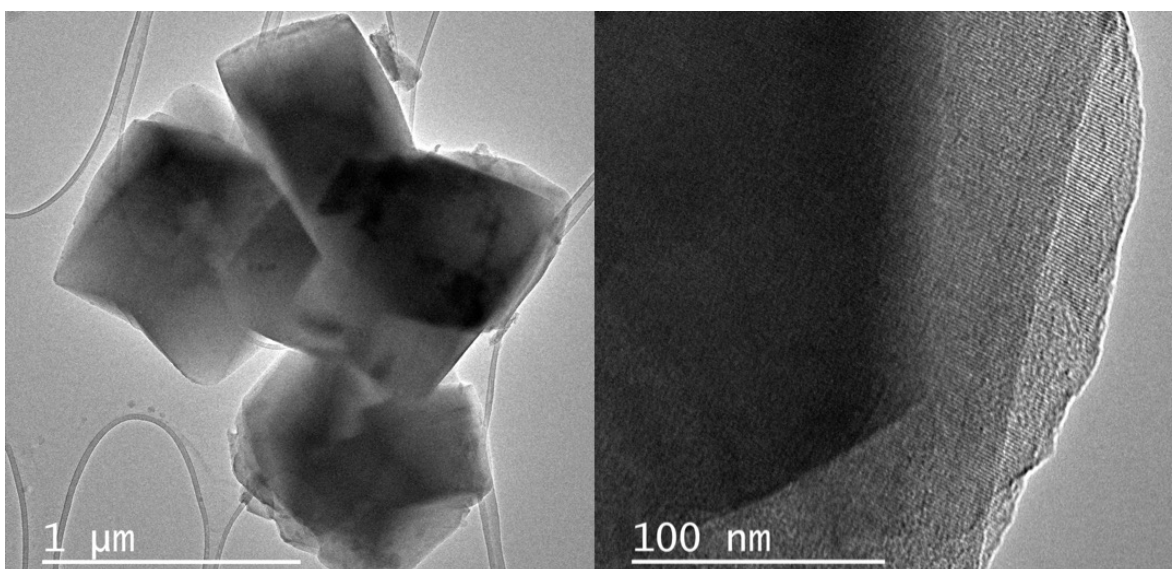


Figura 4.4 Imágenes TEM de la muestra Na[B]Y/M-Na.

4.2.2. Propiedades de las muestras ácidas

Las muestras de NaY y Na[B]Y sintetizadas sobre las matrices se intercambiaron con $\text{NH}_4\text{NO}_{3(ac)}$, seguido del *steaming* a 600 °C para obtener la forma ácida de las zeolitas en el catalizador. Adicionalmente, algunas muestras se intercambiaron con nitrato de lantano para evaluar su efecto en la acidez y actividad (Cap. 5) del catalizador.

El área superficial y la distribución de poros en el catalizador FCC juegan un rol muy importante en su actividad catalítica, ya que las moléculas reactantes deben difundir a través de las cavidades para alcanzar los sitios activos donde tienen lugar las reacciones catalíticas. Como se muestra en la Figura 4.5, los catalizadores preparados por el método *in situ* y tratados con *steaming* exhiben isothermas de adsorción-desorción de argón tipo IV, donde la presencia de mesoporos se atribuyó a la histéresis entre $P/P_0 = 0.4 - 1.0$. Este tipo de isoterma ya se han reportado en estudios de zeolitas sobre partículas de matriz (Patrylak *et al.*, 2001; Zheng *et al.*, 2015, 2017). En contraste, el catalizador FCC de referencia, que es fabricado por el método de incorporado, mostró una isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno sin pasos definidos (Fig. A.20, anexo VIII).

Tabla 4.3 Propiedades texturales de los catalizadores

<i>Muestra</i>	HY/M-Na	H[B]Y/M-Na	HY/M	H[B]Y/M
$S_{BET} (m^2/g)$	235	251	200	125
$S_{micro} (m^2/g)$	162	176	151	90
$S_{meso} (m^2/g)$	73	75	49	35
$V_{Total} (cm^3/g)^\dagger$	0.18	0.18	0.13	0.08

$^\dagger V_{total}$ at $P/P_0 \cong 1$; S_{meso} : $S_{BET} - S_{micro}$

Por otro lado, la gráfica de distribución de tamaño de poro de los catalizadores preparados mostraron principalmente dos grupos de tamaño de poro (Fig. 4.5). El primero corresponde a una distribución de microporos estrecha en el rango de 0.6 nm – 0.8 nm y la otra, menos intensa, con poros de mayor diámetro entre 3 nm – 15

nm. El máximo a 0.74 nm se asocia con los microporos de la zeolita Y, mientras que los mesoporos puede ser producto del tratamiento con vapor de agua o inter-cristales. Los catalizadores sintetizados con M-Na exhibieron mayor volumen de mesoporos con diámetro de 7 nm y 9 nm, comparado con aquellos preparados con la matriz M (Fig 4.5). Después de la calcinación y steaming, también se encontró que el porcentaje de área microporosa disminuye de 6 – 10 % en las muestras ácidas respecto a las muestras sódicas (Tabla 4.3).

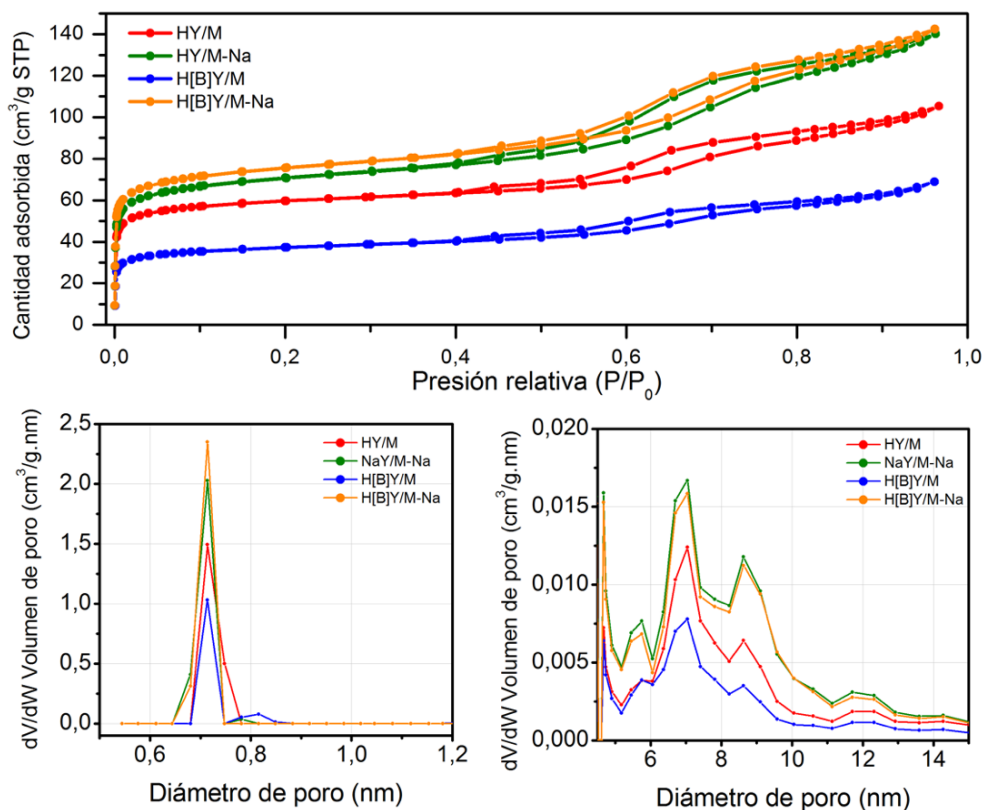


Figura 4.5 Isothermas de adsorción/desorción de argón (arriba) y distribución de tamaño de poro desde el modelo NLDFT aplicado a argón a -186 °C (abajo).

Tabla 4.4 Propiedades de los catalizadores en forma ácida

Muestra	B (mg/Kg) [†]	La (%p/p) [†]	Acidez ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}$)	Wa/Sa
---------	---------------------------	---------------------------	--	-------

HY/M-Na	-	-	317.7	1.7
H[B]Y/M-Na	100	-	376.4	1.2
La, HY/M-Na	-	1.66	440.7	1.0
La, H[B]Y/M-Na	110	2.00	461.9	1.2
<hr/>				
HY/M	-	-	345.0	1.0
H[B]Y/M	172	-	202.6	1.2
La, HY/M	-	1.46	454.8	0.7
La, H[B]Y/M	167	0.96	314.8	1.1
<hr/>				
CAT-REF	N.D	N.D	401.9	0.9

[†]ICP-AES; N.D: No determinado; Wa: acidez débil (150 – 300) °C; Sa: acidez fuerte (300 – 600) °C

A diferencia de los ácidos unimoleculares, las zeolitas tienen una distribución de sitios ácidos con diferentes ambientes locales, composición, dimensiones, y geometría, que determinarán la fuerza ácida de cada sitio. Así mismo, la cantidad y fuerza ácida dependen del diámetro cinético y la basicidad de la molécula sonda que se use en la caracterización del catalizador (Primo & Garcia, 2014; Sandoval-Díaz *et al.*, 2015). El amoníaco es una molécula básica con un diámetro cinético de 0.16 nm, su tamaño le permite difundir a través de las cavidades de la zeolita Y (apertura de poro ~ 0.74 nm) lo que asegura el sondeo de la mayoría de los sitios ácidos. La temperatura de adsorción de NH₃ se ajustó a 150 °C con el propósito de adsorberlo en los sitios ácidos con suficiente fuerza para reaccionar con la molécula sonda a esta condición. Así, los termogramas de desorción de amoníaco se adquirieron desde 150 °C hasta 600 °C para la determinación de acidez en los catalizadores (Fig. 4.6). De acuerdo con los resultados del NH₃-TPD, se encontró un ajuste lineal entre el área superficial microporosa y el valor de acidez total de los catalizadores con $R^2 = 0.9273$. Además, las muestras con iones La³⁺ mostraron un incremento mayor a 85 $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}$ en comparación con las muestras no intercambiadas (Tabla 4.4). La distribución de sitios ácidos se clasificó con la integración de la señal NH₃-TPD entre 150 °C – 300 °C y 300 °C – 600 °C como sitios ácidos débiles (Wa) y sitios ácidos fuertes (Sa), respectivamente. Se encontró

que el intercambio con La^{3+} disminuye la relación W_a/S_a en las muestras con y sin boro adicionado a la mezcla de síntesis. En las muestras con boro esta relación permanece casi inalterada.

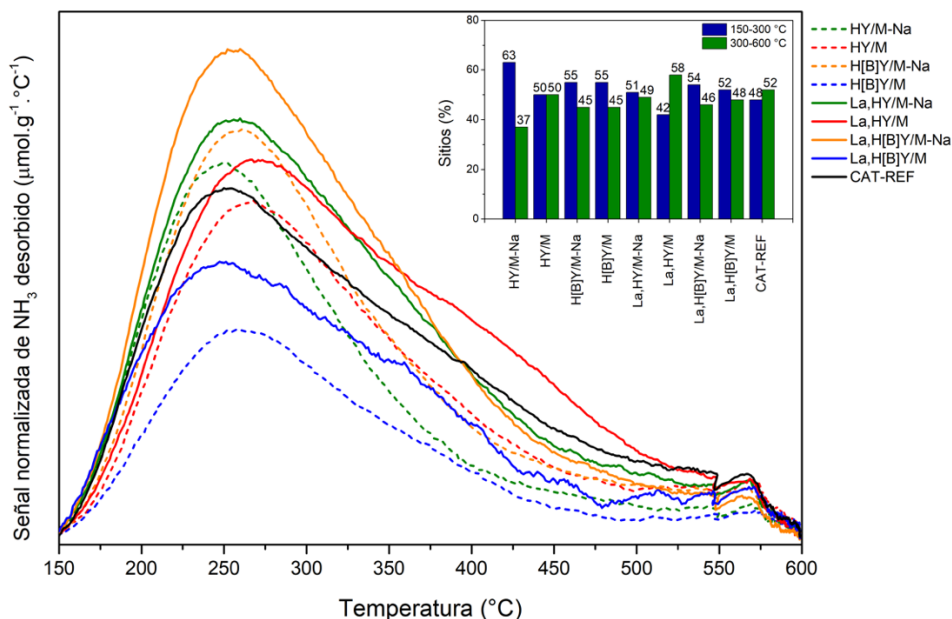


Figura 4.6 Perfiles de NH_3 -TPD de los catalizadores y porcentajes de sitios entre $150\text{ °C} - 300\text{ °C}$ y $300\text{ °C} - 600\text{ °C}$

4.3. DISCUSIÓN

4.3.1. Síntesis *in situ* de zeolitas

En general, el modelo de cristalización de la zeolita propone la formación de una solución súper-saturada con núcleos de silicato y aluminato de tamaño crítico, los cuales se aglomeran para ser parte de una estructura cristalina (Wright, 2008:5). En el caso de la síntesis *in situ* se tiene un gradiente de concentraciones entre la superficie de la microesfera caolín y la solución alcalina (Zheng *et al.*, 2005a), es decir, a medida que la solución alcalina difunde en la matriz alcanza los sitios de SiO_2 y Al_2O_3 activos en la matriz formando un “gel” en la superficie, el cual reacciona para formar cristales de zeolita dispersos. Además, para que ocurra el proceso de zeolitización del caolín se requiere la transformación térmica del caolín de partida (sección 1.4.), por ejemplo, la calcinación completa del caolín a $\geq 1000\text{ °C}$ produce

la espinela Al-Si rica en sílice activa (Cap.3). Por esta razón, las matrices M y M-Na se prepararon con metacaolín y dos fases de caolín calcinado a 1000 °C y 1100 °C.

En el caso de la matriz M-Na, la cantidad de sílice activa se redujo debido al tratamiento alcalino realizado a la fracción de caolín calcinado a 1000 °C, y simultáneamente, el contenido de sodio se incrementó (Tabla 4.1). La lixiviación de sílice proporciona un aumento del área superficial de M-Na (Fig. 4.1), lo que conlleva a la formación de cavidades con mayor diámetro, que a su vez se hace más accesible a la solución alcalina permitiendo una dispersión de cristales de zeolita tanto en la superficie como al interior de la partícula microesférica (Fig. 4.3). Sin embargo, en las muestras obtenidas con M-Na el porcentaje de zeolita NaY fue ~19 % más bajo que en las muestras con M (Tabla 4.2). Considerando que el gradiente de concentración de silicio y aluminio en la superficie de la microesfera para el crecimiento de las partículas no es instantáneo, la diferencia observada entre las matrices durante la síntesis es la velocidad de formación del gel. Así, la muestra M con mayor contenido de SiO₂ activa tendrá la capacidad de formar la fase sólido-líquido en superficie más rápido, lo que incrementa el número de núcleos cristalinos, y por lo tanto, favoreciendo la síntesis de la NaY.

Durante la síntesis hidrotérmica pueden cristalizar otras fases, tales como: las zeolitas A, X, P y SOD, las cuales se cristalizan en medios de reacción con relación SiO₂/Al₂O₃ < 5 y el control dependerá de diferentes parámetros de alcalinidad, tiempo de síntesis y temperatura, envejecimiento y naturaleza de reactivos (Lutz, 2014; Garcia *et al.*, 2018). Según la Ley de Oswald, la zeolita NaY es una estructura metaestable que se puede transformar en una fase más estable termodinámicamente, como la zeolita NaP (Oleksiak & Rimer, 2014; Johnson & Arshad, 2016). En los difractogramas de DRX de las muestras sintetizadas (Fig. 4.2), se identificó la zeolita NaP como fase secundaria, debido a que durante el procedimiento no se usaron agentes directores de estructura ni reactivos puros (Garcia *et al.*, 2018).

En las zeolitas con tamaño de poro grande como las faujasitas, bajo condiciones hidrotérmicas, es poco exitosa la sustitución de boro durante la cristalización. Esto

se debe a que el sistema de poro de la zeolita Y es incapaz de acomodar una cantidad significativa de iones B^{3+} en la red (Ocelli & Robson, 1989:26th; Han *et al.*, 1994). Además, el nivel de sustitución de boro en la estructura faujasita contrae la celda unidad, ya que los enlaces Al-O y B-O tienen una longitud de 0.175 nm y 0.147 nm, respectivamente (Gaffney *et al.*, 1989; Mi *et al.*, 2017). De manera que, el grado de sustitución de boro tendrá una relación con el tamaño de la celda unidad. Las muestras Na[B]Y/M-Na y Na[B]Y/M mostraron una ligera disminución en el valor de longitud de a_0 a pesar del bajo contenido de boro (Tabla 4.2). El boro tetraédrico estructural en las zeolitas cristalizadas sobre matrices no se pudo detectar por ^{11}B -RMN. Sin embargo, en la zeolita Y sintetizada siguiendo la metodología de Mi,S y usando una solución alcalina de $NaBO_{2(ac)}$ como fuente de boro mostró que es posible la sustitución isomorfa de boro en la posición T, debido a la señal en 19 ppm asignada como especies de coordinación tetraédrica (BO_4) en el espectro ^{11}B -RMN (Anexo IV).

Adicionalmente, se ha reportado que la presencia de B_2O_3 en el gel de síntesis inhibe la nucleación o cristalización de la zeolita, como se observó en la muestra Na[B]Y-M (Ocelli & Robson, 1989:26th; Han *et al.*, 1994). En esta muestra se evidenció una pérdida de cristalinidad y área superficial (Tabla 4.2). En la síntesis de zeolitas, la alcalinidad se puede definir como H_2O/Na_2O . Un aumento en la alcalinidad reduce los periodos de inducción y nucleación, mientras que la cristalización se acelera (Johnson & Arshad, 2014). De esta manera, las zeolitas sintetizadas sobre M-Na con y sin boro demostraron ser más cristalinas, lo que se puede asociar con el contenido de sodio en la matriz (Tabla 4.1).

Como se mencionó antes, la química de superficie de la matriz juega un rol muy importante en la formación del gel superficial durante la síntesis de la zeolita. En general, las especies monoméricas de sílice y alúmina producen agregados para formar cristales más grandes, como en el caso de las matrices M y M-Na (Fig. 4.4) (Grand *et al.*, 2016). Sin embargo, al cambiar la matriz precursora compuesta únicamente de metacaolín calcinado a 750 °C (M-750), como fuente altamente reactiva y uniforme, se obtienen zeolitas con una distribución de tamaño < 300 nm

(Fig. A.1, Anexo II) indicando la importancia de la naturaleza de los precursores en la cristalización de la zeolita.

4.3.2. Caracterización de los catalizadores

En las muestras de catalizadores se encontraron diferencias en el volumen de mesoporos que se asocian con el pre-tratamiento alcalino aplicado al caolín calcinado a 1000 °C de la matriz M-Na. La lixiviación de silicio provee mesoporosidad y espacio vacío a la matriz durante la preparación de las microesferas. Estos hallazgos están en línea con los volúmenes de poro (Tabla 4.3), donde los catalizadores HY/M-Na y H[B]Y/M-Na mostraron una fracción mayor de área superficial mesoporosa y volumen de poro total.

Por otro lado, la adición de metales de tierras raras (RE) a los catalizadores FCC mejoran principalmente la estabilidad estructural de la zeolita, debido a la formación de enlaces puente RE-O-RE al interior de las cavidades (Sousa-Aguiar *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2019). Sin embargo, se observó que un contenido moderado de iones RE^{3+} incrementa las propiedades ácidas y la actividad del catalizador (Cap. 5). Aunque cada catión La^{3+} tiene la capacidad de reemplazar $3H^+$, se ha propuesto que el incremento en la acidez se debe a la hidrólisis parcial de iones La^{3+} hidratados formando sitios ácidos de Brønsted más fuertes que los removidos durante el intercambio (Cerqueira *et al.*, 2008; Sousa-Aguiar *et al.*, 2013). Además, el incremento en la acidez también se puede relacionar con el reemplazo de iones Na^+ remanentes, después del intercambio con NH_4NO_3 , por La^{3+} o la polarización ejercida por cationes RE a los sitios ácidos de Brønsted (Cerqueira *et al.*, 2008; Sousa-Aguiar *et al.*, 2013).

En zeolitas aluminosilicato, la fuerza de los sitios ácidos de Brønsted $\equiv Si-O(H)-Al\equiv$ se asocia con la electronegatividad del átomo T en la segunda esfera de coordinación alrededor del grupo OH puente (Corma *et al.*, 1987). De modo que, los sitios ácidos más fuertes serán aquellos con 6 átomos de silicio en la segunda esfera de coordinación y a medida que estos átomos de silicio se reemplazan por aluminio,

la fuerza acida disminuirá. Por esta razón, a pesar del bajo contenido de boro en las muestras H[B]Y y La,H[B]Y sintetizadas sobre las matrices (Tabla 4.4), aquellos átomos de B en las posiciones T de la segunda esfera de coordinación al OH puente podrían incrementar la fuerza del sitio ácido de Brønsted.

De acuerdo con la discusión anterior, se considera que el conjunto de modificaciones realizadas a los catalizadores (composición de la matriz, boro e intercambio iónico con La^{3+}) confieren diversos efectos en la muestra final, las cuales tienen efectos sobre los productos de la reacción catalítica (Cap. 5).

4.4. CONCLUSIONES

En este capítulo se encontró que la mayor mesoporosidad generada por el tratamiento con hidróxido de sodio a la matriz induce una mayor cristalinidad y buena dispersión de la zeolita sintetizada *in situ* sobre las microesferas de matriz. Así mismo, aunque se ha reportado que la adición de boro al gel de síntesis inhibe la nucleación de la zeolita, se encontró que la matriz M-Na evita este efecto, y por lo tanto, permite el crecimiento las zeolitas NaY y Na[B]Y con alta cristalinidad relativa. Además, según el análisis de TPD de amoníaco, la cantidad y fuerza de sitios ácidos mejoró considerablemente con el intercambio de las muestras con La^{3+} después de la desactivación hidrotérmica, mientras que las propiedades texturales no se modificaron.

BIBLIOGRAFIA

- Al-Khattaf, S. (2002) The influence of Y-zeolite unit cell size on the performance of FCC catalysts during gas oil catalytic cracking. *Applied Catalysis A: General*, 231, 293–306.
- Al-Khattaf, S. & De Lasa, H. (2002) The role of diffusion in alkyl-benzenes catalytic cracking. *Applied Catalysis A: General*, 226, 139–153.

- Baerlocher, C., McCusker, L.B. & Olson, D. (2007) Atlas of zeolite framework types. P. in: Structure Commission of the International Zeolite Association. sixth edit. Elsevier, 5170-94 pp.
- Bazyari, A., Khodadadi, A.A., Hosseinpour, N. & Mortazavi, Y. (2009) Effects of steaming-made changes in physicochemical properties of Y-zeolite on cracking of bulky 1,3,5-triisopropylbenzene and coke formation. *Fuel Processing Technology*, 90, 1226–1233.
- Cerqueira, H.S., Caeiro, G., Costa, L. & Ramôa Ribeiro, F. (2008) Deactivation of FCC catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 292, 1–13.
- Chen, W., Han, D., Sun, X. & Li, C. (2013) Studies on the preliminary cracking of heavy oils : Contributions of various factors. *Fuel*, 106, 498–504.
- Clough, M., Pope, J.C., Tan, L., Lin, X., Komvokis, V., Pan, S.S. & Yilmaz, B. (2017) Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth : Technology advancements in fluid catalytic cracking. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 45–58.
- Corma, A. & Wojciechowski, B.W. (1982) The Catalytic Cracking of Cumene. *Catalysis Reviews*, 24, 1–65.
- Corma, A., Fornés, V., Melo, F. V. & Herrero, J. (1987) Comparison of the information given by ammonia t.p.d. and pyridine adsorption-desorption on the acidity of dealuminated HY and LaHY zeolite cracking catalysts. *Zeolites*, 7, 559–563.
- Cuquerella, J.M. (2010) Craqueo térmico y catalítico, con y sin vapor de agua, de alcanos sobre zeolitas. Cinética, desactivación y estabilización del catalizador.
- Falco, M., Morgado, E., Amadeo, N. & Sedran, U. (2006) Accessibility in alumina matrices of FCC catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 315, 29–34.
- Gaffney, T.R., Pierantozzi, R. & Seger, M.R. (1989) Isomorphous Substitution of Boron in Mordenite and Zeolite Y. Pp. 374–392 in: *Zeolite Synthesis (ACS Symposium Series)*.
- Gamero, M.P., M., C.M., M., J.C.M., M., O.G., M., E.M. & S., R.G. (1997) Stability of an FCC Catalyst Matrix for Processing Gas Oil with Resid. Pp. 375–381 in: *Catalysis Deactivation (C.H.B. and G.A. Fuentes, editor)*.
- Garcia, G., Cabrera, S., Hedlund, J. & Mouzon, J. (2018) Selective synthesis of FAU-type zeolites. *Journal of Crystal Growth*, 489, 36–41.
- Grand, J., Awala, H. & Mintova, S. (2016) Mechanism of zeolites crystal growth: new findings and open questions. *CrystEngComm*, 18, 650–664. Royal Society of Chemistry.
- Han, S., Schmitt, K.D., Schramm, S.E., Reischman, P.T., Shihabi, D.S. & Chang, C.D. (1994) Isomorphous Substitution of Boron into Zeolites ZSM-5 and Y with Aqueous NH₄BF₄. *Journal of Physical Chemistry*, 98, 4118–4124.
- Johnson, E.B.G. & Arshad, S.E. (2014) Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science*, 97–98, 215–221.
- Johnson, E.B.G. & Arshad, S.E. Bin. (2016) The Effect Of Crystallization Time And Temperature On Hydrothermal Synthesis Of Zeolite Nax From Bongawan Kaolin. *International Journal of Engineering and Technology*, 13, 33–39.
- Karami, D. & Rohani, S. (2009) A Novel Approach for the Synthesis of Zeolite Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 4837–4843.
- Koller, H., Chen, C.Y. & Zones, S.I. (2015) Selectivities in Post-Synthetic

- Modification of Borosilicate Zeolites. *Topics in Catalysis*, 58, 451–479.
- Kotrel, S., Knözinger, H. & Gates, B.C. (2000) The Haag-Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35–36, 11–20.
- Lutz, W. (2014) Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 1–20.
- Mi, S., Wei, T., Sun, J., Liu, P., Li, X., Zheng, Q., Gong, K., Liu, X., Gao, X., Wang, B., Zhao, H., Liu, H. & Shen, B. (2017) Catalytic function of boron to creating interconnected mesoporosity in microporous Y zeolites and its high performance in hydrocarbon cracking. *Journal of Catalysis*, 347, 116–126.
- Mi, S., Wei, T., Sun, J., Liu, P., Li, X., Zheng, Q., Gong, K., Liu, X., Gao, X., Wang, B., Zhao, H., Liu, H. & Shen, B. (no date) supplementary info. Catalytic function of boron to creating interconnected mesoporosity in microporous Y zeolites and its high performance in hydrocarbon cracking.
- Occelli, M.L. & Robson, H.E. (1989) *Zeolite synthesis (ACS Symposium Series)*. P. in.: American Chemical Society, Washington, DC, 650 pp.
- Oleksiak, M.D. & Rimer, J.D. (2014) Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents: Factors governing crystal selection and polymorphism. *Reviews in Chemical Engineering*, 30, 1–49.
- Padilla, J., Guzman, A., Molina, D. & Poveda-jaramillo, J.C. (2020) Structural transformation of kaolin as an active matrix for the in situ synthesis of zeolite Y. *Clay Minerals*, 55, 293–302.
- Pan, M., Zheng, J., Liu, Y., Ning, W., Tian, H. & Li, R. (2019) Construction and practical application of a novel zeolite catalyst for hierarchically cracking of heavy oil. *Journal of Catalysis*, 369, 72–85.
- Pan, S.S., Lin, L.T.X., Komvokis, V., Spann, A., Clough, M. & Yilmaz, B. (2015) Nanomaterials fueling the world. Pp. 3–18 in: *ACS Symposium Series (J. Louise & L. Bashir, editors)*.
- Patrylak, L., Likhnyovskiy, R., Vypyraylenko, V., Leboda, R. & Skubiszewska-zi, J. (2001) Adsorption Properties of Zeolite-containing Microspheres and FCC Catalysts Based on Ukrainian Kaolin †. *Adsorption Science & Technology*, 19, 525–540.
- Pine, L.A., Maher, P.J. & Wachter, W.A. (1984) Prediction of cracking catalyst behavior by a zeolite unit cell size model. *Journal of Catalysis*, 85, 466–476.
- Primo, A. & Garcia, H. (2014) Zeolites as catalysts in oil refining. *Chemical Society Reviews*, 43, 7548–7561.
- Qi, J., Zhao, T., Xu, X., Li, F. & Sun, G. (2011) High activity in catalytic cracking of large molecules over a novel micro-micro/mesoporous silicoaluminophosphate. *Journal of Porous Materials*, 18, 69–81.
- Qi, J., Jin, Q., Zhao, K. & Zhao, T. (2015) Catalytic cracking of 1, 3, 5-triisopropylbenzene over silicoaluminophosphate with hierarchical pore structure. *Journal of Porous Materials*, 22, 1021–1032.
- Qiang, L., Ying, Z., Zhijun, C., Wei, G. & Lishan, C. (2010) Influence of synthesis parameters on the crystallinity and Si/Al ratio of NaY zeolite synthesized from kaolin. *Petroleum Science*, 403–409.
- Sanchez, A., Ramirez, S., Silva, W. & Espinal, J.F. (2019) Prediction of 1,3,5-triisopropylbenzene cracking pattern through thermodynamic evaluation of

- products and protonation intermediates. *Molecular Catalysis*, 466, 13–18.
- Sandoval-Díaz, L.E., González-Amaya, J.A. & Trujillo, C.A. (2015) General aspects of zeolite acidity characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 215, 229–243.
- Schwieger, W., Machoke, A.G., Weissenberger, T., Inayat, A., Selvam, T., Klumpp, M. & Inayat, A. (2016) Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. *Chemical Society Reviews*, 45, 3353–3376.
- Sedran, U.A. (1994) Laboratory testing of fcc catalysts and hydrogen transfer properties evaluation. *Catalysis Reviews*, 36, 405–431.
- Silaghi, M.C., Chizallet, C. & Raybaud, P. (2014) Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 191, 82–96.
- Silaghi, M.C., Chizallet, C., Sauer, J. & Raybaud, P. (2016) Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement. *Journal of Catalysis*, 339, 242–255.
- 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, 115–122.
- Sperinck, S., Raiteri, P., Marks, N. & Wright, K. (2011) Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin—a molecular dynamics study. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2118–2125.
- Thakur, R., Barman, S. & Kumar Gupta, R. (2016) Synthesis of cumene by transalkylation over modified beta zeolite: A kinetic study. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 33, 957–967.
- Tsai, T.C., Liu, S. Bin & Wang, I. (1999) Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 181, 355–398.
- Vermeiren, W. & Gilson, J.-P. (2009) Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Topics in Catalysis*, 52, 1131–1161.
- Vogt, E.T.C. & Weckhuysen, B.M. (2015) Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44, 7342–7370.
- Wei, Y., Parmentier, T.E., Jong, K.P. De & Zec, J. (2015) Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*, 44, 7234–7261.
- White, C.E., Provis, J.L., Proffen, T., Riley, D.P. & van Deventer, J.S.J. (2010) Density functional modeling of the local structure of kaolinite subjected to thermal dehydroxylation. *The journal of physical chemistry. A*, 114, 4988–4996.
- Wright, P.A. (2008) *Microporous Framework Solids*. in: RSC Materials Monographs. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Yan, K., Guo, Y., Fang, L., Cui, L., Cheng, F. & Li, T. (2017) Decomposition and phase transformation mechanism of kaolinite calcined with sodium carbonate. *Applied Clay Science*, 147, 90–96.
- Zhang, L., Qin, Y., Zhang, X., Gao, X. & Song, L. (2019) Further Findings on the Stabilization Mechanism among Modified Y Zeolite with Different Rare Earth Ions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58, 14016–14025.

- Zheng, S.-Q., He, L.-J., Ren, S., Yu, H.-X. & Zhu, W. (2015) A Novel FCC Catalyst Based on a Porous Composite Material Synthesized via an In Situ Technique. *Kemija u industriji*, 64, 603–610.
- Zheng, S., Sun, S., Zhang, Z., Gao, X. & Xu, X. (2005) Effect of Properties of Calcined Microspheres of Kaolin on the Formation of NaY Zeolite. *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 4, 12–17.
- Zheng, S., He, L., Yao, H., Ren, S. & Zhang, J. (2017) A FCC catalyst prepared by in situ technique based on application of filter residue and kaolin. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 19, 19–25.

CAPÍTULO 5 :TEST DE ACTIVIDAD CATALÍTICA – CRAQUEO DE 1,3,5- TRIIISOPROPILBENCENO

En este capítulo se discuten los resultados de la evaluación de los catalizadores FCC preparados por el método *in situ*. El test de actividad se llevó a cabo en una unidad de microactividad de lecho fijo a 300 °C y atmósfera inerte, usando como molécula modelo el 1,3,5-triisopropilbenceno (TIPB). Como se mostró en el capítulo anterior, los análisis de TPD de amoníaco mostraron un aumento en la cantidad y fuerza de la acidez en los catalizadores obtenidos a partir de zeolitas cristalizadas sobre las matrices pretratadas e intercambiadas con iones de lantano. De manera que, a mayor concentración de sitios ácidos fuertes y mayor proporción de área mesoporosa generada en las matrices tratadas con solución alcalina, se obtuvo un catalizador más activo como se muestra en los experimentos de craqueo de triisopropilbenceno. Se encontró que la conversión de TIPB fue mayor al 85 % para todas las muestras y la distribución de productos se relaciona con cambios en la formulación del catalizador.

Palabras clave: Craqueo catalítico, catalizador FCC, 1,3,5-triisopropilbenceno

INTRODUCCIÓN

Existe un gran número de moléculas modelo para el estudio de la actividad catalítica en catalizadores de craqueo, tales como: n-pentano; 2,3-dimetilbutano; n-hexano; n-heptano; isooctano; cumeno; entre otras. Sin embargo, debido al uso de cargas cada vez más pesadas en el proceso craqueo catalítico fluidizado (FCC), se ha enfatizado en la importancia del estudio de moléculas voluminosas con un diámetro cinético mayor a 0.8 nm que permitan, no sólo evaluar el efecto de la acidez (fuerza y densidad de sitios ácidos), sino también, identificar el efecto de la estructura porosa en las propiedades de difusión (S-Aguiar *et al.*, 1995). La difusión de

hidrocarburos durante la reacción catalítica se ve afectada por el tamaño de los poros del catalizador y su conectividad, así como de la reactividad de las especies químicas con los sitios activos (Al-Khattaf & De Lasa, 2001). Por esta razón, el 1,3,5-triisopropilbenceno (TIPB) es un compuesto modelo usado para la evaluación de zeolita Y en FCC, ya que tiene un diámetro cinético de 0.95 nm que no le permite difundir a través de los microporos de la zeolita Y (~ 0.74 nm, en su forma más cristalina) (Qi *et al.*, 2015; Sanchez *et al.*, 2019).

En el proceso FCC se combinan reacciones de craqueo térmico y catalítico, dónde este último es catálisis ácida (Vogt & Weckhuysen, 2015). El craqueo de hidrocarburos es una reacción en cadena que involucra tres etapas principalmente: iniciación, propagación y terminación (Corma & Orchille, 2000). En el craqueo térmico la etapa de iniciación involucra la ruptura homolítica de un enlace C-C o C-H, que da lugar a la formación de radicales libres en pareja, donde la probabilidad de producir la escisión dependerá de la energía del enlace y la temperatura de reacción. Por el contrario, el craqueo catalítico transcurre a través de la formación de un carbocatión (ion carbenio o ion carbonio), el cual puede obtenerse de la siguiente manera (Vogt & Weckhuysen, 2015):

1. Los sitios ácidos de Brønsted pueden donar un protón a un alqueno. Éste alqueno debe ser formado por craqueo térmico de antemano. Las etapas iniciales del proceso FCC involucran mayoritariamente craqueo térmico (radicales) en la superficie externa.
2. Los sitios ácidos de Lewis pueden abstraer un hidruro desde un alcano. Esto también puede ocurrir con un sitio ácido de Brønsted fuerte (formando H₂) (Speight, 2011).
3. Alternativamente, un sitio ácido de Brønsted puede donar un protón a un alcano para formar un ion carbonio penta-coordinado. Cuando el ion carbonio se craquea protolíticamente (mono-molecular), se obtiene un alcano y permanece un ion carbenio.

Después del ataque del sitio activo a la molécula reactante para formar el complejo activado (carbocatión), la cadena de propagación ocurre mediante la transferencia

de un ion hidruro desde otra molécula reactante al hacia el carbocatión adsorbido (Corma & Orchille, 2000). La abstracción del hidruro desde una molécula de alcano más grande permite que el ion carbenio (más pequeño) se desorba del sitio ácido como alcano; así, un nuevo ion carbenio, más grande, en el sitio ácido de la zeolita permite propagar la reacción (Vogt & Weckhuysen, 2015). Finalmente, la etapa de terminación consiste en la desorción del carbocatión adsorbido formando una olefina y restaurando el sitio activo original.

Craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno

En general, el craqueo catalítico de TIPB se describe como tres reacciones en serie (Qi *et al.*, 2015):

1. Desalquilación de TIPB para formar 1,3-diisopropilbenceno (1,3-DIPB) y propileno.
2. Desalquilación de DIPB para obtener isopropilbenceno (IPB) y propileno.
3. Desalquilación de IPB para formar benceno y propileno.

Dependiendo de las condiciones de la reacción de craqueo, es posible obtener los mismos productos con diferentes resultados de conversión y selectividad. Así como, productos relacionados con reacciones secundarias de desproporción, isomerización, condensación y transferencia de hidrógeno.

Sánchez y col. realizaron cálculos computacionales y sugirieron que dada la simetría de la molécula, el TIPB tiene 4 sitios posibles de protonación (Fig. 5.1) (Sanchez *et al.*, 2019). De acuerdo con la figura 5.1, la protonación en los carbonos del anillo de benceno dan lugar a la formación de iones carbenio, mientras que la protonación en los carbonos del grupo sustituyente a iones carbonio, así:

- a) *Protonación en el átomo de carbono (C1, C3, C5) del anillo de benceno enlazado al sustituyente isopropilo.* Esta protonación produce un ion carbenio secundario en C2 (o equivalente) que induce un cambio de hibridación de sp^2

a sp^3 , el cambio de geometría podría generar repulsión entre el sustituyente voluminoso isopropilo y la nube π del benceno.

- b) *Protonación en el átomo de carbono del benceno (C2, C4, C6)*. Da lugar a la formación de un ion carbenio terciario en el átomo de carbono C1 (o equivalente). La alta estabilidad de éste carbocatión hace posible otras reacciones como la abstracción de hidruros.
- c) *Protonación en el átomo de carbono del grupo metilo (C8 o equivalente)*. Se obtiene un ion carbonio no clásico. El CH_4 se ha informado como producto de craqueo de TIPB en cantidades bajas, lo cual indica que la protonación de átomos de carbono primario no ocurren.
- d) *Protonación en el átomo de carbono isopropilo (C7, C9, C11)*. Se obtiene un ion carbonio penta-coordinado, su estructura es altamente inestable debido a la incapacidad para distribuir la carga entre los átomos vecinos; cuando el protón es adicionado, la carga positiva permanece en los átomos de hidrógeno produciendo una deslocalización de carga. Además, dado el impedimento estérico, el átomo de carbono no interactúa con el protón ácido, lo que explica la ausencia de tolueno en los productos de reacción.

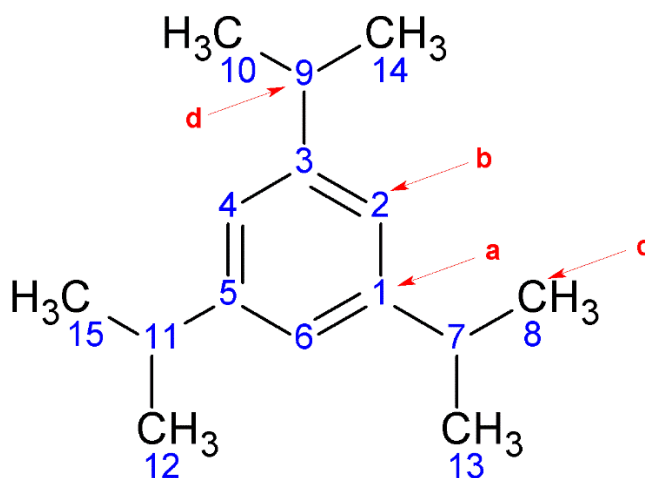


Figura 5.1 Molécula de 1,3,5-triisopropilbenceno y posibles sitios de protonación: a) átomo de carbono (C1, C3, C5) del anillo de benceno enlazado al sustituyente isopropilo; b) átomo de carbono del benceno (C2, C4, C6); c) átomo de carbono del grupo metilo (C8) y d) átomo de carbono isopropilo (C9).

De acuerdo con lo anterior, el mecanismo a través del cual ocurre la desalquilación de los sustituyentes isopropilo correspondería a la protonación de C1 (Fig. 5.2). El mecanismo inicia con la adsorción del TIPB reactante sobre el sitio ácido del catalizador, formando el ion carbenio [TIPB]⁺. A continuación, el ion carbenio [TIPB]⁺ es desalquilado conduciendo a la formación del ion isopropil carbenio y el 1,3-DIPB; a su vez, el ion isopropil carbenio se deshidrogena para obtener el propileno. Del mismo modo, el 1,3-DIPB se adsorbe en la superficie ácida del catalizador y forma el ion carbenio [1,3-DIPB]⁺, el cual se desalquila para producir IPB y propileno. Finalmente, el contacto del IPB con el centro activo conlleva a la formación del ion carbenio [IPB]⁺, que tras la desalquilación promueve la obtención de benceno y propileno (Qi *et al.*, 2011).

Como se mencionó anteriormente, durante la evaluación de actividad catalítica usando TIPB como molécula modelo es posible obtener productos de reacciones secundarias, además de los productos descritos anteriormente (1,3-DIPB, IPB y propileno). Particularmente, el 1,4-diisopropilbenceno (1,4-DIPB) es un producto mayoritario de la reacción catalítica con TIPB, el cual que se relaciona con reacciones de isomerización y desproporción (ver Anexo VI).

En este capítulo se presentan los resultados de la evaluación de actividad de los catalizadores estudiados en el capítulo 4 en el craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno a 300 °C.

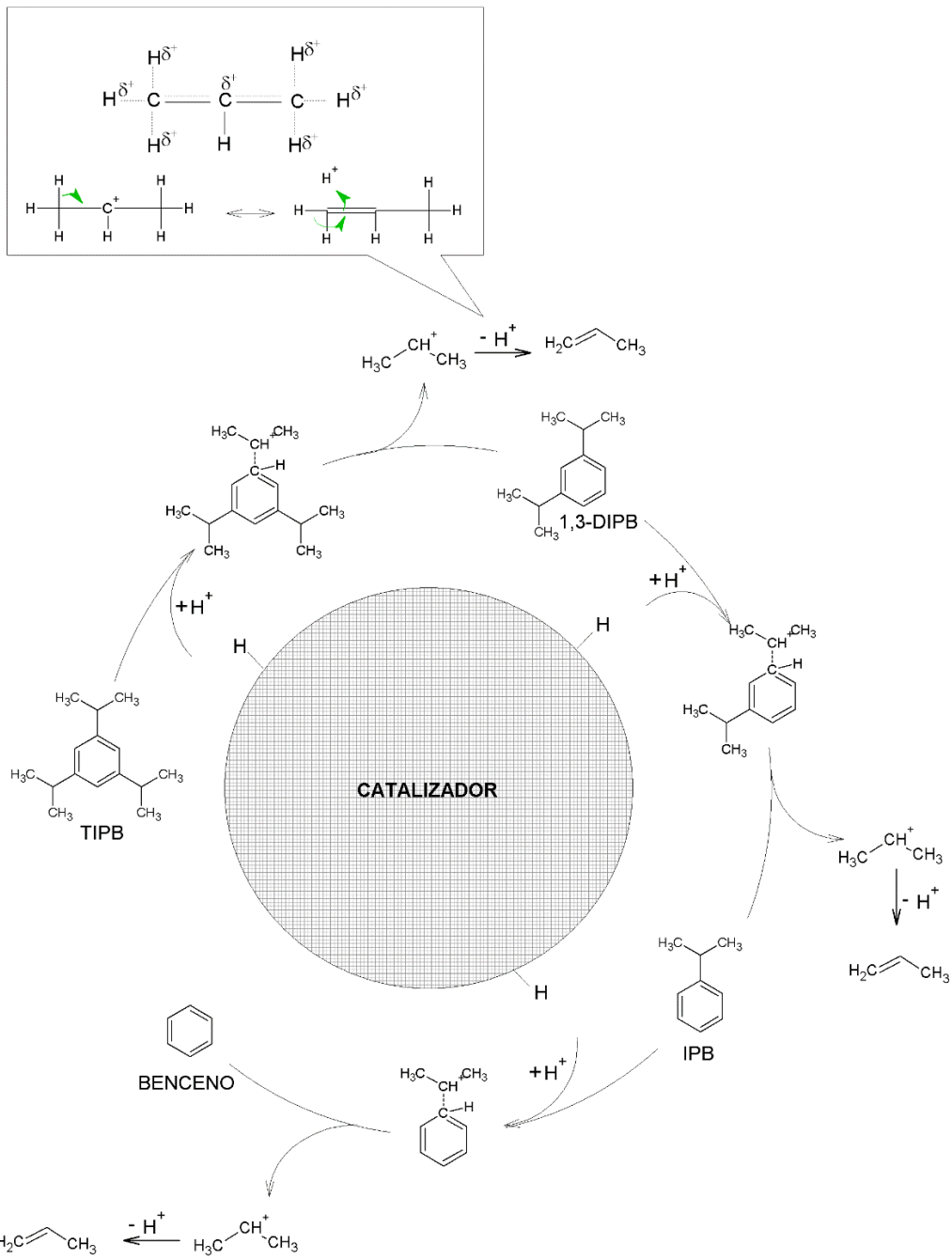


Figura 5.2 Desalquilación de TIPB mediante la reacción de craqueo catalítico.

5.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL

5.1.1. Test de actividad en craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno

Los catalizadores HY, H[B]Y, La,HY y La,H[B]Y sintetizados sobre las matrices M y M-Na estudiados en el capítulo anterior se evaluaron en el craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno (TIPB) a 300 °C bajo presión atmosférica en una unidad de microactividad con un reactor de lecho fijo. Antes de iniciar la prueba, se cargaron 2.5 g de catalizador en el reactor y se calentó a 300 °C en flujo de N₂ (30 mL/min) por 1h. A continuación se inyectaron 0.5 g de TIPB (95 % de pureza, Aldrich) seguido de 15 min de flujo de N₂ como gas de arrastre para recuperar los productos de reacción. Los cálculos de rendimiento de reacción se detallan en el anexo VII.

5.1.2. Caracterización de productos de reacción

El producto líquido condensado se analizó en un cromatógrafo Agilent 6890 según la norma ASTM D6729 para la cuantificación de parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos y olefinas (PIANO); y el análisis de destilación simulada se realizó en un cromatógrafo Agilent 7890B según la norma ASTM 7213.

Los gases de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 de acuerdo con la norma UOP 359 y el coque depositado en el catalizador después de la reacción se midió por combustión en un analizador de carbón LECO C230, equipado con un detector IR para cuantificar el CO₂ generado.

5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El TIPB es un hidrocarburo simétrico con radio cinético de 0.95 nm ampliamente usado como molécula modelo para la evaluación de la actividad catalítica en catalizadores de craqueo (Qi *et al.*, 2015). Debido a su tamaño molecular, el TIPB

ASTM D6729 – Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Meter Capillary High Resolution Gas Chromatography

ASTM 7213 – Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in the Boiling Range from 100 °C to 615 °C by Gas Chromatography

UOP 359 – Gas Refinery Analysis by GC

es conveniente para estimar la contribución del área superficial externa de la zeolita en el craqueo de moléculas voluminosas. De acuerdo con los resultados del MAT, se encontró que los catalizadores sintetizados tienen un porcentaje de conversión de TIPB > 85 % (Fig. 5.3). La distribución de los productos de reacción después de la reacción catalítica se reportan en la tabla (5.1). Usualmente, en las reacciones de craqueo catalítico el contenido de coque y gas aumentan a medida que hay mayor densidad de sitios ácidos en el catalizador (Fig. 5.4, Fig. A-19), ya que la reacción de formación de coque inicia en estos sitios (Al-Khattaf, 2002). Consecuentemente, las muestras intercambiadas con La³⁺ exhibieron mayor rendimiento de coque y gas.

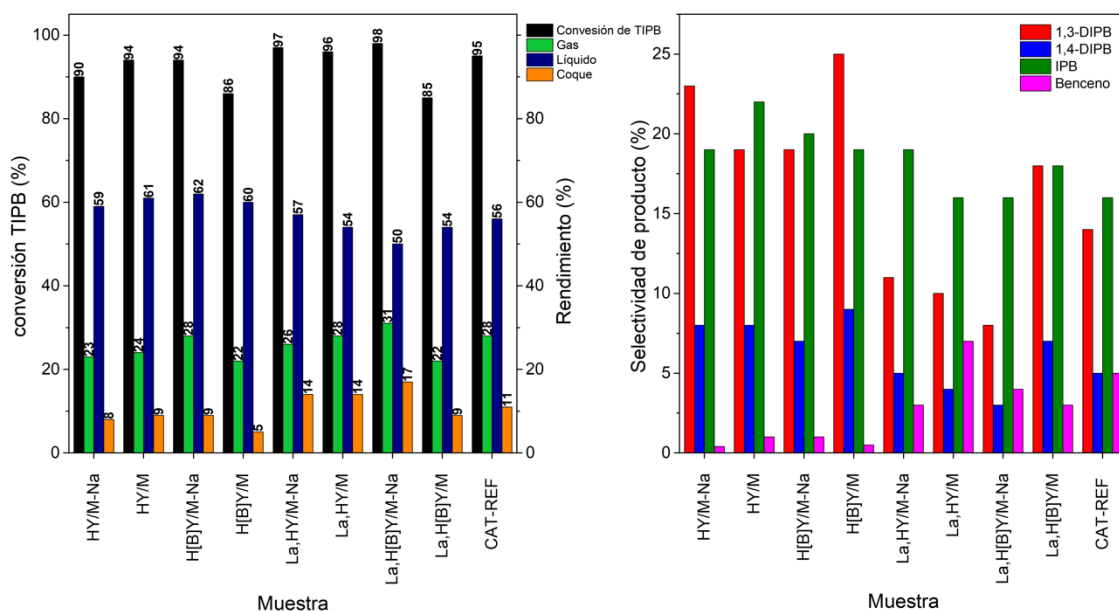


Figura 5.3 Resultados del craqueo catalítico de TIPB. La conversión de TIPB y rendimientos de reacción (izquierda) y la selectividad de los productos líquidos (derecha).

La actividad, selectividad y accesibilidad son propiedades importantes para el catalizador FCC, ya que su desempeño en la conversión de materias primas a moléculas deseadas depende de ellas. El craqueo catalítico de hidrocarburos se da en los sitios ácidos del catalizador mediante una reacción en cadena, la cual involucra la formación de un ion carbenio o carbonio por la donación de un protón

desde un sitio ácido de Brønsted o abstracción de un hidruro desde un sitio ácido de Lewis (Kotrel *et al.*, 2000; Primo & Garcia, 2014; Vogt & Weckhuysen, 2015).

El componente más abundante del producto gaseoso obtenido del craqueo de TIPB fue propileno ($C_3^=$), este se forma por tres eventos secuenciales que inician con la adsorción del TIPB en un sitio ácido de Brønsted formando un ion carbenio planar ($[TIPB]^+$) en la superficie del catalizador, luego se continúa con una reacción bimolecular que conlleva a la abstracción de un hidruro y la ruptura del enlace C-C entre el anillo de benceno y el sustituyente isopropilo a través de la escisión β (Qi *et al.*, 2011; Sanchez *et al.*, 2019). Sin embargo, durante la reacción se produjeron otros gases secundarios como propano (C_3), isobutano (iC_4) e isopentano (iC_5) (Tabla 5.2). Las reacciones de transferencia de hidrógeno se miden con la relación parafinas/olefinas, ya que el hidrógeno satura la olefina para producir parafinas (Sedran, 1994; Al-Khattaf, 2002). En este trabajo se calculó la relación $C_3/C_3^=$ (Tabla 5.1) como un indicador de la capacidad del catalizador para promover reacciones de transferencia de hidrógeno. Como se muestra en la tabla 5.1, la presencia de iones La^{3+} en el catalizador favorece las reacciones de transferencia de hidrógeno. Las muestras $La,H[B]Y/M-Na$ y $La,HY/M$ mostraron relaciones $C_3/C_3^=$ prácticamente igual 1 revelando que una de cada dos moléculas de propileno formadas durante el craqueo catalítico de TIPB se satura para obtener propano. Así mismo, en catalizadores intercambiados con lantano se produjeron mayores rendimientos de isoparafinas, tales como: iC_4 e iC_5 , que se originan a partir de reacciones secundarias de polimerización y alquilación (Cuquerella, 2010), evidenciando el efecto que tiene un aumento en la acidez total del catalizador tratado con lantano.

En el caso del producto líquido se encontró que más del 50 % de los productos de reacción se recuperaron en esta fracción. Se identificaron los tres productos principales de reacción correspondientes a la pérdida del sustituyente isopropilo: 1,3-DIPB, IPB y Benceno, y se analizaron otros compuestos aromáticos con bajos rendimientos tales como: etilbenceno (C_8H_{10}) y 1,2-dimetil-3-etilbenceno ($C_{10}H_{14}$). De acuerdo con el esquema de reacciones de desalquilación sucesiva del TIPB para la producción de propileno (Fig. 5.2), el 1,3-DIPB se forma después de la

ruptura de un enlace σ (Al-Khattaf & De Lasa, 2002; Falco *et al.*, 2006; Sanchez *et al.*, 2019); sin embargo, en el análisis PIANO también se identificó el isómero 1,4-DIPB como producto de una reacción de isomerización (anexo VI). Según la tabla 5.1, los rendimientos de 1,3-DIPB son aproximadamente tres veces más altos que 1,4-DIPB, indicando que aproximadamente el 25 % de 1,3-DIPB se isomeriza. Se ha reportado que este isómero lineal tiene una mejor velocidad de difusión a través de las cavidades del catalizador, lo que aumenta la probabilidad de craqueo para formar IPB (Bazyari *et al.*, 2009).

La muestra H[B]Y/M mostró la menor conversión de TIPB, lo cual podría relacionarse a la menor área superficial externa (Tabla 4.2); sin embargo, este catalizador reveló mejor selectividad hacia 1,3-DIPB (Fig. 5.3). Considerando que el diámetro cinético del 1,3-DIPB es 0.84 nm (Al-Khattaf & De Lasa, 2002) y que esta muestra generó microporos > 0.8 nm (Fig. 4.5); probablemente debido a los defectos estructurales de la zeolita asociados con su baja cristalinidad y la presencia de boro (Tabla 4.2); se esperan tiempos de contacto más cortos de los productos en el catalizador, lo que lleva a una disminución en el sobre-craqueo de la molécula 1,3-DIPB. En contraste, se encontró que la selectividad de benceno aumenta después del intercambio de lantano del catalizador, probablemente relacionado con el mayor número de sitios ácidos por unidad de superficie en estos catalizadores. Además, las muestras La,HY/M y CAT-REF mostraron la mayor selectividad de benceno ($> 5\%$) comparado con las muestras sin lantano, lo que se asocia con la presencia de sitios ácidos más fuertes (Fig 5.4).

A pesar que las reacciones de desalquilación son dominantes en el proceso de craqueo catalítico, hay algunas reacciones secundarias relacionadas que afectan la distribución de productos como la isomerización, desproporción, condensación y transferencia de hidrógeno (Corma & Wojciechowski, 1982; Tsai *et al.*, 1999; Thakur *et al.*, 2016). En ese sentido, la tendencia a la formación de coque se relaciona con la densidad de sitios ácidos (Fig. 5.4). La presencia de átomos de aluminio emparejados, típicamente 3-NNN y 4-NNN (NNN: Next-Nearest-Neighbor), se relacionan a sitios ácidos débiles que adsorben fuertemente los iones carbenio,

extendiendo su tiempo de residencia en la superficie del catalizador, lo que da lugar a la formación de coque a través de reacciones de oligomerización, eliminación y desproporción (Pine *et al.*, 1984; Al-Khattaf, 2002). Así, una mayor densidad de sitios ácidos en el catalizador mostrará un aumento el rendimiento de coque durante la reacción. Como se observa en las tablas 4.4 y 5.1, los catalizadores intercambiados con lantano mostraron mayor acidez total, por lo tanto, también conducirán a un catalizador más activo con el concomitante aumento de rendimiento coque.

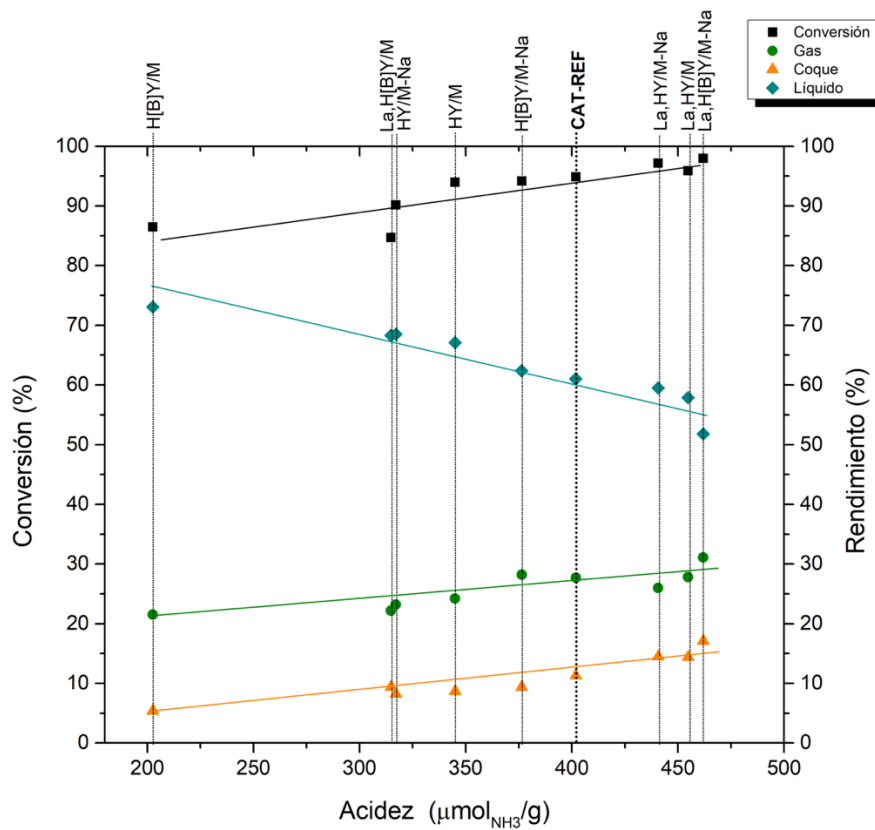


Figura 5.4 Relación entre la acidez de los catalizadores FCC y la conversión de TIPB y rendimientos de reacción

Con base en la discusión anterior, se puede considerar que las modificaciones realizadas al catalizador final (Cap. 4), tales como: la composición de la matriz, adición de boro e intercambio con iones de lantano, confieren propiedades que modifican la distribución de los productos de reacción. A pesar que el diámetro

cinético de la molécula reactante TIPB es mas grande que ala mayoría de los poros de la zeolita, el sistema de mesoporos del catalizador y la buena dispersión de la zeolita en la superficie de la matriz microesférica facilitaron la difusión de reactantes y productos durante la reacción catalítica.

5.3. CONCLUSIONES

Según los resultados discutidos, se considera que las modificaciones realizadas en los catalizadores (Cap. 4), que abarcan la composición de la matriz, adición de boro e intercambio iónico con La^{3+} , confieren propiedades que afectan la distribución de los productos de reacción. La proporción de mesoporos entre 4 nm – 10 nm generados en las matrices favorece la difusión de productos de reacción y por lo tato disminuye el sobre-craqueo de productos principales.

El aumento en la cantidad y fuerza de sitios ácidos de los catalizadores intercambiados con iones de lantano condujo a un mejor desempeño catalítico, y por lo tanto, se evidenció mayor conversión de TIPB durante el test catalítico. Así mismo, se obtuvo un aumento en la selectividad de las reacciones de craqueo hacia isopropilbenceno y benceno como consecuencia de la presencia y mayor concentración de sitios ácidos fuertes en los catalizadores tratados con hidróxido de sodio. Adicionalmente, la presencia de lantano promueve reacciones de transferencia de hidrógeno medidas por un aumento en el rendimiento de propano.

Tabla 5.1 Distribución de rendimiento de productos en el craqueo catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno

Muestra	HY/M-Na	H[B]Y/ M-Na	La,HY/ M-Na	La,H[B]Y /M-Na	HY/M	H[B]Y/M	La,HY/ M	La,H[B]Y /M	CAT-REF
Conversión de TIPB (%)	90.2	94.2	97.2	98.0	94.0	86.5	95.9	84.7	94.9
<i>Rendimiento Gases (%)</i>	23.2	28.2	26.0	31.1	24.2	21.5	27.8	22.2	27.7
Propano	2.4	2.9	6.5	8.9	2.8	1.8	8.7	5.3	7.1
Propileno	14.7	17.7	8.9	9.0	14.4	14.7	8.0	9.3	9.6
I-Butano	4.2	5.0	7.6	9.5	4.8	3.2	7.9	5.2	7.7
I-Pentano	0.7	0.9	1.3	1.6	0.8	0.5	1.5	0.9	1.4
Otros	1.2	1.7	1.6	2.0	1.3	1.3	1.7	1.4	1.9
C ₃ /C ₃ ⁻	0.2	0.2	0.7	1.0	0.2	0.1	1.1	0.6	0.7
<i>Rend. líquido (%)*</i>	59.3	56.8	56.9	50.0	61.4	60.3	53.9	54.0	56.0
1,3-DIPB	21.0	17.9	10.2	7.5	17.8	21.7	9.3	14.9	13.7
1,4-DIPB	7.3	7.0	4.4	3.3	7.3	7.8	3.9	5.5	5.1
IPB	17.5	18.8	18.7	15.7	20.2	16.7	15.1	15.3	14.8
Benceno	0.4	0.6	3.2	4.2	0.7	0.4	6.2	2.6	4.6
Tolueno	0.1	0.1	0.6	0.8	0.1	0.1	1.5	0.6	1.5
Etilbenceno	0.9	0.9	2.9	2.9	1.2	0.8	2.9	1.7	1.9
n-Propilbenceno	0.2	0.2	0.9	1.0	0.3	0.2	0.9	0.5	0.4
1,2-Dimetil-3- etilbenceno	1.8	1.9	2.3	2.0	2.3	1.8	1.5	1.4	1.7
1-Etil-4-i- propilbenceno	0.9	0.9	1.1	0.9	1.1	0.9	0.7	0.7	0.8
Otros	9.2	8.6	12.5	11.5	10.4	10.0	11.8	10.6	11.4
1,3-DIPB/1,4-DIPB	2.9	2.6	2.3	2.3	2.4	2.8	2.4	2.7	2.7
1,4-DIPB/1,3- DIPB+1,4-DIPB	0.26	0.28	0.30	0.30	0.29	0.27	0.29	0.27	0.27
<i>Rend. coque (%)</i>	8.2	9.4	14.5	17.1	8.7	5.4	14.4	9.4	11.3

BIBLIOGRAFÍA

Al-Khattaf, S. (2002) The influence of Y-zeolite unit cell size on the performance of FCC catalysts during gas oil catalytic cracking. *Applied Catalysis A: General*, 231, 293–306.

Al-Khattaf, S. & De Lasa, H. (2001) Catalytic cracking of alkylbenzenes. Y-zeolites with different crystal sizes. P. in: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier Masson SAS, 279–292 pp.

Al-Khattaf, S. & De Lasa, H. (2002) The role of diffusion in alkyl-benzenes catalytic cracking. *Applied Catalysis A: General*, 226, 139–153.

Bazyari, A., Khodadadi, A.A., Hosseinpour, N. & Mortazavi, Y. (2009) Effects of steaming-made changes in physicochemical properties of Y-zeolite on cracking of bulky 1,3,5-triisopropylbenzene and coke formation. *Fuel Processing Technology*, 90, 1226–1233.

Corma, A. & Orchille, A. V. (2000) Current views on the mechanism of catalytic cracking. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35–36, 21–30.

Corma, A. & Wojciechowski, B.W. (1982) The Catalytic Cracking of Cumene. *Catalysis Reviews*, 24, 1–65.

Cuquerella, J.M. (2010) Craqueo térmico y catalítico, con y sin vapor de agua, de alcanos sobre zeolitas. Cinética, desactivación y estabilización del catalizador. Universitat de valència.

Falco, M., Morgado, E., Amadeo, N. & Sedran, U. (2006) Accessibility in alumina matrices of FCC catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 315, 29–34.

Pine, L.A., Maher, P.J. & Wachter, W.A. (1984) Prediction of cracking catalyst behavior by a zeolite unit cell size model. *Journal of Catalysis*, 85, 466–476.

Qi, J., Zhao, T., Xu, X., Li, F. & Sun, G. (2011) High activity in catalytic cracking of large molecules over a novel micro-micro/mesoporous silicoaluminophosphate. *Journal of Porous Materials*, 18, 69–81.

Qi, J., Jin, Q., Zhao, K. & Zhao, T. (2015) Catalytic cracking of 1, 3, 5-triisopropylbenzene over silicoaluminophosphate with hierarchical pore structure. *Journal of Porous Materials*, 22, 1021–1032.

S-Aguiar, E.F., M.L.Murta-Valle, Sobrinho, E.V. & Cardoso, D. (1995) Cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene over deeply dealuminated Y zeolite. *Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites*, 417–422.

Sanchez, A., Ramirez, S., Silva, W. & Espinal, J.F. (2019) Prediction of 1,3,5-triisopropylbenzene cracking pattern through thermodynamic evaluation of products and protonation intermediates. *Molecular Catalysis*, 466, 13–18.

Sedran, U.A. (1994) Laboratory testing of fcc catalysts and hydrogen transfer properties evaluation. *Catalysis Reviews*, 36, 405–431.

Speight, J.G. (2011) Refining Chemistry. Pp. 81–116 in: *The Refinery of the Future*.

Thakur, R., Barman, S. & Kumar Gupta, R. (2016) Synthesis of cumene by transalkylation over modified beta zeolite: A kinetic study. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 33, 957–967.

Tsai, T.C., Liu, S. Bin & Wang, I. (1999) Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 181, 355–398.

Vogt, E.T.C. & Weckhuysen, B.M. (2015) Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44, 7342–7370. Royal Society of Chemistry.

6. CONCLUSIONES

1. El material K1 con mayores defectos cristalinos y la mayor cantidad de grupos OH al borde de la superficie contribuyen a la formación de aglomerados más grandes en las suspensiones y, durante el secado por atomización se favorece la obtención de partículas esféricas requeridas en la formulación de catalizadores FCC.
2. La transformación del caolín a la fase metacaolín mostró que la temperatura de 750 °C proporciona una mejor fuente activa de Al(IV) para el crecimiento de la zeolita Y.
3. El caolín calcinado a temperaturas sobre el punto exotérmico (< 980 °C) y con tratamiento alcalino aumenta la mesoporosidad de la fase calcinada con tamaños de poro entre 3 nm – 10 nm.
4. La formulación de la matriz incluyendo la fase metacaolín (750 °C) como fuente de aluminio, el caolín calcinado a 1000 °C (cerca al punto exotérmico) como fuente de silicio y caolín calcinado a 1100 °C es adecuada para el crecimiento de cristales de zeolita Y en superficie y, por ende, para la preparación de catalizadores de craqueo catalítico.
5. La metodología propuesta en esta tesis para la preparación de catalizadores puede ser implementada en catalizadores de craqueo catalítico para mejorar la difusión de cargas con moléculas voluminosas, debido al sistema de mesoporos y cavidades obtenido en la partícula final la cual cuenta con aberturas desde 120 nm hasta 3 µm.
6. El tratamiento con hidróxido de sodio al componente de caolín calcinado sobre el punto exotérmico induce una mayor cristalinidad y mejor dispersión de la zeolita sintetizada *in situ* sobre las microesferas de matriz.

7. Las modificaciones realizadas sobre el catalizador, relacionadas con la matriz M-Na, boro en el gel de síntesis e intercambio con La^{3+} conducen a: mayor conversión de TIPB; mayor área superficial externa; mejoras en la dispersión de la zeolita en la partícula; acidez total. Estas propiedades son deseadas para los catalizadores que apuntan hacia una conversión más alta de los componentes más pesados presentes en la carga en una unidad FCC.

8. El aumento en la cantidad y fuerza de sitios ácidos de los catalizadores intercambiados con iones de lantano conduce una mayor actividad catalítica en la conversión de TIPB. Sin embargo, este efecto sobre la acidez promueve reacciones de transferencia de hidrógeno que resultan en menor selectividad de coque, la cual puede ser modulada con el grado de intercambio de lantano.

7. RECOMENDACIONES

1. Realizar análisis de actividad catalítica del catalizador en un reactor de lecho fluidizado tipo Planta Piloto con circulación. Las pruebas de actividad podrían llevarse a cabo usando una carga de gasóleo para comparar su desempeño con un CAT comercial.
2. Una característica importante de los catalizadores FCC es la tolerancia a metales contaminantes. Se recomienda realizar ensayos con catalizadores impregnados con metales Ni y V para evaluar su desempeño catalítico a diferentes concentraciones de estos metales.
3. Es importante realizar un estudio detallados de los diferentes ambientes nucleares en el catalizador FCC para el análisis de acidez del mismo. Se recomienda el uso de técnicas analíticas complementarias como la Resonancia Magnética Nuclear para la evaluación de las propiedades ácidas de los materiales sintetizados.
4. Para modular las propiedades ácidas de los catalizadores FCC debido a los intercambios con lantano. Se sugiere estudiar menor contenido de lantano en el catalizador disminuyendo el tiempo y la concentración de la solución de nitrato de lantano durante el intercambio iónico.

BIBLIOGRAFÍA

Abdullahi, T., Harun, Z. & Othman, M.H.D. (2017) A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolin resources via hydrothermal process. *Advanced Powder Technology* 28: 1827–1840.

Al-Khattaf, S. (2002) The influence of Y-zeolite unit cell size on the performance of FCC catalysts during gas oil catalytic cracking. *Applied Catalysis A: General*, 231, 293–306.

Al-Khattaf, S. & De Lasa, H. (2001) Catalytic cracking of alkylbenzenes. Y-zeolites with different crystal sizes. P. in: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier Masson SAS, 279–292 pp.

Al-Khattaf, S. & De Lasa, H. (2002) The role of diffusion in alkyl-benzenes catalytic cracking. *Applied Catalysis A: General*, 226, 139–153.

Amoureux, J.P., Ashbrook, S.E., Attrell, R.J., Blanc, F., Bryce, D.L., Chapman, R.P., Curro, N.J., Deschamps, M., Luminata, D., Dupree, R., Ellis, P.D., Goward, G.R., Grandinetti, P.J., Haarman, F., Haouas, M., Kentgens, A.P.M., Kroeker, S., Lapina, O.B., Lipton, A.S., Man, P.P., Martineau, C., Massiot, D., Nakashima, T.T., O'Dell, L.A., Polenova, T., Pruski, M., Ratcliffe, C.I., Schurko, R.W., Smith, M.E., Spencer, L., Stebbins, J.F., Taulelle, F., Tserkikh, V. V., Vega, A.J., Wasylishen, R.E., Widdifield, C.M., Wimperis, S., Wu, G., Yesinowski, J.P. & Zwanziger, J.W. (2012) *NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials*. P. in.: John Wiley & Sons, Ltd.

Andersson, P.O.F., Pirjamali, M., Järås, S.G. & Boutonnet-Kizling, M. (1999) Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline. *Catalysis Today*, 53, 565–573.

Aroke, U.O., Abdulkarim, A. & Ogubunka, R.O. (2013) Fourier-transform Infrared Characterization of Kaolin, Granite, Bentonite and Barite. *ATBU Journal of Environmental Technology* 6: 42–53.

Auerbach, S.M., Carrado, K.A. & Dutta, P.K. (2003) *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Marcel Dekker, INC, New York.

Ayele, L., Pérez-pariente, J., Chebude, Y. & Díaz, I. (2016) Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin. *Applied Clay Science*, 132–133, 485–490.

Baerlocher, C., McCusker, L.B. & Olson, D. (2007) Atlas of zeolite framework types. P. in: *Structure Commission of the International Zeolite Association*. sixth edit. Elsevier, 5170-94.

Barron, P.F., Frost, R.L., Skjemstad, J.O. & Koppi, A.J. (1983) Detection of two silicon environments in kaolins by solid-state ²⁹Si NMR. *Nature* 302: 49–50.

Basaldella, E.I., Bonetto, R. & Tara, J.C. (1993) Synthesis of NaY Zeolite on Preformed Kaolinite Spheres. Evolution of Zeolite Content and Textural Properties with the Reaction Time. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 32: 751–752.

Bazyari, A., Khodadadi, A.A., Hosseinpour, N. & Mortazavi, Y. (2009) Effects of steaming-made changes in physicochemical properties of Y-zeolite on cracking of bulky 1,3,5-triisopropylbenzene and coke formation. *Fuel Processing Technology*, 90, 1226–1233.

Benazzouz, B.K. & Zaoui, A. (2012) Phase diagram of kaolinite from Molecular Dynamics calculations. *Physica B: Condensed Matter*, 407, 2462–2470.

Benco, L., Tunega, D., Hafner, J. & Lischka, H. (2001) Upper limit of the O-H...O hydrogen bond. Ab initio study of the kaolinite structure. *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 10812–10817.

Bergaya, F., Theng, B.K.G. & Lagaly, G. (2006) *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science 1*. P. in.: Elsevier, Oxford, UK, 1224 pp.

Brown, S.M., Durante, V.A., Reagan, W.J. & Speronello, B.K. (1985) Fluid catalytic cracking catalyst comprising microspheres containing more than about 40 percent by weight Y-faujasite and methods for making. United States.

Čejka, J., Corma, A. & Zones, S. (2010) Zeolites and Catalysis. P. in: *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. WILEY-VCH, Weinheim, 918.

Cejka, J., van Bekkum, H., Corma, A. & Schüth, F. (2007) Introduction to zeolite Science and Practice. P. in: *Studies in Surface Science and Catalysis. Third Revi.* Elsevier B.V., Amsterdam, 1–1047.

Cerqueira, H.S., Caeiro, G., Costa, L. & Ramôa Ribeiro, F. (2008) Deactivation of FCC catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 292, 1–13.

Chakravorty, A.K., Ghosh, D.K. & Kundu, P. (1986) Structural Characterization of the Spinel Phase in the Kaolin–Mullite Reaction Series Through Lattice Energy. *Journal of the American Ceramic Society*, 66, 610–612.

Chen, W., Han, D., Sun, X. & Li, C. (2013) Studies on the preliminary cracking of heavy oils : Contributions of various factors. *Fuel*, 106, 498–504.

Clough, M., Pope, J.C., Tan, L., Lin, X., Komvokis, V., Pan, S.S. & Yilmaz, B. (2017) Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: Technology advancements in fluid catalytic cracking. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 45–58.

Colina, F.G. & Llorens, J. (2007) Study of the dissolution of dealuminated kaolin in sodium-potassium hydroxide during the gel formation step in zeolite X synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials* 100: 302–311.

- Condon, J.B. (2006) Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. 1st edition. Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 296 pp.
- Corma, A. & Orchille, A. V. (2000) Current views on the mechanism of catalytic cracking. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35–36, 21–30.
- Corma, A. & Wojciechowski, B.W. (1982) The Catalytic Cracking of Cumene. *Catalysis Reviews*, 24, 1–65.
- Corma, A., Fornés, V., Melo, F. V. & Herrero, J. (1987) Comparison of the information given by ammonia t.p.d. and pyridine adsorption-desorption on the acidity of dealuminated HY and LaHY zeolite cracking catalysts. *Zeolites*, 7, 559–563.
- Cuquerella, J.M. (2010) Craqueo térmico y catalítico, con y sin vapor de agua, de alcanos sobre zeolitas. *Cinética, desactivación y estabilización del catalizador*.
- Cuquerella, J.M. (2010) Craqueo térmico y catalítico, con y sin vapor de agua, de alcanos sobre zeolitas. *Cinética, desactivación y estabilización del catalizador*. Universitat de València.
- Czjzek, M., Jobic, H., Fitch, A.N. & Vogt, T. (1992) Direct Determination of Proton Positions in D-Y and H-Y Zeolite Samples by Neutron Powder Diffraction. *Journal of Physical Chemistry*, 96, 1535–1540.
- Degnan, T.F., Chitnis, G.K. & Schipper, P.H. (2000) History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35–36, 245–252.
- Du, J., Morris, G., Pushkarova, R.A. & Smart, R.S.C. (2010) Effect of Surface Structure of Kaolinite on Aggregation, Settling Rate, and Bed Density. *Langmuir*, 26, 13227–13235.
- Dusenková, I., Stepanova, V., Vecstaudza, J., Lakevics, V., Malers, J. & Berzina-Cimdina, L. (2013) Rheological properties of Latvian illite clays. *Acta Geodynamica et Geomaterialia* 10: 459–464.
- Engelhardt, G. & Koller, H. (1994) Solid-State NMR II: Inorganic Matter. P. in.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 219.
- Ersoy, B., Evcin, A., Akdemir, Z.B., Brostow, W. & Wahrmund, J. (2014) Zeta Potential–Viscosity Relationship in Kaolinite Slurry in the Presence of Dispersants. *Arabian Journal Science Engineering* 39: 5451–5457.
- Falco, M., Morgado, E., Amadeo, N. & Sedran, U. (2006) Accessibility in alumina matrices of FCC catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 315, 29–34.

Feng, R., Bai, P., Liu, S., Zhang, P., Liu, X., Yan, Z., Zhang, Z. & Gao, X. (2014) The application of mesoporous alumina with rich Brønsted acidic sites in FCC catalysts. *Applied Petrochemical Research*, 4, 367–372.

Frost, R.L. & Vassallo, A.M. (1996) The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 44, 635–651.

Gaffney, T.R., Pierantozzi, R. & Seger, M.R. (1989) Isomorphous Substitution of Boron in Mordenite and Zeolite Y. Pp. 374–392 in: *Zeolite Synthesis* (ACS Symposium Series).

Gamero, M.P., M., C.M., M., J.C.M., M., O.G., M., E.M. & S., R.G. (1997) Stability of an FCC Catalyst Matrix for Processing Gas Oil with Resid. Pp. 375–381 in: *Catalysis Deactivation* (C.H.B. and G.A. Fuentes, editor).

García-Martínez, J. & Li, K. (2015) Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications. P. in.: *WILEY-VCH*, Weinheim, 1–575.

Garcia, G., Cabrera, S., Hedlund, J. & Mouzon, J. (2018) Selective synthesis of FAU-type zeolites. *Journal of Crystal Growth*, 489, 36–41.

Grand, J., Awala, H. & Mintova, S. (2016) Mechanism of zeolites crystal growth: new findings and open questions. *CrystEngComm*, 18, 650–664. Royal Society of Chemistry.

Gregg, S.J. & Sing, K.S.W. (1982) Adsorption, surface area and porosity. P. in.: *Second*. Academic Press, London.

Guo, S., Yu, Z., Chen, Y. & Chen, X. (2011) In situ synthesis of zeolite NaKL in highly-enriched spinel matrix. Pp. 1045–1048 in: *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications, Switzerland.

Gupta, V., Hampton, M.A., Stokes, J.R., Nguyen, A. V & Miller, J.D. (2011) Particle interactions in kaolinite suspensions and corresponding aggregate structures. *Journal of Colloid And Interface Science* 359: 95–103.

Haden, W.L., Metuchen, J. & Dzierzanowski, F.J. (1970) Microspherical zeolitic molecular sieve composite catalyst and preparation thereof. United States.

Han, S., Schmitt, K.D., Schramm, S.E., Reischman, P.T., Shihabi, D.S. & Chang, C.D. (1994) Isomorphous Substitution of Boron into Zeolites ZSM-5 and Y with Aqueous NH₄BF₄. *Journal of Physical Chemistry*, 98, 4118–4124.

Han, Y., Liu, W. & Chen, J. (2016) DFT simulation of the adsorption of sodium silicate species on kaolinite surfaces. *Applied Surface Science*, 370, 403–409.

Heller-Kallai, L. & Lapidés, I. (2007) Reactions of kaolinites and metakaolinites with NaOH-comparison of different samples (Part 1). *Applied Clay Science*, 35, 99–107.

Hensen, E.J.M., Poduval, D.G., Degirmenci, V., Ligthart, D.A.J.M., Chen, W., Rigutto, M.S. & Veen, J.A.R. Van. (2012) Acidity Characterization of Amorphous Silica – Alumina. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 21416–21429.

Honghai, Z.Y.R.S. (1997) Relation between crystalline structure of kaolin and the performance of its In situ crystallization cracking catalyst. *Petroleum processing and petrochemicals* 05: 51–56.

Izak, P., Oglaza, L., Mozgawa, W., Mastalska-Popławska, J. & Stempkowska, A. (2018) Influence of the type of aqueous sodium silicate on the stabilization and rheology of kaolin clay suspensions. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 196: 155–159.

J Duer, M. (2002) Solid-state NMR spectroscopy: principles and applications. P. in.: Blackwell Science Ltd, 567.

Johnson, E.B.G. & Arshad, S.E. (2014) Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science*, 97–98, 215–221.

Johnson, E.B.G. & Arshad, S.E. Bin. (2016) The Effect Of Crystallization Time And Temperature On Hydrothermal Synthesis Of Zeolite Nax From Bongawan Kaolin. *International Journal of Engineering and Technology*, 13, 33–39.

Karami, D. & Rohani, S. (2009) A Novel Approach for the Synthesis of Zeolite Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 4837–4843.

Karge, G. & Weitkamp, J. (1998) *Molecular Sieves - Synthesis*. P. in.: Springer, 310.

Karge, H.G. & Geidel, E. (2004) *Molecular Sieves - characterization I*. P. in: Springer. Springer-Verlag, 1–540.

Klein, C. & Cornelius S. Hurlbut, J. (2002) *Manual of Mineral Science*. Pp. 471 in.: 22nd edition. John Wiley & Sons, Inc., 641 pp.

Klinowski, J. (1989) Solid-state NMR studies of zeolite catalysts. *Colloids and Surfaces*, 36, 133–154.

Klinowski, J. (1993) Applications of solid-state NMR for the study of molecular sieves. *Analytica Chimica Acta*, 283, 929–965.

Kloprogge, J. (Theo). (2019) *Spectroscopic Methods in the Study of Kaolin Minerals and Their Modifications*. Springer Mineralogy, 434 pp.

Koller, H., Chen, C.Y. & Zones, S.I. (2015) Selectivities in Post-Synthetic Modification of Borosilicate Zeolites. *Topics in Catalysis*, 58, 451–479.

Kotrel, S., Knözinger, H. & Gates, B.C. (2000) The Haag-Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35–36, 11–20.

- Kovo, A.S. & Holmes, S.M. (2010) Effect of Aging on the Synthesis of Kaolin-Based Zeolite Y from Ahoko Nigeria Using a Novel Metakaolinitization Technique Effect of Aging on the Synthesis of Kaolin-Based Zeolite Y from Ahoko Nigeria Using a Novel Metakaolinitization Technique. *Journal of Dispersion Science and Technology Publication*, 31, 442–448.
- Kumar, S., Panda, A.K. & Singh, R.K. (2013) Preparation and characterization of acids and alkali treated kaolin clay. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 8, 61–69.
- Lee, S., Kim, Y.J. & Moon, H.S. (1999) Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 2841–2848.
- Leonard, A.J. (1977) Structural Analysis of the Transition Phases in the Kaolinite-Mullite Thermal Sequence. *Journal of the American Ceramic Society*, 60, 37–43.
- Li, N., Li, T., Liu, H., Yue, Y. & Bao, X. (2017) A novel approach to synthesize in situ crystallized zeolite/kaolin composites with high zeolite content. *Applied Clay Science*, 144, 150–156. Elsevier.
- Liebau, F. (1985) *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding and Classification*. P. in.: Springer-Verlag, Munich.
- Lin, L., Chao, K., Ling, Y., Hwang, J. & Hou, L. (1997) Characterization of the Effects of Vanadium Traps in Cracking Catalysts by Imaging Secondary Ion Mass Spectrometry and Microactivity Test. *Journal of Chinese Chemical Society*, 44, 553–558.
- Liu, H., Zhao, H., Gao, X. & Ma, J. (2007) A novel FCC catalyst synthesized via in situ overgrowth of NaY zeolite on kaolin microspheres for maximizing propylene yield. *Catalysis Today*, 125, 163–168.
- Liu, X., Liu, X. & Hu, Y. (2015) Investigation of the thermal behavior and decomposition kinetics of kaolinite. *Clay Minerals*, 50, 199–209.
- Liu, X., Yan, Z., Wang, H. & Luo, Y. (2003) In situ Synthesis of NaY Zeolite with Coal-Based Kaolin. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12, 63–70.
- Loginov, M., Larue, O., Lebovka, N. & Vorobiev, E. (2008) Fluidity of highly concentrated kaolin suspensions: Influence of particle concentration and presence of dispersant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 325: 64–71.
- Low, I.M. & McPherson, R.R. (1988) The structure and composition of Al-Si spinel. *Journal of Materials Science Letters*, 7, 1196–1198.
- Lutz, W. (2014) Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 1–20.

- Mackenzie, K.J.D. & Smith, M.E. (2013) *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*. P. in: Pergamon Materials Series. Pergamon, 748 pp.
- Magee, J.S. & Mitchell, M.M.J. (1993) *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands
- Mägi, M., Lippmaa, E., Samoson, A., Engelhardt, G. & Grimmer, A.R. (1984) Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *Journal of Physical Chemistry* 88: 1518–1522.
- Man, P.P., Peltre, M.J. & Barthomeuf, D. (1990) Nuclear magnetic resonance study of the dealumination of an amorphous silica-alumina catalyst. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86, 1599–1602.
- Massiot, D. (1995) ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR Study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis. *Journal of American Ceramic Society*, 78, 2940–2944.
- Massiot, D., Messinger, R.J., Cadars, S., Deschamps, M., Montouillout, V., Pellerin, N., Veron, E., Allix, M., Florian, P. & Fayon, F. (2013) Topological, Geometric, and Chemical Order in Materials : Insights from Solid-State NMR. *Accounts of chemical research*, 46, 1975–1984.
- Mi, S., Wei, T., Sun, J., Liu, P., Li, X., Zheng, Q., Gong, K., Liu, X., Gao, X., Wang, B., Zhao, H., Liu, H. & Shen, B. (2017) Catalytic function of boron to creating interconnected mesoporosity in microporous Y zeolites and its high performance in hydrocarbon cracking. *Journal of Catalysis*, 347, 116–126.
- Mohiuddin, E., Isa, Y.M., Mdeleleni, M.M., Sincadu, N., Key, D. & Tshabalala, T. (2016) Synthesis of ZSM-5 from impure and beneficiated Grahamstown kaolin: Effect of kaolinite content, crystallisation temperatures and time. *Applied Clay Science*, 119, 213–221.
- Mori, T., Imazeki, H., Yamamoto, K. & Tsuchiya, K. (2017) Effects of a slurry's particle dispersion and flocculation state on spray-dried granule morphology. *Ceramics International* 43: 11170–11176.
- Ndlovu, B., Becker, M., Forbes, E., Deglon, D. & Franzidis, J.P. (2011) The influence of phyllosilicate mineralogy on the rheology of mineral slurries. *Minerals Engineering* 24: 1314–1322.
- Ndlovu, B., Farrokhpay, S., Forbes, E. & Bradshaw, D. (2015) Characterisation of kaolinite colloidal and flow behaviour via crystallinity measurements. *Powder Technology* 269: 505–512.
- Niemantsverdriet, J.W. (2000) *Spectroscopy in Catalysis*. P. in: *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. Second edi. WILEY-VCH, 268–269.
- Obada, D.O., Dodoo-Arhin, D., Dauda, M., Anafi, F.O., Ahmed, A.S. & Ajayi, O.A. (2017) The impact of kaolin dehydroxylation on the porosity and mechanical integrity

of kaolin based ceramics using different pore formers. *Results in Physics* 7: 2718–2727.

Occelli, M.L. & Robson, H.E. (1989) *Zeolite synthesis* (ACS Symposium Series). P. in.: American Chemical Society, Washington, DC, 650 pp.

Okada, K., Ōtsuka, N. & Ossaka, J. (1986) Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal Sequence. *Journal of the American Ceramic Society*, 69, C-251-C-253.

Oleksiak, M.D. & Rimer, J.D. (2014) Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents: Factors governing crystal selection and polymorphism. *Reviews in Chemical Engineering*, 30, 1–49.

Padilla, J., Guzman, A., Molina, D. & Poveda-jaramillo, J.C. (2020) Structural transformation of kaolin as an active matrix for the in situ synthesis of zeolite Y. *Clay Minerals*, 55, 293–302.

Pan, M., Zheng, J., Liu, Y., Ning, W., Tian, H. & Li, R. (2019) Construction and practical application of a novel zeolite catalyst for hierarchically cracking of heavy oil. *Journal of Catalysis*, 369, 72–85.

Pan, S.S., Lin, L.T.X., Komvokis, V., Spann, A., Clough, M. & Yilmaz, B. (2015) Nanomaterials fueling the world. Pp. 3–18 in: ACS Symposium Series (J. Louise & L. Bashir, editors). American Chemical Society.

Parker, T.W. (1969) A classification of kaolinities by infrared spectroscopy. *Clay Minerals* 8: 135–141.

Patrylak, L., Likhnyovskyi, R., Vypyraylenko, V., Leboda, R. & Skubiszewska-zi, J. (2001) Adsorption Properties of Zeolite-containing Microspheres and FCC Catalysts Based on Ukrainian Kaolin. *Adsorption Science & Technology* 19: 525–540.

Peng, H., Vaughan, J. & Vogrin, J. (2018) The effect of thermal activation of kaolinite on its dissolution and re-precipitation as zeolites in alkaline aluminate solution. *Applied Clay Science*, 157, 189–197.

Pereira, P.M., Ferreira, B.F., Oliveira, N.P., Nassar, E.J., Ciuffi, K.J., Vicente, M.A., Trujillano, R., Rives, V., Gil, A., Korili, S. & de Faria, E.H. (2018) Synthesis of zeolite A from metakaolin and its application in the adsorption of cationic dyes. *Applied Sciences*, 8, 608.

Pine, L.A., Maher, P.J. & Wachter, W.A. (1984) Prediction of cracking catalyst behavior by a zeolite unit cell size model. *Journal of Catalysis*, 85, 466–476.

Plaçon, A., Giese, R.F. & Snyder, R. (1988) The Hinckley Index for Kaolinities. *Clay minerals* 23: 249–260.

Primo, A. & Garcia, H. (2014) *Zeolites as catalysts in oil refining*. Chemical Society

Reviews, 43, 7548–7561.

Ptáček, P., Frajkorová, F., Šoukal, F. & Opravil, T. (2014) Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite. *Powder Technology*, 264, 439–445.

Qi, J., Jin, Q., Zhao, K. & Zhao, T. (2015) Catalytic cracking of 1, 3, 5-triisopropylbenzene over silicoaluminophosphate with hierarchical pore structure. *Journal of Porous Materials*, 22, 1021–1032.

Qi, J., Zhao, T., Xu, X., Li, F. & Sun, G. (2011) High activity in catalytic cracking of large molecules over a novel micro-micro/mesoporous silicoaluminophosphate. *Journal of Porous Materials*, 18, 69–81.

Qiang, L., Ying, Z., Zhijun, C., Wei, G. & Lishan, C. (2010) Influence of synthesis parameters on the crystallinity and Si/Al ratio of NaY zeolite synthesized from kaolin. *Petroleum Science*, 403–409.

Rocha, J. & Klinowski, J. (1990) Solid-State NMR Studies of the Structure and Reactivity of Metakaolinite. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 29, 553–554.

Rouquerol, F., Rouquerol, J. & K., S. (1998) Adsorption by powders & porous solids: Principios, methodology and applications. Academic Press, London, UK, 485 pp.

S-Aguiar, E.F., M.L.Murta-Valle, Sobrinho, E.V. & Cardoso, D. (1995) Cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene over deeply dealuminated Y zeolite. *Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites*, 417–422.

Sadeghbeigi, R. (2000) *Fluid Catalytic Cracking Handbook*. Second. Gulf Professional Publishing.

Sadeghbeigi, R. (2012) *Fluid Catalytic Cracking Handbook*. P. in: *An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units*. Third edit. Butterworth Heinemann, Oxford, UK, 352 pp.

Saikia, B.J. & Parthasarathy, G. (2010) Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and. *Journal of Modern Physics* 1: 206–210.

Salagre, P., Fierro, J.L.G., Medina, F. & Sueiras, J.E. (1996) Characterization of nickel species on several γ -alumina supported nickel samples. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 106, 125–134.

Sanchez, A., Ramirez, S., Silva, W. & Espinal, J.F. (2019) Prediction of 1,3,5-triisopropylbenzene cracking pattern through thermodynamic evaluation of products and protonation intermediates. *Molecular Catalysis*, 466, 13–18.

- Sandoval-Díaz, L.E., González-Amaya, J.A. & Trujillo, C.A. (2015) General aspects of zeolite acidity characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 215, 229–243.
- Schwieger, W., Machoke, A.G., Weissenberger, T., Inayat, A., Selvam, T., Klumpp, M. & Inayat, A. (2016) Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. *Chemical Society Reviews*, 45, 3353–3376.
- Sedran, U.A. (1994) Laboratory testing of fcc catalysts and hydrogen transfer properties evaluation. *Catalysis Reviews*, 36, 405–431.
- Serratos, J.M., Hidalgo, A. & Vinas, J.M. (1962) Orientation of OH Bonds in Kaolinite. *Nature* 195: 486–487.
- Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32, 751–767.
- Silaghi, M.C., Chizallet, C. & Raybaud, P. (2014) Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 191, 82–96.
- Silaghi, M.C., Chizallet, C., Sauer, J. & Raybaud, P. (2016) Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement. *Journal of Catalysis*, 339, 242–255.
- Smith, J. V. & Blackwell, C.S. (1983) Nuclear magnetic resonance of silica polymorphs. *Nature* 303: 223–225.
- Sonuparlak, B., Sarikaya, M. & Aksay, I.A. (1987) Spinel Phase Formation During the 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series. *Journal of the American Ceramic Society*, 70, 837–842.
- 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, 115–122.
- Spearing, D.R. & Stebbins, J.F. (1989) The ^{29}Si NMR shielding tensor in low quartz. *American Mineralogist* 74: 956–959.
- Speight, J.G. (2011) Refining Chemistry. Pp. 81–116 in: *The Refinery of the Future*.
- Sperinck, S., Raiteri, P., Marks, N. & Wright, K. (2011) Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin—a molecular dynamics study. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2118–2125.
- Stunda-Zujeva, A., Irbe, Z. & Berzina-Cimdina, L. (2017) Controlling the morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying – A review. *Ceramics International* 43: 11543–11551

Stunda-Zujeva, A., Stepanova, V. & Bērziņa-Cimdiņa, L. (2015) Effect of spray dryer settings on the morphology of illite clay granules. *Environment. Technology. Resources, Rezekne, Latvia Proceedings of the 10th International Scientific and Practical Conference 1*: 216–222.

Subagjo, Rahayu, E.S., Samadhi, T.W. & Gunawan, M.L. (2015) Synthesis of NaY Zeolite Using Mixed Calcined Kaolins. *Journal of Engineering and Technological Sciences* 47: 633–639.

Szostak, R. (1989) *Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification*. Springer Science + Business Media, LLC, New York.

Thakur, R., Barman, S. & Kumar Gupta, R. (2016) Synthesis of cumene by transalkylation over modified beta zeolite: A kinetic study. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 33, 957–967.

Thompson, J.G. (1984) Two possible interpretations of ^{29}Si NMR spectra of kaolin-group minerals. *Clays & Clay Minerals* 32: 233–234.

Thompson, J.G. & Barron, P.F. (1987) Further consideration of the ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectrum of kaolinite. *Clays and Clay Minerals* 35: 38–42.

Tsai, T.C., Liu, S. Bin & Wang, I. (1999) Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 181, 355–398.

Vaculíková, L., Plevová, E., Koutník, I., Vaculíková, L., Vallová, S. & Koutník, I. (2011) Characterization and differentiation of kaolinites from selected czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. *Acta Geodynamica et Geomaterialia* 8: 59–67.

van der Marel, H.W. & Krohmer, P. (1969) O-H stretching vibrations in kaolinite, and related minerals. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 22: 73–82.

Vermeiren, W. & Gilson, J.-P. (2009) Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Topics in Catalysis*, 52, 1131–1161.

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

Walton, D.E. (2000) The Morphology of Spray-Dried Particles. *Drying Technology* 18: 1943–1986.

Walton, D.E. & Mumford, C.J. (1999a) Spray Dried Products - Characterization of Particle Morphology. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 77: 21–38.

Walton, D.E. & Mumford, C.J. (1999b) The Morphology of Spray-Dried Particles. *Chemical Engineering Research and Design* 77: 442–460.

- Wang, H., Li, C. & Peng, Z. (2011) Characterization and thermal behavior of kaolin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105, 157–160.
- Wang, J., Huang, Y., Pan, Y. & Mi, J. (2014) Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination. *Microporous and Mesoporous Materials* 199: 50–56.
- Wei, B., Liu, H., Li, T., Cao, L., Fan, Y. & Bao, X. (2010) Natural Rectorite Mineral: A Promising Substitute of Kaolin for In situ Synthesis of Fluid Catalytic Cracking Catalyt. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 56, 2913–2922.
- Wei, Y., Parmentier, T.E., Jong, K.P. De & Zec, J. (2015) Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*, 44, 7234–7261.
- White, C.E., Provis, J.L., Proffen, T., Riley, D.P. & van Deventer, J.S.J. (2010) Density functional modeling of the local structure of kaolinite subjected to thermal dehydroxylation. *The journal of physical chemistry. A*, 114, 4988–4996.
- Woltermann, G.M., Magee, J.S. & Griffith, S.D. (1993) Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. Pp. 105–144 in: *Studies in Surface Science and Catalysis* (J.S. Magee & M.M.J. Mitchell, editors). Elsevier Science Publishers B.V.
- Woo, M.W. (2017) Computational fluid dynamics simulation of Spray Dryers and Engineer's guide. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 138 pp.
- Wragg, D.S., Morris, R.E. & Burton, A.W. (2008) Pure silica zeolite-type frameworks: A structural analysis. *Chemistry of Materials*, 20, 1561–1570.
- Wright, P.A. (2008) *Microporous Framework Solids*. in: *RSC Materials Monographs*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Wright, P.A. (2008) *Microporous Framework Solids*. P. in: *RSC Materials Monographs*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Xu, M., Cheng, M. & Bao, X. (2000) Growth of ultrafine zeolite Y crystals on metakaolin microspheres. *Chemical Communication*, 1873–1874.
- Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q. & Chen, J. (2007) *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Yan, K., Guo, Y., Fang, L., Cui, L., Cheng, F. & Li, T. (2017) Decomposition and phase transformation mechanism of kaolinite calcined with sodium carbonate. *Applied Clay Science* 147: 90–96.
- Zhang, L., Li, Y., Li, X., Yang, H., Qiao, X. & Zhou, T. (2015) Characterization of spray granulated Nd : YAG particles for transparent ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* 639: 244–251.
- Zhang, L., Qin, Y., Zhang, X., Gao, X. & Song, L. (2019) Further Findings on the

Stabilization Mechanism among Modified Y Zeolite with Different Rare Earth Ions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58, 14016–14025.

Zhang, Y. & Xiong, C. (2012) A new way to enhance the porosity and Y-faujasite percentage of in situ crystallized FCC catalyst-Supplement info. *Catalysis Science & Technology*, 2, 606–612.

Zhang, Y. & Xiong, C. (2012b) A new way to enhance the porosity and Y-faujasite percentage of in situ crystallized FCC catalyst. *Catalysis Science & Technology*, 2, 606–612.

Zheng, S.-Q., He, L.-J., Ren, S., Yu, H.-X. & Zhu, W. (2015) A Novel FCC Catalyst Based on a Porous Composite Material Synthesized via an In Situ Technique. *Kemija u industriji*, 64, 603–610.

Zheng, S., He, L., Yao, H., Ren, S. & Zhang, J. (2017) A FCC catalyst prepared by in situ technique based on application of filter residue and kaolin. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 19, 19–25.

Zheng, S., Sun, S., Wang, Z., Gao, X. & Xu, X. (2005b) Suzhou kaolin as a FCC catalyst. *Clay minerals*, 40, 303–310.

Zheng, S., Sun, S., Zhang, Z., Gao, X. & Xu, X. (2005) Effect of Properties of Calcined Microspheres of Kaolin on the Formation of NaY Zeolite. *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 4, 12–17.

ANEXOS

ANEXO A: RESULTADOS RIETVELD DE LOS CAOLINES K1 Y K2

Los cálculos Rietveld de los caolines reportados en el capítulo 1 se realizaron usando el programa TOPAS 4.2 y se muestran a continuación:

Caolín K1

Structure 1

Phase name	Kaolinite (BISH)
R-Bragg	4.066
Spacegroup	C1
Scale	0.00843859445
Cell Mass	508.256
Cell Volume (\approx^3)	325.91426
Wt% - Rietveld	87.989

Crystallite Size

Cry size Lorentzian (nm)	40.0
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	80.825
Crystal Density (g/cm ³)	2.590
Preferred Orientation (Dir 1 : 0 0 1)	0.5425915

Preferred Orientation Spherical Harmonics

Order	4
y00	1
y20	-0.534761
y21m	0.03416157
y21p	-0.2215015
y22m	-0.4408108
y22p	-0.1624532
y40	0.1199008
y41m	-0.2624616

y41p				0.2836127		
y42m				0.245478		
y42p				0.1616005		
y43m				-0.02442188		
y43p				-0.2055566		
y44m				-0.1113365		
y44p				-0.1694246		
Lattice parameters						
a (≈)				5.1339972		
b (≈)				8.9090939		
c (≈)				7.3800000		
alpha (∞)				91.72316		
beta (∞)				104.9948		
gamma (∞)				89.57693		
Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
s1	2	0.99420	0.33930	0.09090	Si+4 1	0.44
s2	2	0.50640	0.16650	0.09130	Si+4 1	0.44
s3	2	0.29710	0.49570	0.47210	Al+3 1	0.83
s4	2	0.79260	0.33000	0.46990	Al+3 1	0.83
s5	2	0.05010	0.35390	0.31700	O-2 1	0.71
s6	2	0.12140	0.66040	0.31750	O-2 1	0.71
s7	2	0.00000	0.50000	0.00000	O-2 1	0.71
s8	2	0.20850	0.23050	0.02470	O-2 1	0.71
s9	2	0.20120	0.76570	0.00320	O-2 1	0.71
s10	2	0.05100	0.96980	0.32200	O-2 1	0.9
s11	2	0.96490	0.16650	0.60510	O-2 1	0.9
s12	2	0.03480	0.47690	0.60800	O-2 1	0.9
s13	2	0.03340	0.85700	0.60940	O-2 1	0.9

Structure 2

Phase name Muscovite 2M1

R-Bragg 7.329

Spacegroup 15

Scale 9.18354126e-005

Cell Mass 1637.326

Cell Volume (\approx^3) 912.69279

Wt% - Rietveld 8.639

Crystallite Size

Cry size Lorentzian (nm) 259.2

Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 188.208

Crystal Density (g/cm³) 2.979

Preferred Orientation (Dir 1 : 0 0 1) 1

Lattice parameters

a (\approx) 5.1612169

b (\approx) 8.9000000

c (\approx) 19.9787429

beta (∞) 96

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
s1	8	0.25100	0.08380	0.00040	AL+3	0.7064	0.74
					FE+3	0.2936	0.74
s2	4	0.00000	0.09860	0.25000	K+1	0.9	1
s3	8	0.03450	0.42950	0.36460	SI+4	0.75	0.71
s4	8	0.03450	0.42950	0.36460	AL+3	0.25	0.71
s5	8	0.45140	0.25820	0.13550	SI+4	0.75	0.49
s6	8	0.45140	0.25820	0.13550	AL+3	0.25	0.49
s7	8	0.04290	0.06170	0.45010	O-2	1	1
s8	8	0.38360	0.25110	0.05360	O-2	1	1
s9	8	0.03800	0.44470	0.44630	O-2	1	0.88
s10	8	0.41280	0.09250	0.16820	O-2	1	0.8
s11	8	0.25160	0.37260	0.16880	O-2	1	0.88

s12 8 0.24690 0.30830 0.34260 O-2 1 0.4

Structure 3

Phase name	Quartz
R-Bragg	5.020
Spacegroup	154
Scale	0.00265655912
Cell Mass	180.252
Cell Volume (\approx^3)	111.86779
Wt% - Rietveld	3.372
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	32.0
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	96.352
Crystal Density (g/cm ³)	2.676
Preferred Orientation (Dir 1 : 1 0 1)	1.049077
Lattice parameters	
a (\approx)	4.9000000
c (\approx)	5.3800000

Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
s1	3	0.47000	0.00000	0.66667	Si+4 1	0.56
s2	6	0.41500	0.26800	0.78600	O-2 1	0.96

Caolín K2

Structure 1

Phase name	Kaolinite (BISH)
R-Bragg	5.155
Spacegroup	C1

Scale	0.00716924731
Cell Mass	508.256
Cell Volume (\approx^3)	328.73972
Wt% - Rietveld	83.013
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	71.6
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	80.131
Crystal Density (g/cm ³)	2.567
Preferred Orientation (Dir 1 : 0 0 1)	0.5184823
Preferred Orientation Spherical Harmonics	
Order	4
y00	1
y20	-0.5932912
y21m	-0.03483307
y21p	-0.1580744
y22m	-0.2241238
y22p	0.0818376
y40	0.1042417
y41m	-0.2555171
y41p	0.08518786
y42m	0.1948815
y42p	0.08290258
y43m	-0.09684754
y43p	-0.394927
y44m	0.09554905
y44p	0.1386957
Lattice parameters	
a (\approx)	5.1492886
b (\approx)	8.9354436
c (\approx)	7.3927096
alpha (∞)	91.69937

beta (∞) 104.7842
 gamma (∞) 89.75754

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
s1	2	0.99420	0.33930	0.09090	SI+4	1	0.44
s2	2	0.50640	0.16650	0.09130	SI+4	1	0.44
s3	2	0.29710	0.49570	0.47210	AL+3	1	0.83
s4	2	0.79260	0.33000	0.46990	AL+3	1	0.83
s5	2	0.05010	0.35390	0.31700	O-2	1	0.71
s6	2	0.12140	0.66040	0.31750	O-2	1	0.71
s7	2	0.00000	0.50000	0.00000	O-2	1	0.71
s8	2	0.20850	0.23050	0.02470	O-2	1	0.71
s9	2	0.20120	0.76570	0.00320	O-2	1	0.71
s10	2	0.05100	0.96980	0.32200	O-2	1	0.9
s11	2	0.96490	0.16650	0.60510	O-2	1	0.9
s12	2	0.03480	0.47690	0.60800	O-2	1	0.9
s13	2	0.03340	0.85700	0.60940	O-2	1	0.9

Structure 2

Phase name Muscovite 2M1
 R-Bragg 7.839
 Spacegroup 15
 Scale 9.83694221e-005
 Cell Mass 1799.819
 Cell Volume (\approx^3) 922.89897
 Wt% - Rietveld 11.324
 Crystallite Size
 Cry size Lorentzian (nm) 64.0
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 343.569
 Crystal Density (g/cm 3) 3.238
 Preferred Orientation (Dir 1 : 0 0 1) 1

Lattice parameters

a (≈)	5.1881097
b (≈)	8.9000000
c (≈)	20.0951151
beta (∞)	95.93671

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
s1	8	0.25100	0.08380	0.00040	AL+3	0.00273	0.74
					FE+3	0.9973	0.74
s2	4	0.00000	0.09860	0.25000	K+1	0.9	1
s3	8	0.03450	0.42950	0.36460	SI+4	0.75	0.71
s4	8	0.03450	0.42950	0.36460	AL+3	0.25	0.71
s5	8	0.45140	0.25820	0.13550	SI+4	0.75	0.49
s6	8	0.45140	0.25820	0.13550	AL+3	0.25	0.49
s7	8	0.04290	0.06170	0.45010	O-2	1	1
s8	8	0.38360	0.25110	0.05360	O-2	1	1
s9	8	0.03800	0.44470	0.44630	O-2	1	0.88
s10	8	0.41280	0.09250	0.16820	O-2	1	0.8
s11	8	0.25160	0.37260	0.16880	O-2	1	0.88
s12	8	0.24690	0.30830	0.34260	O-2	1	0.4

Structure 3

Phase name	Quartz
R-Bragg	5.531
Spacegroup	154
Scale	0.00403271467
Cell Mass	180.252
Cell Volume (≈ ³)	112.41731
Wt% - Rietveld	5.663
Crystallite Size	

Cry size Lorentzian (nm) 32.0
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 95.881
 Crystal Density (g/cm³) 2.663
 Preferred Orientation (Dir 1 : 1 0 1) 1.14343
 Lattice parameters
 a (≈) 4.9120201
 c (≈) 5.3800000

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
s1	3	0.47000	0.00000	0.66667	Si+4	1	0.56
s2	6	0.41500	0.26800	0.78600	O-2	1	0.96

ANEXO B: CÁLCULO DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE ZEOLITA POR TEM**Tabla A I.** Descripción de las muestras estudiadas por TEM.

#	Nomenclatura	Descripción*
1	NaY/M-750	Zeolita NaY sintetizada sobre una matriz de caolín comercial calcinado a 750 °C (Fase metacaolín)
2	NaY/M	Zeolita NaY sintetizada sobre una matriz compuesta por una mezcla másica 1:0.7:0.3 de caolín hidratado, caolín calcinado a 1000 °C y caolín calcinado a 1100 °C, respectivamente.
3	NaY/M-Na	Zeolita NaY sintetizada sobre una matriz compuesta por una mezcla másica 1:0.7:0.3 de caolín hidratado, caolín calcinado a 1000 °C y tratado químicamente con NaOH y caolín calcinado a 1100 °C, respectivamente.
4	B,NaY/M-750	Zeolita B,NaY sintetizada con adición de ácido bórico y sobre una matriz de caolín comercial calcinado a 750 °C (Fase metacaolín)
5	B,NaY/M	Zeolita NaY sintetizada con adición de ácido bórico y sobre una matriz compuesta por una mezcla másica 1:0.7:0.3 de caolín hidratado, caolín calcinado a 1000 °C y caolín calcinado a 1100 °C, respectivamente.
6	B,NaY/M-Na	Zeolita NaY sintetizada con adición de ácido bórico y sobre una matriz compuesta por una mezcla másica 1:0.7:0.3 de caolín hidratado, caolín calcinado a 1000 °C y tratado químicamente con NaOH y caolín calcinado a 1100 °C, respectivamente.

*Todas las matrices se calcinaron a 750 °C antes de la síntesis *in situ*.

Preparación de las muestras: Considerando que las muestras comprenden una matriz microesférica (diámetro aprox. 40 – 90 µm) sobre la cual se hizo crecer la

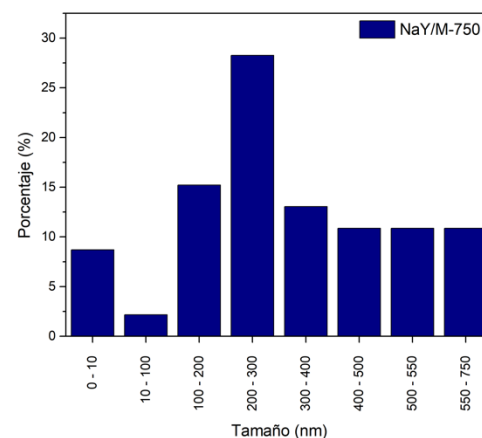
zeolita Y, se realizó un pre-tratamiento a las muestras antes de la adquisición de las imágenes. Para ello, una cantidad de muestra se suspendió en diclorometano. A continuación, se realizó la dispersión de la muestra en el solvente sumergiendo la solución en un baño de ultrasonido. Luego, una gota se depositó sobre una rejilla con película carbono. Una vez seca la muestra, se analizó en el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) Tecnai F20 Super Twin TMP, equipado con una fuente de emisión de campos, resolución de 0.1 nm en 200 Kv, magnificación máxima en TEM 1.0 MX, cámara GATAN US 1000XP-P y un detector EDX Oxford Instruments XMAX.

Una vez obtenidas las imágenes se midió el tamaño de las partículas y se calculó una distribución de tamaño de partícula aproximada para cada muestra.

1. NaY/M-750

Tabla A II Distribución de tamaño de cristal de la muestra NaY/M-750

Tamaño (nm) ^a	Porcentaje (%)	Porcentaje acumulativo (%)
0 - 10	8,7	8,7
10 - 100	2,2	10,9
100 - 200	15,2	26,1
200 - 300	28,3	54,3
300 - 400	13,0	67,4
400 - 500	10,9	78,3
500 - 550	10,9	89,1
550 - 750	10,9	100,0 ^b

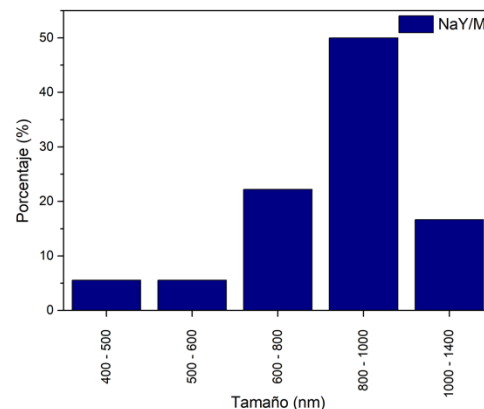


^aSegún las micrografías TEM. ^b46 partículas medidas

2. NaY/M

Tabla A III Distribución de tamaño de cristal de la muestra NaY/M

Tamaño (nm) ^a	Porcentaje (%)	Porcentaje acumulativo (%)
400 - 500	5,56	5,56
500 - 600	5,56	11,11
600 - 800	22,22	33,33
800 - 1000	50	83,33
1000 - 1400	16,67	100,00 ^b

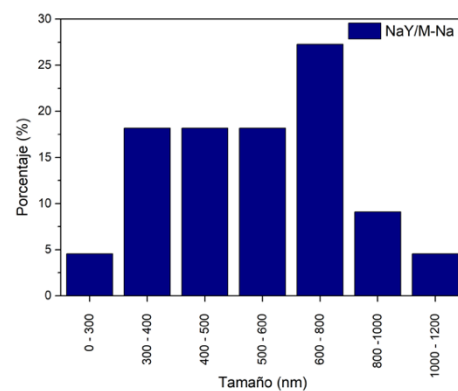


^aSegún las micrografías TEM. ^b18 partículas medidas

3. NaY/M-Na

Tabla A IV Distribución de tamaño de cristal de la muestra NaY/M-Na

Tamaño (nm) ^a	Porcentaje (%)	Porcentaje acumulativo (%)
0 - 300	4,55	4,55
300 - 400	18,18	22,73
400 - 500	18,18	40,91
500 - 600	18,18	59,09
600 - 800	27,27	86,36
800 - 1000	9,09	95,45
1000 - 1200	4,55	100,00 ^b



^aSegún las micrografías TEM. ^b22 partículas medidas

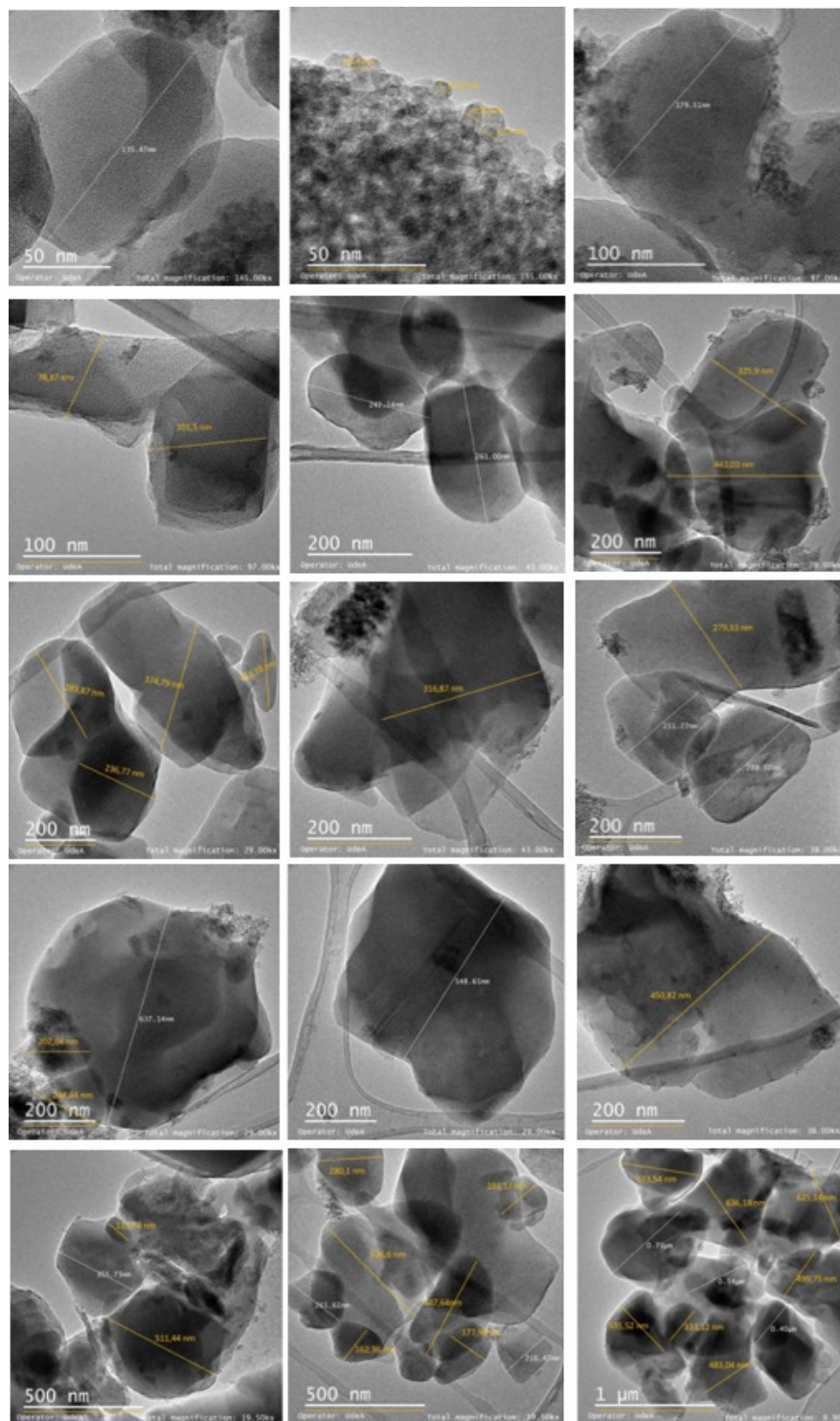


Figura A. 1 Micrografías y mediciones de las partículas de la muestra NaY/M-750

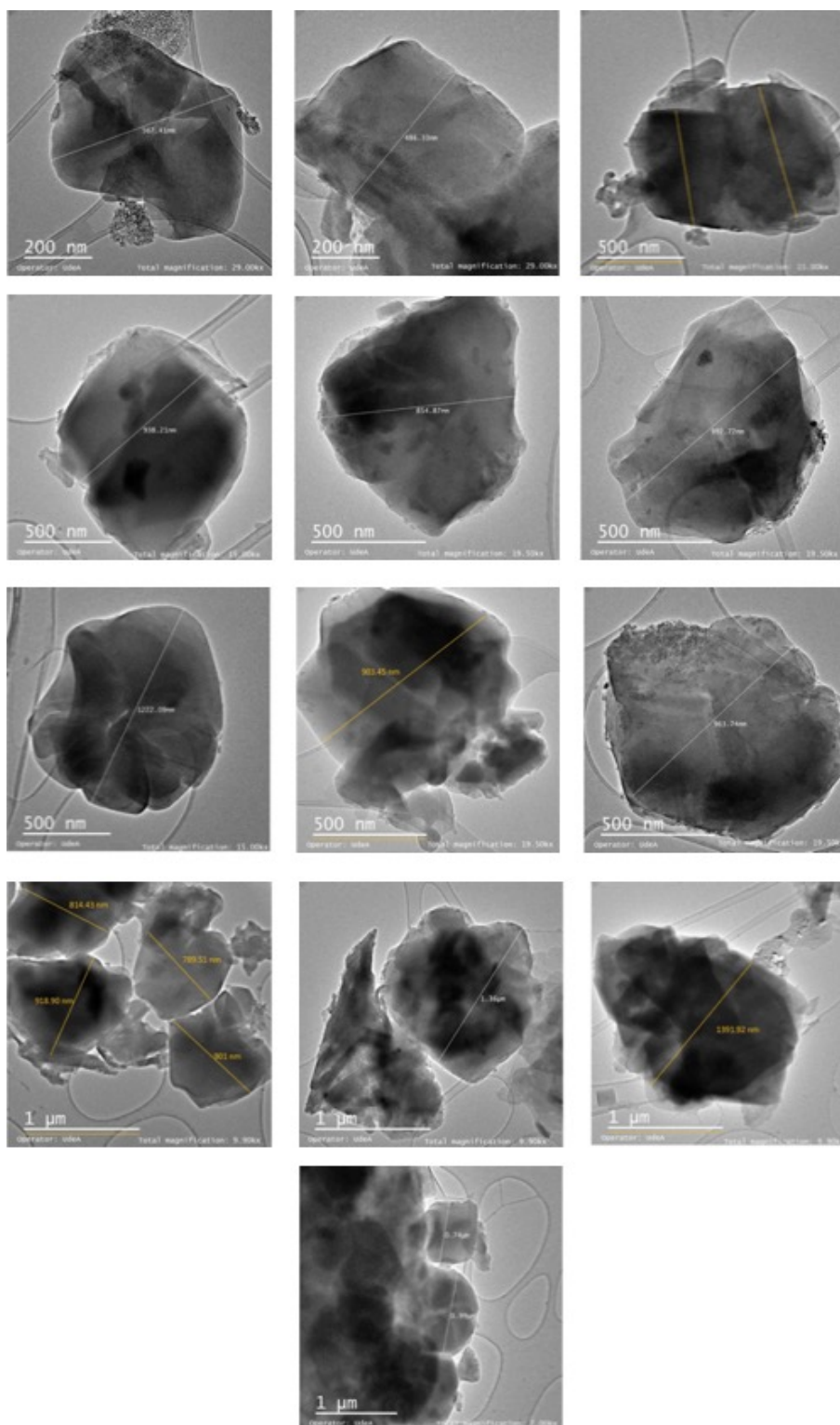


Figura A. 2 Micrografías y mediciones de las partículas de la muestra NaY/M

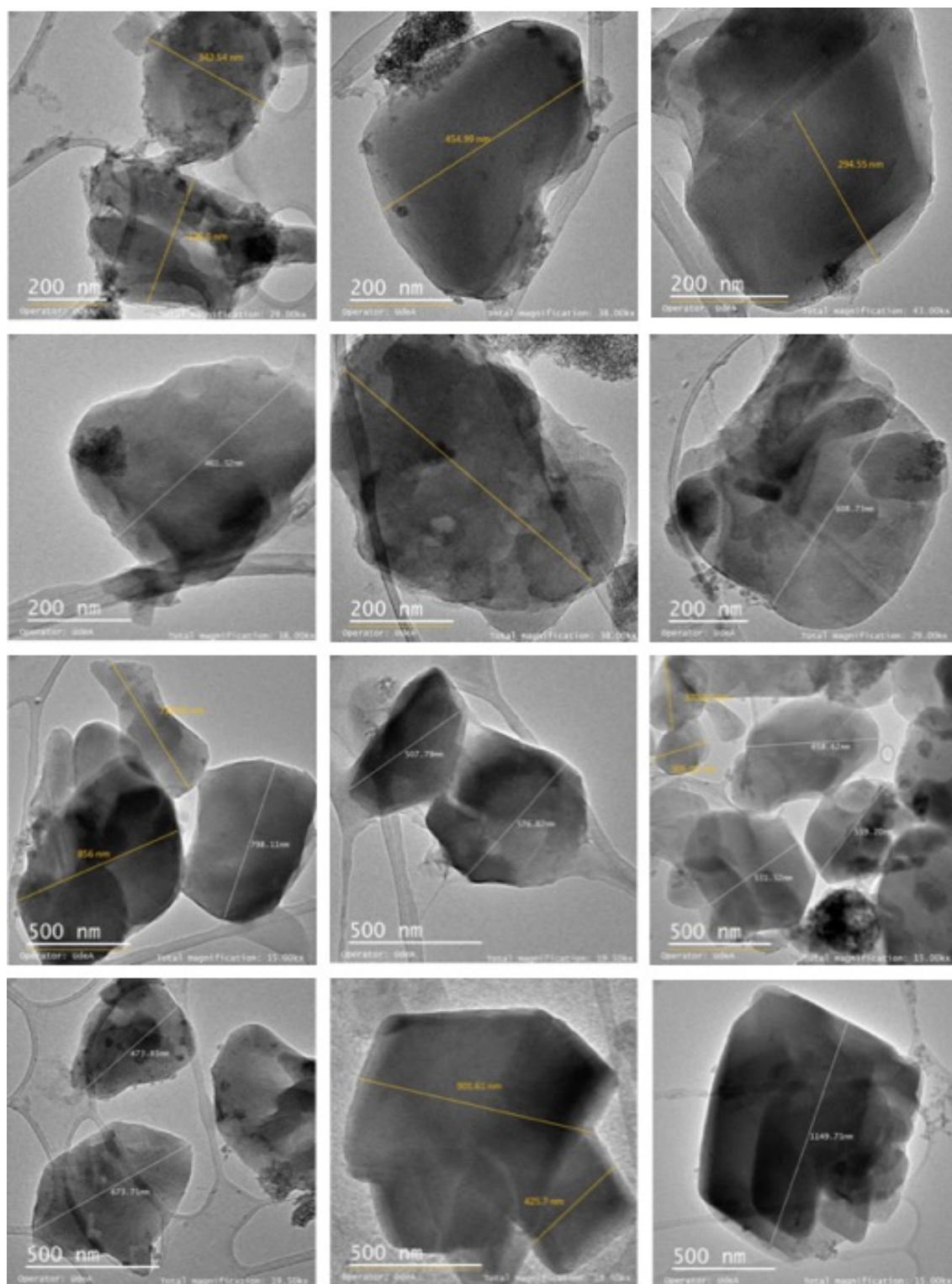
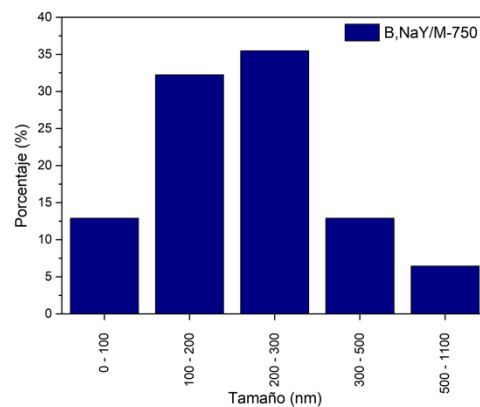


Figura A. 3 Micrografías y mediciones de las partículas de la muestra NaY/M-Na

4. Na[B]Y/M-750

Tabla A V Distribución de tamaño de cristal de la muestra Na[B]Y/M-750

Tamaño (nm) ^a	Porcentaje (%)	Porcentaje acumulativo (%)
0 - 100	12,90	12,90
100 - 200	32,26	45,16
200 - 300	35,48	80,65
300 - 500	12,90	93,55
500 - 1100	6,45	100,00 ^b

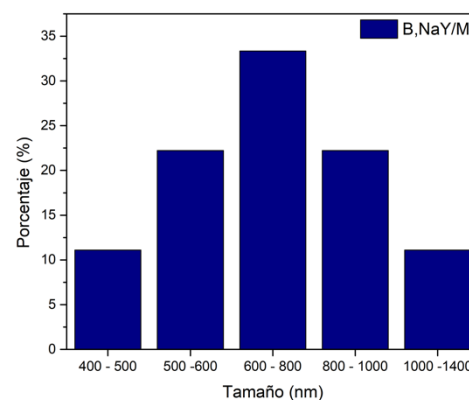


^aSegún las micrografías TEM. ^b31 partículas medidas

5. Na[B]Y/M

Tabla A VI Distribución de tamaño de cristal de la muestra Na[B]Y/M

Tamaño (nm) ^a	Porcentaje (%)	Porcentaje acumulativo (%)
400 - 500	11,11	11,11
500 -600	22,22	33,33
600 - 800	33,33	66,67
800 - 1000	22,22	88,89
1000 -1400	11,11	100,00 ^b

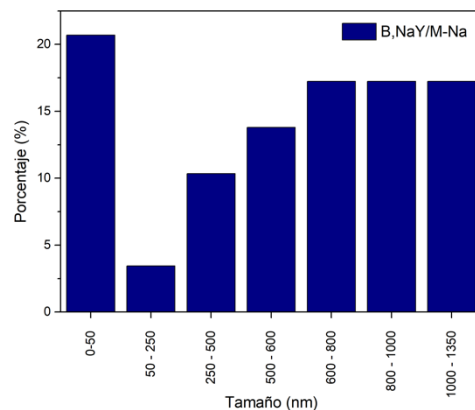


^aSegún las micrografías TEM. ^b18 partículas medidas

6. Na[B]Y/M-Na

Tabla A VII Distribución de tamaño de cristal de la muestra Na[B]Y/M-Na

Tamaño (nm) ^a	Porcentaje (%)	Porcentaje acumulativo (%)
0-50	20,7	20,7
50 - 250	3,4	24,1
250 - 500	10,3	34,5
500 - 600	13,8	48,3
600 - 800	17,2	65,5
800 - 1000	17,2	82,8
1000 - 1350	17,2	100,0 ^b



^aSegún las micrografías TEM. ^b29 partículas medidas

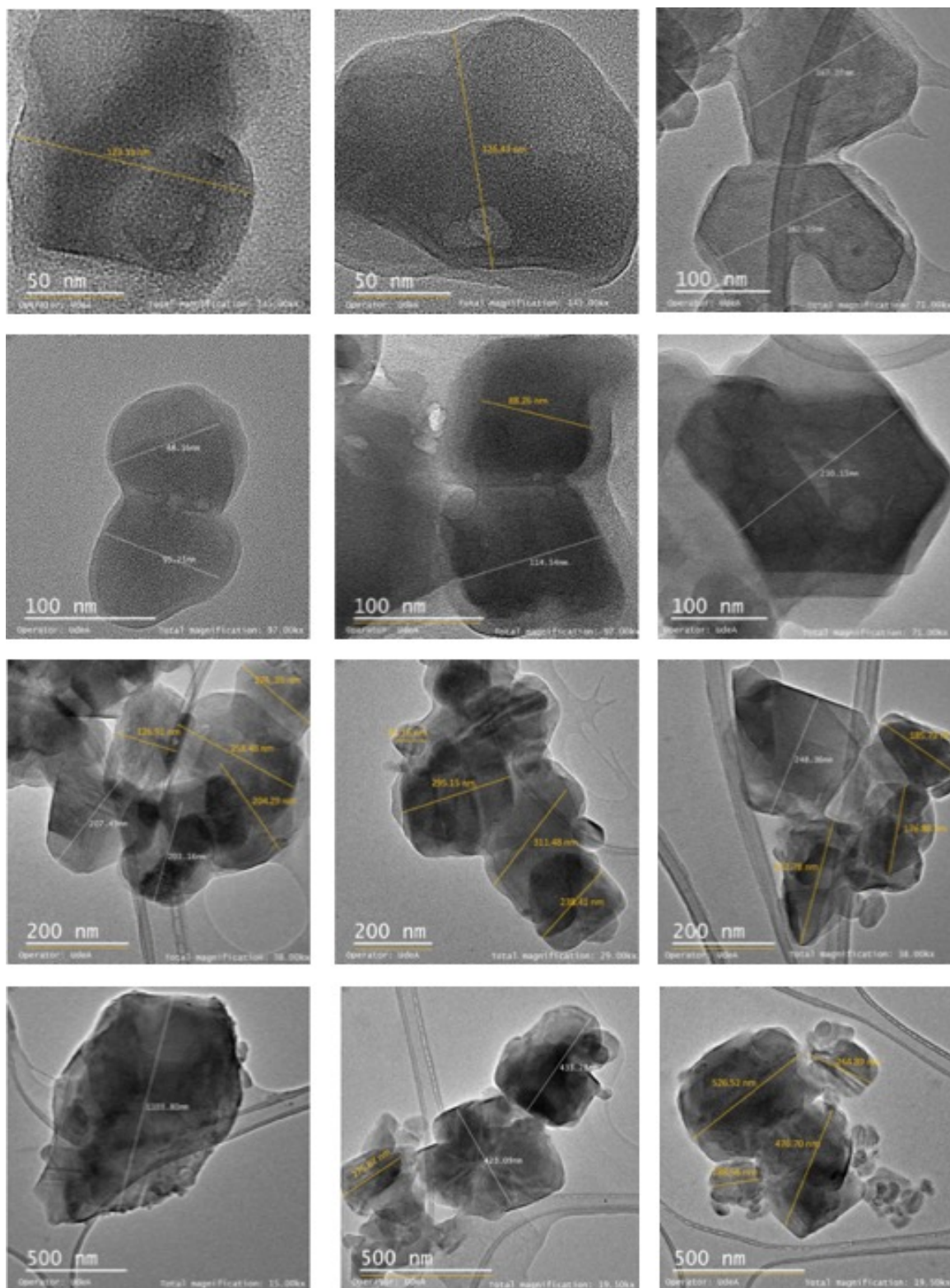


Figura A. 4 Micrografías y mediciones de las partículas de la muestra Na[B]Y/M-

750

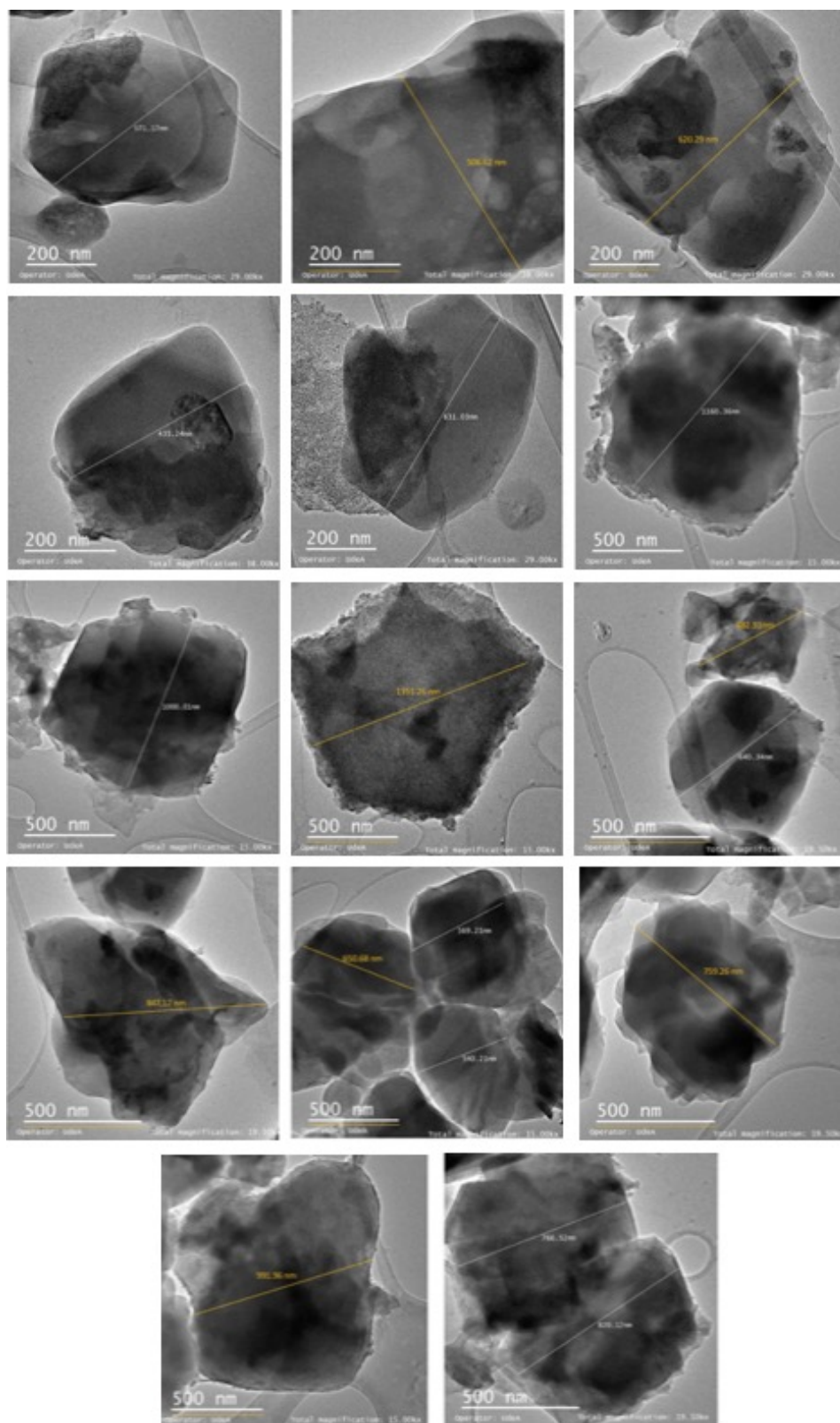


Figura A. 5 Micrografías y mediciones de las partículas de la muestra Na[B]Y/M

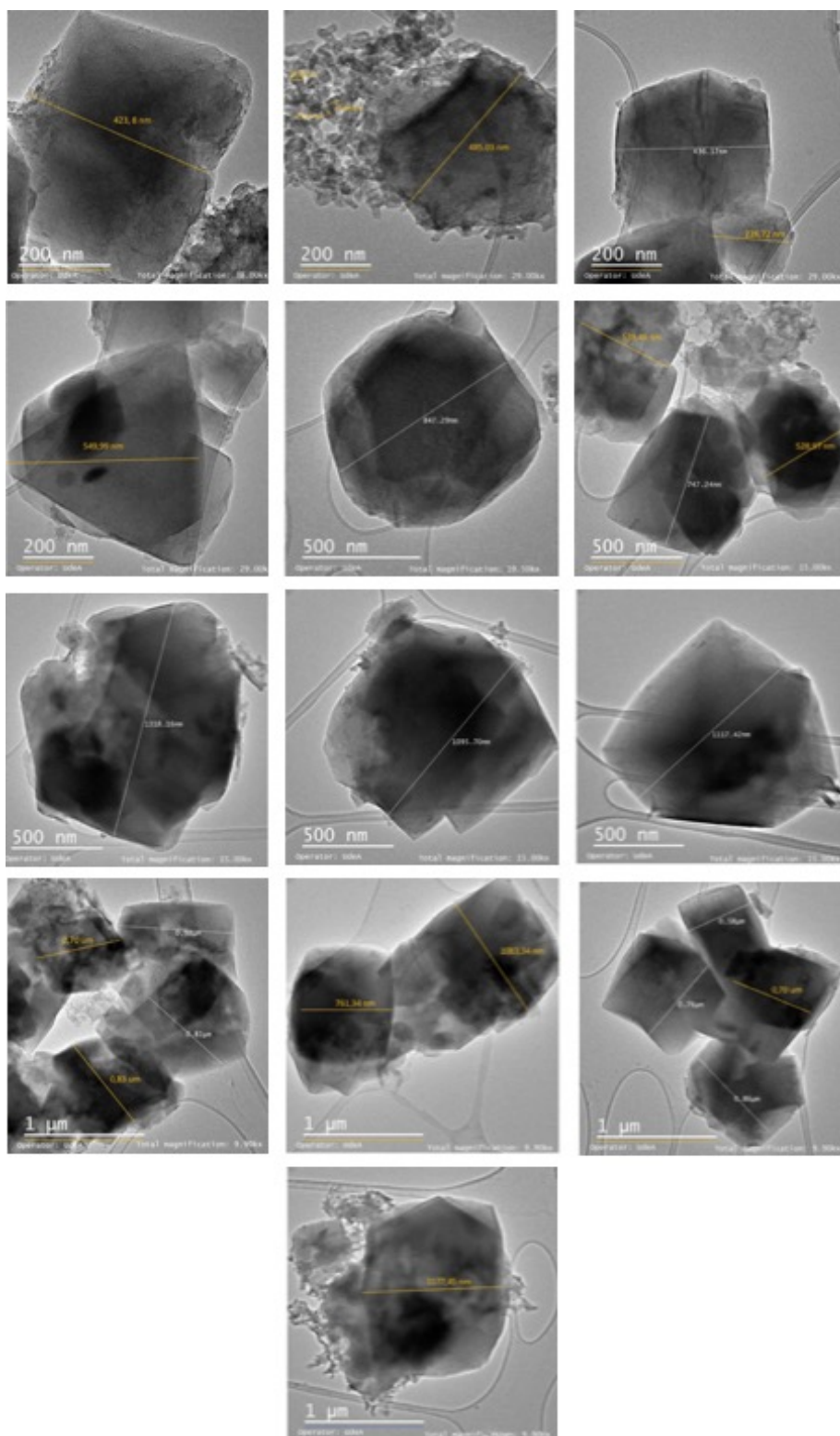


Figura A. 6 Micrografías y mediciones de las partículas de la muestra Na[B]Y/M-Na

ANEXO C: PROFILE MATCHING POR EL MÉTODO DE LE BAIL

Los refinamientos de la estructura por ajuste del perfil de difracción (profile matching) permite asignar intensidades, forma y anchura de picos y background; existen dos técnicas diferentes: el método de Le Bail y el método de Pawley (Ozols *et al.*, 2009). El método de Armel Le Bail consiste en la descomposición del difractograma mediante la extracción de las intensidades (I_{hkl}). Teniendo en cuenta, que existen muestras en las cuales los picos se pueden superponer para valores d similares, se deben predeterminar los valores de celda unidad y grupo espacial para incluirlos durante el ajuste. El algoritmo implica el refinamiento de los parámetros de red, forma e intensidad de los picos para que coincidan con el patrón de difracción medido (y_{obs}) usando mínimos cuadrados (School of Crystallography, Birkbeck College, n.d.).

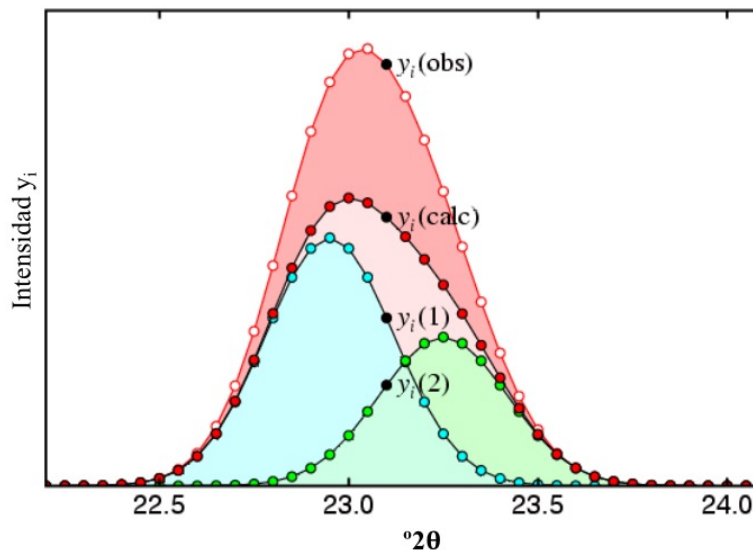


Figura A. 7 Ajuste de la intensidad del pico por el método de Le Bail

Antes del refinamiento se realizó la asignación de las fases de cada una de las muestras obtenidas usando la base de datos SearchMatch. Primero, se indexó el difractograma medido y para obtener los parámetros de red. Luego, se determina el

grupo espacial de acuerdo con la simetría, presencia o ausencia de reflexiones usando la herramienta DICVOL06 incluida en el software Fullprof. Los refinamientos se realizaron por iteración, refinando cada parámetro individualmente usando el software Fullprof.

1. NaY/M-Na

==> RESULTS OF REFINEMENT:

=> No. of fitted parameters: 38

=> Phase No. 1 phase 1: F d -3 m

=> No. of reflections for pattern#: 1: 378/2

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Cell parameters :

24.77283 0.00058

24.77283 0.00058

24.77283 0.00058

90.00000 0.00000

90.00000 0.00000

90.00000 0.00000

=> overall scale factor : 0.000100000 0.000000000

=> Eta(p-v) or m(p-vii) : 1.03887 0.01556

=> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000

=> Halfwidth parameters : 0.12875 0.00732

-0.03118 0.00290

0.01177 0.00032

=> Preferred orientation: 1.00000 0.00000

```

0.00000 0.00000
=> Asymmetry parameters : 0.02562 0.00104
0.01205 0.00029
0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
=> X and y parameters : -0.01826 0.00066
0.00000 0.00000
=> Strain parameters : 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
=> Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000

-----
=> Phase No. 2 phase 2:          P n m a
-----

=> No. of reflections for pattern#: 1: 478/2
==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1
=> Cell parameters :
    9.87076 0.00054
    10.08111 0.00057
    10.13282 0.00069
    90.00000 0.00000
    90.00000 0.00000
    90.00000 0.00000

=> overall scale factor : 0.000100000 0.000000000
=> Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.75228 0.03803
=> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000
=> Halfwidth parameters : -0.71328 0.02695
    0.57923 0.01616

```

```

-0.04058  0.00175
=> Preferred orientation:  1.00000  0.00000
                           0.00000  0.00000
=> Asymmetry parameters : -0.05982  0.00551
                           -0.04060  0.00199
                           0.00000  0.00000
                           0.00000  0.00000
=> X and y parameters   : -0.02563  0.00150
                           0.00000  0.00000
=> Strain parameters    :  0.00000  0.00000
                           0.00000  0.00000
                           0.00000  0.00000
=> Size parameters (G,L):  0.00000  0.00000
                           0.00000  0.00000

-----
=> Phase No. 3 phase 3:           I 41/a m d
-----

=> No. of reflections for pattern#:  1:  138/2
==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN#  1
=> Cell parameters      :
      10.00482  0.00050
      10.00482  0.00050
      10.08713  0.00059
      90.00000  0.00000
      90.00000  0.00000
      90.00000  0.00000
=> overall scale factor :  0.000100000  0.000000000
=> Eta(p-v) or m(p-vii) : -0.06222  0.01881
=> Overall tem. factor  :  0.00000  0.00000
=> Halfwidth parameters :  1.58376  0.06621

```

```

-0.50167  0.02471
 0.05027  0.00236
=> Preferred orientation:  1.00000  0.00000
                          0.00000  0.00000
=> Asymmetry parameters : -0.59635  0.01586
                          -0.27079  0.00705
                          0.00000  0.00000
                          0.00000  0.00000
=> X and y parameters   :  0.00000  0.00000
                          0.00000  0.00000
=> Strain parameters    :  0.00000  0.00000
                          0.00000  0.00000
                          0.00000  0.00000
=> Size parameters (G,L):  0.00000  0.00000
                          0.00000  0.00000

-----
=> Phase No. 4 phase 4:                               C 2/c
-----

=> No. of reflections for pattern#:  1:  390/2
==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN#  1
=> Cell parameters      :
      5.22026  0.00063
      9.15646  0.00235
     20.09422  0.00276
     90.00000  0.00000
     95.36735  0.00782
     90.00000  0.00000
=> overall scale factor :  0.000100000  0.000000000
=> Eta(p-v) or m(p-vii) :  1.64818  0.10908
=> Overall tem. factor  :  0.00000  0.00000

```

=> Halfwidth parameters : 0.80180 0.10464

-0.33510 0.04643

0.04115 0.00539

=> Preferred orientation: 1.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Asymmetry parameters : -0.03737 0.00427

-0.01466 0.00197

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> X and y parameters : -0.05268 0.00428

0.00000 0.00000

=> Strain parameters : 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

==> GLOBAL PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Zero-point: 0.0391 0.0000

=> Cos(theta)-shift parameter : -0.0128 0.0007

=> Sin(2theta)-shift parameter : 0.0000 0.0000

==> RELIABILITY FACTORS WITH ALL NON-EXCLUDED POINTS FOR
PATTERN: 1

=> Cycle: 30 => MaxCycle: 30

=> N-P+C: 4362

=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1

=> Rp: 2.74 Rwp: 3.78 Rexp: 1.63 Chi2: 5.36 L.S. refinement

=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1

=> Rp: 9.63 Rwp: 9.48 Rexp: 4.10 Chi2: 5.36

=> Deviance: 0.236E+05 Dev* : 5.416

=> DW-Stat.: 0.3920 DW-exp: 1.9238

=> N-sigma of the GoF: 203.670

==> RELIABILITY FACTORS FOR POINTS WITH BRAGG CONTRIBUTIONS FOR
PATTERN: 1

=> N-P+C: 4319

=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1

=> Rp: 2.76 Rwp: 3.79 Rexp: 1.63 Chi2: 5.40 L.S. refinement

=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1

=> Rp: 9.59 Rwp: 9.47 Rexp: 4.08 Chi2: 5.40

=> Deviance: 0.236E+05 Dev* : 5.460

=> DW-Stat.: 0.3927 DW-exp: 1.9235

=> N-sigma of the GoF: 204.689

=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 5.40

BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1

=> Phase: 1 phase 1:

=> Bragg R-factor: 0.836 Vol:15202.920(0.615) Fract(%): 0.00(0.00)

=> Rf-factor= 2.22 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

=> Phase: 2 phase 2:

=> Bragg R-factor: 1.05 Vol: 1008.299(0.105) Fract(%): 0.00(0.00)

=> Rf-factor= 2.57 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

=> Phase: 3 phase 3:

=> Bragg R-factor: 1.11 Vol: 1009.685(0.092) Fract(%): 0.00(0.00)

=> Rf-factor= 1.44 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

=> Phase: 4 phase 4:

=> Bragg R-factor: 2.87 Vol: 956.275(0.302) Fract(%): 0.00(0.00)

=> Rf-factor= 9.33 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

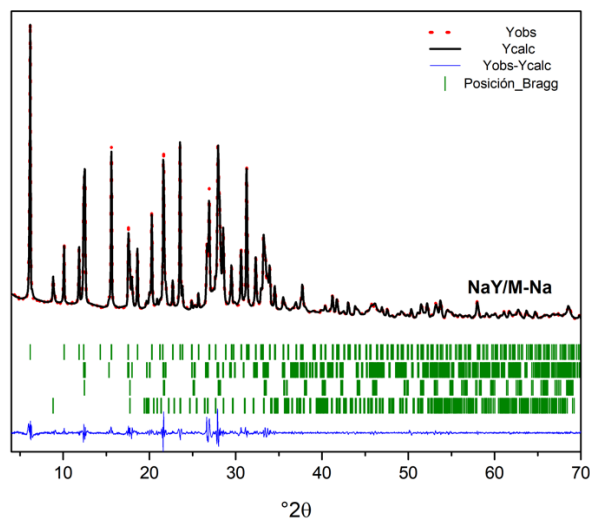


Figura A. 8. Refinamiento del difractograma de la muestra NaY/M-Na

2. Na[B]Y/M-Na

==> RESULTS OF REFINEMENT:

=> No. of fitted parameters: 39

=> Phase No. 1 phase 1: F d -3 m

=> No. of reflections for pattern#: 1: 378/2

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Cell parameters :

24.76041 0.00062

24.76041 0.00062

24.76041 0.00062

90.00000 0.00000
 90.00000 0.00000
 90.00000 0.00000
 => overall scale factor : 0.000100000 0.000000000
 => Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.85835 0.01369
 => Overall tem. factor : 0.00000 0.00000
 => Halfwidth parameters : 0.11308 0.00733
 -0.03823 0.00299
 0.01481 0.00032
 => Preferred orientation: 1.00000 0.00000
 0.00000 0.00000
 => Asymmetry parameters : 0.02122 0.00108
 0.01325 0.00028
 0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000
 => X and y parameters : -0.01199 0.00061
 0.00000 0.00000
 => Strain parameters : 0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000
 => Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000

=> Phase No. 2 phase 2: P n m a

=> No. of reflections for pattern#: 1: 480/2
 ==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1
 => Cell parameters :
 9.85858 0.00046
 10.07629 0.00038

10.01656 0.00060

10.07349 0.00086

90.00000 0.00000

90.00000 0.00000

90.00000 0.00000

=> overall scale factor : 0.000100000 0.000000000

=> Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.59197 0.04147

=> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000

=> Halfwidth parameters : 1.14897 0.05626

-0.62983 0.02422

0.09335 0.00275

=> Preferred orientation: 1.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Asymmetry parameters : -0.04313 0.00383

0.01542 0.00164

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> X and y parameters : -0.01298 0.00215

0.00000 0.00000

=> Strain parameters : 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Phase No. 4 phase 4: C 2/c

=> No. of reflections for pattern#: 1: 392/2

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Cell parameters :

5.18132 0.00186
 9.14395 0.00288
 20.00364 0.00437
 90.00000 0.00000
 96.70969 0.01841
 90.00000 0.00000
 => overall scale factor : 0.000100000 0.000000000
 => Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.51973 0.07316
 => Overall tem. factor : 0.00000 0.00000
 => Halfwidth parameters : -2.80806 0.19633
 2.37868 0.09485
 -0.08195 0.01009
 => Preferred orientation: 1.00000 0.00000
 0.00000 0.00000
 => Asymmetry parameters : -0.02472 0.00876
 -0.03051 0.00365
 0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000
 => X and y parameters : -0.02727 0.00251
 0.00000 0.00000
 => Strain parameters : 0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000
 => Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000

 ==> GLOBAL PARAMETERS FOR PATTERN# 1
 => Zero-point: 0.0265 0.0000
 => Cos(theta)-shift parameter : -0.0114 0.0008
 => Sin(2theta)-shift parameter : 0.0000 0.0000

==> RELIABILITY FACTORS WITH ALL NON-EXCLUDED POINTS FOR
PATTERN: 1

=> Cycle: 30 => MaxCycle: 30

=> N-P+C: 4361

=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1

=> Rp: 2.49 Rwp: 3.33 Rexp: 1.63 Chi2: 4.17 L.S. refinement

=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1

=> Rp: 9.43 Rwp: 8.89 Rexp: 4.35 Chi2: 4.17

=> Deviance: 0.183E+05 Dev* : 4.207

=> DW-Stat.: 0.4249 DW-exp: 1.9243

=> N-sigma of the GoF: 147.947

==> RELIABILITY FACTORS FOR POINTS WITH BRAGG CONTRIBUTIONS FOR
PATTERN: 1

=> N-P+C: 4344

=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1

=> Rp: 2.49 Rwp: 3.33 Rexp: 1.63 Chi2: 4.18 L.S. refinement

=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1

=> Rp: 9.40 Rwp: 8.88 Rexp: 4.35 Chi2: 4.18

=> Deviance: 0.183E+05 Dev* : 4.216

=> DW-Stat.: 0.4258 DW-exp: 1.9242

=> N-sigma of the GoF: 148.045

=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 4.18

BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1

=> Phase: 1 phase 1:

=> Bragg R-factor: 0.956 Vol:15180.062(0.654) Fract(%): 0.00(0.00)

=> Rf-factor= 1.74 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

=> Phase: 2 phase 2:

=> Bragg R-factor: 1.16 Vol: 1011.129(0.094) Fract(%): 0.00(0.00)

=> Rf-factor= 2.72 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

=> Phase: 3 phase 3:

=> Bragg R-factor: 0.295 Vol: 1010.688(0.121) Fract(%): 0.00(0.00)

=> Rf-factor= 1.34 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

=> Phase: 4 phase 4:

=> Bragg R-factor: 1.10 Vol: 941.237(0.495) Fract(%): 0.00(0.00)

=> Rf-factor= 4.54 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

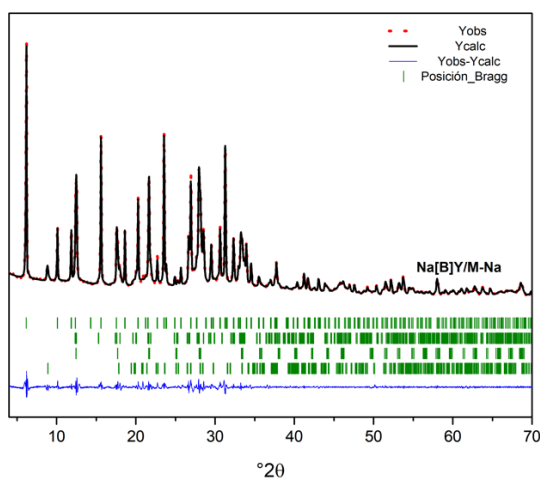


Figura A. 9. Refinamiento del difractograma de la muestra Na[B]Y/M-Na

3. NaY/M

==> RESULTS OF REFINEMENT:

=> No. of fitted parameters: 29

=> Phase No. 1 phase 1: F d -3 m

=> No. of reflections for pattern#: 1: 374/2

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Cell parameters :

24.70707 0.00056

24.70707 0.00056

24.70707 0.00056

90.00000 0.00000

90.00000 0.00000

90.00000 0.00000

=> overall scale factor : 0.000100000 0.000000000

=> Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.89646 0.01661

=> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000

=> Halfwidth parameters : 0.08113 0.00442

-0.03978 0.00242

0.01350 0.00034

=> Preferred orientation: 1.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Asymmetry parameters : 0.02526 0.00115

0.01246 0.00034

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> X and y parameters : -0.00638 0.00067

0.00000 0.00000

=> Strain parameters : 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Phase No. 2 phase 2: I 41/a m d

=> No. of reflections for pattern#: 1: 138/2

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Cell parameters :

10.02693 0.00079

10.02693 0.00079

10.06079 0.00086

90.00000 0.00000

90.00000 0.00000

90.00000 0.00000

=> overall scale factor : 0.000100000 0.000000000

=> Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.81388 0.04738

=> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000

=> Halfwidth parameters : 0.43784 0.11371

0.06071 0.04187

0.01738 0.00370

=> Preferred orientation: 1.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Asymmetry parameters : -0.01294 0.00395

-0.00305 0.00159

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> X and y parameters : -0.01306 0.00197

0.00000 0.00000

=> Strain parameters : 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Phase No. 3 phase 3: C 2/c

=> No. of reflections for pattern#: 1: 397/2

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

```

=> Cell parameters      :
      5.22580  0.00065
      9.00103  0.00101
      20.14686 0.00108
      90.00000 0.00000
      96.03168 0.01147
      90.00000 0.00000

=> overall scale factor :  0.000100000  0.000000000

=> Eta(p-v) or m(p-vii) :  1.05424  0.04202

=> Overall tem. factor :  0.00000  0.00000

=> Halfwidth parameters : -0.11980  0.02551
      0.13949  0.01246
      0.00653  0.00131

=> Preferred orientation:  1.00000  0.00000
      0.00000  0.00000

=> Asymmetry parameters : -0.00490  0.00254
      -0.00131  0.00104
      0.00000  0.00000
      0.00000  0.00000

=> X and y parameters   : -0.02039  0.00165
      0.00000  0.00000

=> Strain parameters    :  0.00000  0.00000
      0.00000  0.00000
      0.00000  0.00000

=> Size parameters (G,L):  0.00000  0.00000
      0.00000  0.00000

==> GLOBAL PARAMETERS FOR PATTERN# 1
=> Zero-point: -0.0674  0.0000
=> Cos( theta)-shift parameter :  0.0674  0.0008
=> Sin(2theta)-shift parameter :  0.0000  0.0000

```

==> RELIABILITY FACTORS WITH ALL NON-EXCLUDED POINTS FOR
PATTERN: 1

=> Cycle: 13 => MaxCycle: 30

=> N-P+C: 4371

=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1

=> Rp: 2.22 Rwp: 3.07 Rexp: 1.64 Chi2: 3.48 L.S. refinement

=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1

=> Rp: 12.6 Rwp: 11.2 Rexp: 5.98 Chi2: 3.48

=> Deviance: 0.154E+05 Dev* : 3.513

=> DW-Stat.: 0.4482 DW-exp: 1.9197

=> N-sigma of the GoF: 115.964

==> RELIABILITY FACTORS FOR POINTS WITH BRAGG CONTRIBUTIONS FOR
PATTERN: 1

=> N-P+C: 4334

=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1

=> Rp: 2.23 Rwp: 3.08 Rexp: 1.65 Chi2: 3.50 L.S. refinement

=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1

=> Rp: 12.5 Rwp: 11.1 Rexp: 5.95 Chi2: 3.50

=> Deviance: 0.153E+05 Dev* : 3.532

=> DW-Stat.: 0.4496 DW-exp: 1.9194

=> N-sigma of the GoF: 116.356

=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 3.51

BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1

=> Phase: 1 phase 1:

=> Bragg R-factor: 1.16 Vol:15082.170(0.587) Fract(%): 0.00(0.00)

=> Rf-factor= 1.78 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

=> Phase: 2 phase 2:

=> Bragg R-factor: 0.596 Vol: 1011.504(0.141) Fract(%): 0.00(0.00)

=> Rf-factor= 1.92 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

=> Phase: 3 phase 3:

=> Bragg R-factor: 1.50 Vol: 942.413(0.166) Fract(%): 0.00(0.00)

=> Rf-factor= 4.96 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

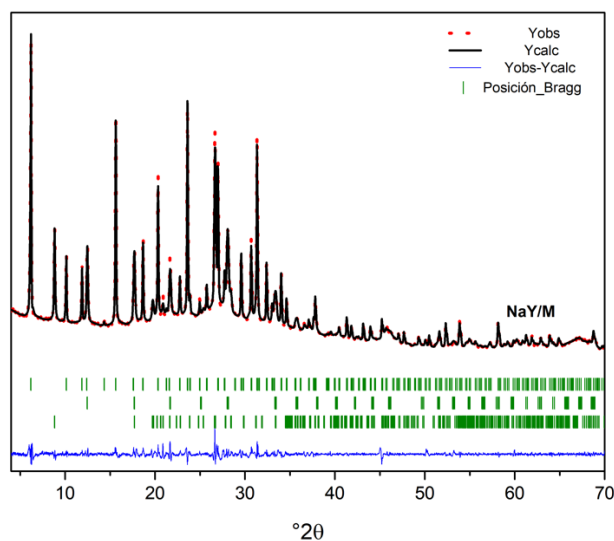


Figura A. 10. Refinamiento del difractograma de la muestra NaY/M

4. Na[B]Y/M

==> RESULTS OF REFINEMENT:

=> No. of fitted parameters: 29

=> Phase No. 1 phase 1: F d -3 m

=> No. of reflections for pattern#: 1: 374/2

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Cell parameters :

24.70469 0.00056

24.70469 0.00056

24.70469 0.00056

90.00000 0.00000

90.00000 0.00000

90.00000 0.00000

=> overall scale factor : 0.000100000 0.000000000

=> Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.97779 0.02032

=> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000

=> Halfwidth parameters : 0.06501 0.00437

-0.03014 0.00260

0.01227 0.00039

=> Preferred orientation: 1.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Asymmetry parameters : 0.02852 0.00128

0.01177 0.00041

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> X and y parameters : -0.00646 0.00075

0.00000 0.00000

=> Strain parameters : 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Phase No. 2 phase 2:I 41/a m d

=> No. of reflections for pattern#: 1: 138/2

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Cell parameters :

10.01807 0.00087

10.01807 0.00087

10.07304 0.00090

90.00000 0.00000

90.00000 0.00000

90.00000 0.00000

=> overall scale factor : 0.000100000 0.000000000

=> Eta(p-v) or m(p-vii) : 1.19665 0.07803

=> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000

=> Halfwidth parameters : 0.37464 0.09230

-0.11203 0.03669

0.02890 0.00372

=> Preferred orientation: 1.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Asymmetry parameters : -0.00376 0.00473

0.00339 0.00205

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> X and y parameters : -0.01863 0.00312

0.00000 0.00000

=> Strain parameters : 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Phase No. 3 phase 3: C 2/c

=> No. of reflections for pattern#: 1: 400/2

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Cell parameters :

5.26980 0.00116

8.96546 0.00143

20.14945 0.00091

90.00000 0.00000

95.49674 0.01464

90.00000 0.00000

=> overall scale factor : 0.000100000 0.000000000

=> Eta(p-v) or m(p-vii) : 1.00046 0.03071

=> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000

=> Halfwidth parameters : 0.74270 0.06284

-0.08157 0.01927

0.01776 0.00129

=> Preferred orientation: 1.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Asymmetry parameters : -0.01866 0.00208

-0.00104 0.00073

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> X and y parameters : -0.02015 0.00126

0.00000 0.00000

=> Strain parameters : 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

==> GLOBAL PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Zero-point: 0.0306 0.0000

=> Cos(theta)-shift parameter : -0.0059 0.0008

=> Sin(2theta)-shift parameter : 0.0000 0.0000

==> RELIABILITY FACTORS WITH ALL NON-EXCLUDED POINTS FOR
PATTERN: 1

=> Cycle: 24 => MaxCycle: 30

=> N-P+C: 4371

=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1

=> Rp: 1.92 Rwp: 2.58 Rexp: 1.65 Chi2: 2.43 L.S. refinement

=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1

=> Rp: 14.7 Rwp: 11.9 Rexp: 7.61 Chi2: 2.43

=> Deviance: 0.108E+05 Dev* : 2.467

=> DW-Stat.: 0.5686 DW-exp: 1.9197

=> N-sigma of the GoF: 67.029

==> RELIABILITY FACTORS FOR POINTS WITH BRAGG CONTRIBUTIONS FOR
PATTERN: 1

=> N-P+C: 4328

=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1

=> Rp: 1.92 Rwp: 2.59 Rexp: 1.66 Chi2: 2.44 L.S. refinement

=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1

=> Rp: 14.5 Rwp: 11.8 Rexp: 7.57 Chi2: 2.44

=> Deviance: 0.107E+05 Dev* : 2.477

=> DW-Stat.: 0.5721 DW-exp: 1.9193

=> N-sigma of the GoF: 67.126

=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 2.46

BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1

=> Phase: 1 phase 1:
=> Bragg R-factor: 1.22 Vol:15077.811(0.594) Fract(%): 0.00(0.00)
=> Rf-factor= 2.13 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

=> Phase: 2 phase 2:
=> Bragg R-factor: 0.844 Vol: 1010.948(0.153) Fract(%): 0.00(0.00)
=> Rf-factor= 3.21 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

=> Phase: 3 phase 3:
=> Bragg R-factor: 1.30 Vol: 947.606(0.261) Fract(%): 0.00(0.00)
=> Rf-factor= 6.83 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

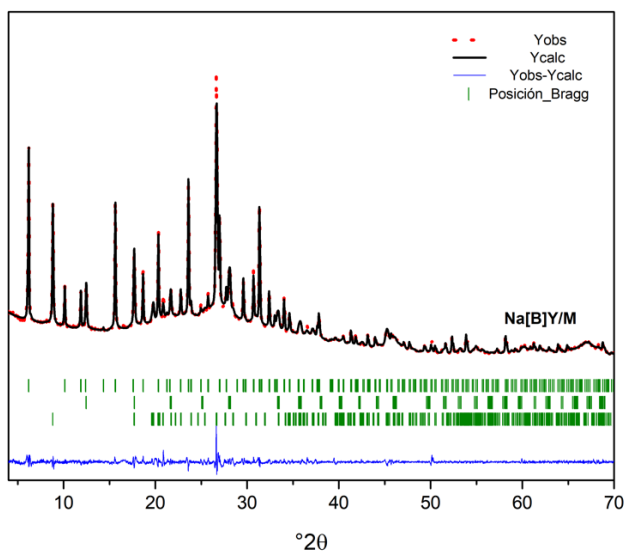


Figura A. 11. Refinamiento del difractograma de la muestra Na[B]Y/M

ANEXO D: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE Na[B]Y

Las zeolitas se sintetizaron siguiendo la metodología propuesta por Mi y col. usando una solución alcalina de $\text{NaBO}_2(\text{ac})$ como fuente de boro (Mi *et al.*, 2017). La forma NH_4^+ se obtuvo por intercambio iónico con una solución NH_4NO_3 a 80 °C por 2 h (relación solución/zeolita = 10).

Se realizaron experimentos de RMN usando giro en el ángulo mágico para caracterizar el ambiente químico del boro en la muestra Na[B]Y. Los espectros ^{11}B -RMN se midieron en el espectrómetro Bruker Avance operando a 9.4 T, sintonizado a 128.07 MHz, una velocidad de giro de muestra a 8 kHz y usando una secuencia de pulsos zgbs.

Resultados

Las muestras NaY y Na[B]Y exhibieron perfiles de difracción típicos de la estructura FAU, los resultados del refinamiento por el método Le Bail se presentan en la tabla A.VIII. Encontrando una ligera disminución en los parámetros de red, posiblemente asociada a la presencia de boro, la cual se confirmó por ICP-AES y ^{11}B -RMN.

Tabla A VIII Parámetros de red de las muestras NaY y Na[B]Y

Muestra	Grupo espacial	a (Å)	Volumen (Å ³)	Si/Al	B (mg/kg)
NaY	Fd-3m	24.63506 (0.00060)	14950.684 (0.630)	3.0	-
Na[B]Y	Fd-3m	24.63138 (0.00066)	14943.981 (0.690)	2.6	153.4

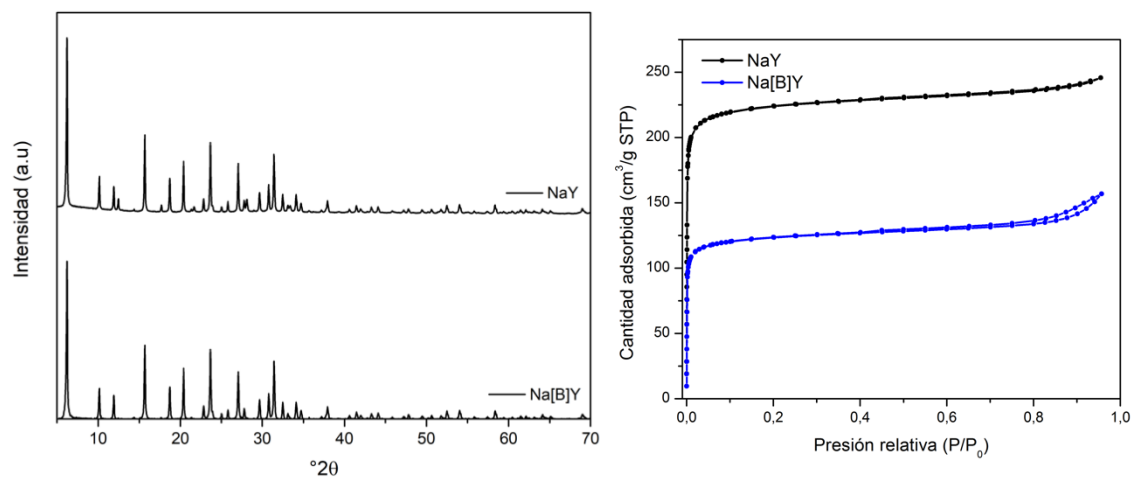


Figura A. 12 Difractogramas de rayos X e isothermas de adsorción de Ar a $-186\text{ }^{\circ}\text{C}$ de las zeolitas NaY y Na[B]Y

De acuerdo con los espectros ^{11}B -RMN, se observaron dos señales asociadas con ambientes de boro en 19 y 28 ppm, las cuales se asignaron como especies de coordinación tetraédrica (BO_4) y trigonal (BO_3), respectivamente.

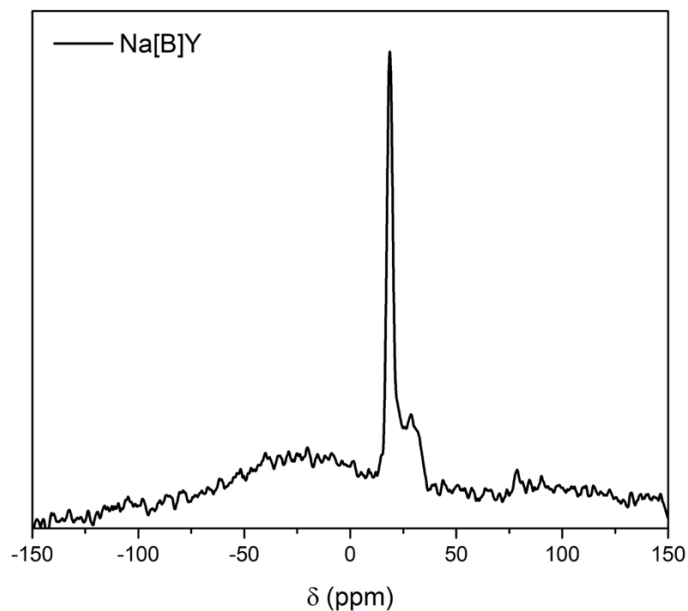


Figura A. 13 Espectro ^{11}B -RMN de la muestra Na[B]Y adquirido a 9.4 T.

Tabla A IX Propiedades texturales determinadas por adsorción de argón a $-186\text{ }^{\circ}\text{C}$ de las muestras NaY y Na[B]Y

Muestra	A_{BET} (m²/g)	A_{Micro} (m²/g)
NaY	795	553
Na[B]Y	433	294

BIBLIOGRAFÍA

Mi, S., Wei, T., Sun, J., Liu, P., Li, X., Zheng, Q., Gong, K., Liu, X., Gao, X., Wang, B., Zhao, H., Liu, H. & Shen, B. (2017) Catalytic function of boron to creating interconnected mesoporosity in microporous Y zeolites and its high performance in hydrocarbon cracking. *Journal of Catalysis*, 347, 116–126

ANEXO E: ROL DE LAS TIERRAS RARAS EN CATALIZADORES DE CRAQUEO CATALÍTICO

El catalizador de FCC está en constante necesidad de mejorar principalmente su estabilidad hidrotérmica, actividad y combatir el efecto de metales contaminantes. Como se ha mencionado antes, el catalizador de craqueo catalítico es un sistema multicomponente que se constituye por un componente activo (zeolita) y una matriz de silicato y aluminato. La zeolita Y, empleada en este trabajo, se sintetiza de forma inactiva usando sodio (Na^+) como contraión para neutralizar la carga de la red, por lo que es necesario intercambiar con amonio o tierras raras para incrementar su estabilidad y actividad catalítica. Las tierras raras (RE) más empleadas en los catalizadores de FCC son el Lantano (La) y el Cerio (Ce) y, su efecto sobre la zeolita Y se asocia con minimizar la desaluminización bajo condiciones hidrotérmicas, lo que incrementa la actividad por gramo de zeolita y mejora la reacciones de transferencia de hidrógeno (Sousa-Aguiar *et al.*, 2013). Lo anterior, hace que la demanda en el consumo de óxidos de tierras raras se aumente, donde específicamente, para el año 2016, la industria de catalizadores consumió el 16 % (25000 toneladas) del total global (Akah, 2017).

Localización de las tierras raras en la red de la zeolita Y:

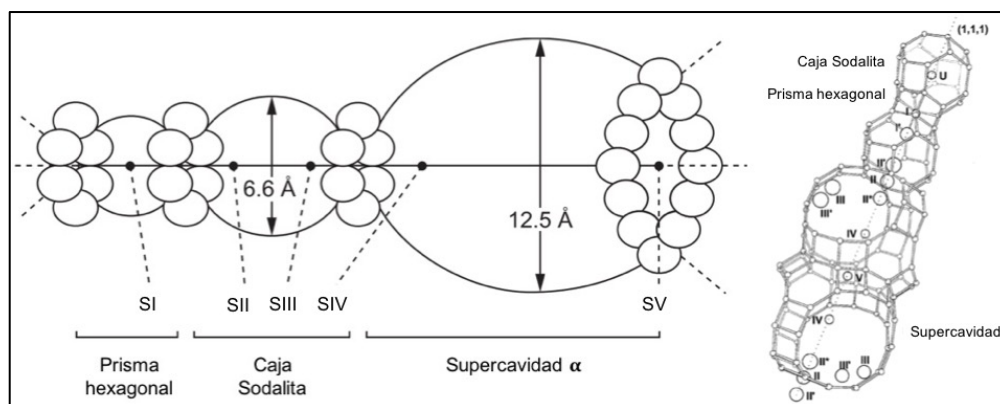


Figura A. 14 Sitios cristalográficos de átomos extra-red en la zeolita Y (modificado de Sels & Kustov, 2016 y Frising & Leflaive, 2008).

Para entender los efectos de las RE sobre la zeolita Y, se deben identificar las posiciones extra-red de los cationes intercambiables (Fig. A.14) (Frasing & Leflaive, 2008; Sels & Kustov, 2016). Inicialmente, los cationes Na^+ están en los sitios SII (cerca de la ventana hexagonal, entre la caja sodalita y la supercavidad); éste sitio es el más estable ya que minimiza la repulsión electrostática catión-catión, por lo que éste sitio casi siempre está completamente ocupado con su máximo de 32 (Frasing & Leflaive, 2008). Por el contrario, después del intercambio iónico, las RE se localizan en los sitios SIV y SV de la supercavidad y pueden migrar a posiciones en prisma hexagonal o caja sodalita después de la calcinación (Sels & Kustov, 2016). Particularmente, se ha reportado que el lantano La^{3+} ocupa la posición SV (en el centro de la ventana del anillo-12 de la supercavidad) y puede migrar a la posición SII después de la calcinación (Frasing & Leflaive, 2008; Sousa-Aguiar *et al.*, 2013).

Efecto en la estabilidad térmica del catalizador FCC

Durante los procesos de reacción-regeneración, los catalizadores FCC operan a condiciones de temperatura que varía entre moderada y alta (500 °C – 800 °C). Además, durante el despojo, el catalizador gastado entra en contacto con una corriente de vapor de arrastre que se utiliza para remover parte de los hidrocarburos que continúan adsorbidos en la superficie o los poros de las partículas de catalizador (Sadeghbeigi, 2012). Éstas condiciones de temperatura y vapor durante el ciclo de FCC, son severas y conducen a la desaluminización de la zeolita (disminución de la cristalinidad, colapso de la estructura) y, por lo tanto, a la pérdida progresiva de sitios ácidos y la actividad del catalizador (Fig. A-15a) (Zhang *et al.*, 2019). Uno de los mecanismos propuestos para la desaluminización de la zeolita consiste en (Zhang *et al.*, 2019):

1. Ruptura del enlace Al-O desde Si-O(H)-Al y es una ruptura reversible, causada por el calentamiento y sin involucrar moléculas de agua.

2. A continuación, bajo la acción de 3 moléculas de H_2O , 3 enlaces Si-O-Al remanentes son rotos de manera sucesiva en Al-O. Esto resulta en la formación del nido de hidroxilos $\text{Si}(\text{OH})_4$ y el primer aluminio extra-red en forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$.
3. El $\text{Al}(\text{OH})_3$ reaccionará con sitios ácidos de Brønsted y se convierte en otras formas como $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ o $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$.

Por su parte, la mejora en la estabilidad estructural después del intercambio con RE se atribuye a la formación de enlaces coordinados entre cationes RE y átomos de oxígeno de la red cristalina. Los enlaces RE-O-RE dentro de las cavidades estabilizan la zeolita debido a la formación de enlaces puente entre los tetraédros estructurales (Sousa-Aguiar *et al.*, 2013). Se ha propuesto que la resistencia de estos enlaces al tratamiento hidrotérmico en condiciones severas justifican el incremento de la estabilidad de zeolitas REY (Ward, 1969; Sousa-Aguiar *et al.*, 2013). Sin embargo, aún no se ha definido un mecanismo de estabilización.

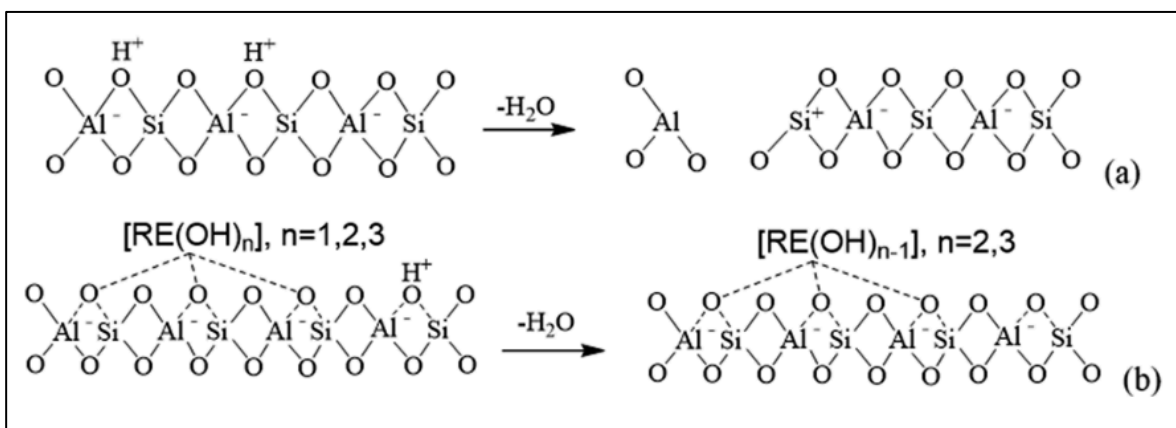


Figura A. 15 a) Proceso de deshidratación sin tierras raras, b) deshidratación después de la estabilización con tierras raras (Zhang *et al.*, 2019).

También, se ha demostrado que la polarización de $[\text{RE}(\text{OH})_n]^{(3-n)}$ ($n = 1, 2$) y RE^{3+} proveniente de la deshidratación de $\text{RE}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ aumenta la carga positiva cerca del átomo de Al y mejora la estabilidad del enlace Al-O (Li *et al.*, 2011). El modelo de

coordinación relativo de estas especies sería que: un solo ion de $[\text{RE}(\text{OH})_n]^{(3-n)}$ ($n = 1, 2$) coordine con 3 átomos de oxígeno de la red; dos iones RE^{3+} , bien deshidratados, reemplacen 6 H^+ desde sitios Si-O(H)-Al en la forma $[\text{RE-OH-RE}]^{5+}$ y libere un H^+ (Fig. A-16b). Así, la deshidroxilación ocurre entre $[\text{RE}(\text{OH})_n]^{(3-n)}$ ($n = 1, 2$) y Si-O(H)-Al , luego el sitio del defecto estructural se reduce y, por lo tanto, la estabilidad de la red se mejora (Zhang *et al.*, 2019).

Como se mencionó anteriormente, los iones de RE pueden migrar a cavidades de menor tamaño después de la calcinación. Una vez en esta localización, las RE forman puentes con átomos de oxígeno de la red, estabilizando la estructura. Zhang y col. propusieron un modelo de coordinación de las especies iónicas de tierras raras en la estabilización de estructural hidrotérmica de la zeolita Y, las formas de los cationes en las posiciones SII según la electronegatividad y las posibles estructuras puente de tierras raras que contienen oxígeno, como $[\text{RE-O-RE}]^{4+}$, $[(\text{OH})\text{-RE}\text{-(OH)}]^+$, $[\text{RE}_3(\text{OH})]^{8+}$, $[\text{RE}\text{-(OH)-RE}]^{5+}$, $[\text{RE-O}_2\text{-RE}]^{2+}$ y $[\text{RE-O}_2\text{-RE(OH)}]^+$ (Fig. A.16). El mecanismo de transferencia de las RE dentro de la zeolita Y, estaría descrito por los siguientes pasos (Akah, 2017):

1. Inicialmente, los iones RE existen en solución acuosa como $\text{RE}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ y se localizan en la supercavidad para producir $\text{RE}(\text{OH})^{2+}$ vía deshidratación durante la calcinación y tratamientos hidrotérmicos: $\text{RE}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+} \rightarrow \text{RE}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$.
2. El catión $\text{RE}(\text{OH})^{2+}$ tiene un diámetro aproximado de 0.23 nm y la caja sodalita 0.66 nm (Fig. I-1), lo cual permite la migración de estos cationes desde la supercavidad hacia la caja sodalita: $\text{RE}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ (supercavidad) $\rightarrow \text{RE}(\text{OH})^{2+}$ (caja sodalita)
3. Subsecuentemente, los cationes $\text{RE}(\text{OH})^{2+}$ y el oxígeno reaccionan para formar óxidos de RE que luego se extienden inexperadamente a la superficie de la zeolita, en lugar de moverse a la caja sodalita: $2\text{RE}(\text{OH})^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RE}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

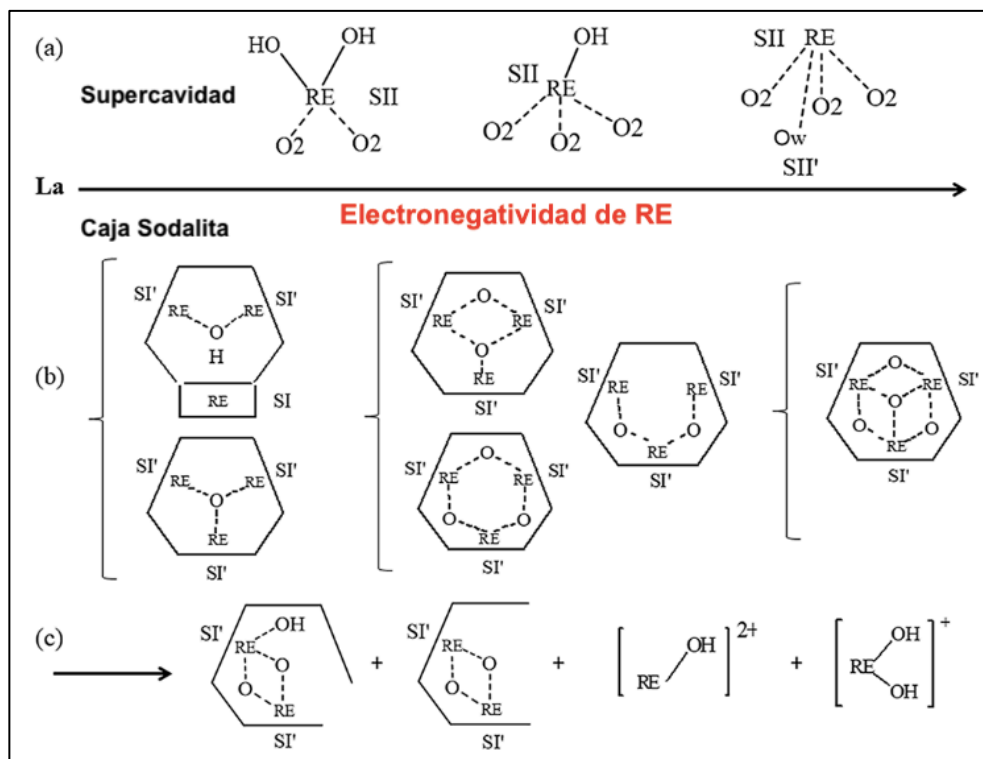


Figura A. 16 Modelo de coordinación de las especies iónicas de tierras raras en la estabilización de estructural hidrotérmica de la zeolita Y (Zhang *et al.*, 2019).

Efecto en la acidez

El catalizador FCC posee sitios ácidos de Brønsted asociados a grupos Si-O(H)-Al y Lewis que se relacionan con las especies de aluminio extra-red. Después de los intercambios iónicos con RE, cada catión trivalente de lantano reemplaza tres cationes monovalentes (H^+ o Na^+) de la zeolita y la hidrólisis parcial de los iones RE hidratados se asocia con la formación de sitios ácidos de Brønsted, donde a mayor radio iónico de átomo RE será mayor el grado de hidrólisis (Sousa-Aguiar *et al.*, 2013):



Este comportamiento se ha observado en muestras con intercambio iónico moderado. No obstante, las muestras con alto intercambio iónico muestran una disminución en el número de sitios ácidos, lo cual puede explicarse con la formación hidroxilo puente:



Así, las tierras raras influyen en la acidez de la zeolita a través de enlaces de coordinación entre RE y los átomos de hidrógeno de la red. Por lo tanto, la adición de RE al catalizador mejora la catálisis ácida; sin embargo, el aumento de las reacciones de transferencia de hidrógeno conducen a mayor desactivación del catalizador por formación de coque (Akah, 2017).

Efecto en la actividad catalítica

De acuerdo con lo descrito anteriormente, el hecho que los cationes de RE estabilicen la estructura e inhiban la desaluminización de la zeolita, significa que los catalizadores intercambiados tendrán una alta concentración de sitios ácidos. En consecuencia, dichos sitios ácidos son más débiles y están más próximos entre sí (Akah, 2017). Bajo estas condiciones, la velocidad de transferencia de hidrógeno se aumenta y favorece la formación de productos más parafínicos. Esta reacción de transferencia de hidrógeno es muy importante en FCC, ya que compite con las reacciones principales (craqueo, isomerización, alquilación), transformando olefinas en parafinas (De La Puente *et al.*, 2000; Sousa-Aguiar *et al.*, 2013; Sels & Kustov, 2016).

Así, en el procesamiento FCC de gasóleos, los catalizadores intercambiados con RE no sólo muestran un aumento en sitios ácidos de Brønsted, sino también tienen un efecto en la actividad y selectividad del catalizador. Generalmente, una alta densidad de sitios ácidos aumentan la actividad pero conllevan a una baja selectividad de coque y las reacciones de transferencia de hidrógeno reducen la

concentración de olefinas y, por lo tanto, el índice RON (Research Octane Number) en la gasolina (Sels & Kustov, 2016; Akah, 2017).

BIBLIOGRAFÍA

- Akah, A. (2017) Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review. *Journal of Rare Earths*, 35, 941–956. The Chinese Society of Rare Earths.
- Frasing, T. & Leflaive, P. (2008) Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 114, 27–63.
- De La Puente, G., Falabella Souza-Aguiar, E., Zanon Zotin, F.M., Doria Camorim, V.L. & Sedran, U. (2000) Influence of different rare earth ions on hydrogen transfer over Y zeolite. *Applied Catalysis A: General*, 197, 41–46.
- Li, Y., Liu, H., Zhu, J., He, P., Wang, P. & Tian, H. (2011) DFT study on the accommodation and role of la species in ZSM-5 zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142, 621–628. Elsevier Inc.
- Sadeghbeigi, R. (2012) Fluid Catalytic Cracking Handbook. P. in: *An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units*. Third edit. Butterworth Heinemann, Oxford, UK, 352 pp.
- Sels, B.F. & Kustov, L.M. (2016) Zeolites and zeolite-like materials. P. in: *Studies in Surface Science and Catalysis*. John Fedror, 13–22 pp.
- 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, 115–122. Elsevier B.V.
- Ward, J.W. (1969) The nature of active sites on zeolites. VIII. Rare earth Y zeolite. *Journal of Catalysis*, 13, 321–327.
- Zhang, L., Qin, Y., Zhang, X., Gao, X. & Song, L. (2019) Further Findings on the Stabilization Mechanism among Modified Y Zeolite with Different Rare Earth Ions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58, 14016–14025. research-article, American Chemical Society.

ANEXO F : REACCIÓN CATALÍTICA USANDO 1,3,5-TRISOPROPILBENCENO COMO MOLÉCULA MODELO

Durante la evaluación de actividad catalítica usando TIPB como molécula modelo es posible obtener productos de reacciones secundarias, además de los productos descritos en el capítulo 5 (1,3-DIPB, IPB y propileno). Particularmente, el 1,4-diisopropilbenceno (1,4-DIPB) es un producto mayoritario de la reacción catalítica con TIPB, el cual se relaciona con reacciones de isomerización y desproporción (vía alquilación):

1. La isomerización de alquil-aromáticos vía unimolecular se inicia con la protonación para formar el anillo aromático protonado (ion carbenio), éste puede reorganizarse mediante el desplazamiento de los sustituyentes (Fig. A.17a). Esta reacción típicamente ocurre al menos con un orden de magnitud más rápido que otras transformaciones del mismo alquil-aromático (Stern *et al.*, 2008). Los isómeros de isopropilbenceno industrialmente importantes son el 1,3- y 1,4-DIPB, ya que sirven como materiales de partida en las rutas sintéticas de resorcinol e hidroquinona. Aún con un catalizador muy activo, una mezcla en equilibrio termodinámico contiene sólo el 0.1 % del isómero 1,2-DIPB (Clark *et al.*, 2008).
2. La reacción de desproporción catalizada por ácido consiste en la formación y rotura de enlaces C-C para formar moléculas de mayor tamaño en medio del craqueo catalítico. En general, esta reacción involucra la formación de un enlace C-C entre un ion carbonio y una olefina, seguido de la transposición del alquilato resultante y la escisión β de la molécula grande (Corma & Wojciechowski, 1985). Así, la formación de 1,4-DIPB se da en el proceso catalítico cuando una molécula de IPB, libre o débilmente adsorbida, ataca al ion carbenio $[\text{IPB}]^+$ para formar el ion carbenio $[\text{IPB-IPB}]^+$, posteriormente transcurre la reacción de desproporción (Fig. A.17b) (Qi *et al.*, 2015). Es importante señalar que la ruta de formación de éstos productos depende del

efecto de confinamiento (tamaño de poro) del catalizador (Margarit *et al.*, 2019).

También se ha descrito la reacción de transalquilación entre el 1,4-DIPB y benceno para formar IPB (Thakur *et al.*, 2016) (Fig. A.17c). Sin embargo, para que esta reacción tenga lugar debe haber una relación benceno/1,4-DIPB adecuada y un tiempo de contacto que permita mantener ambas especies en la superficie por un largo tiempo, de modo que se favorezca la transalquilación por encima de la isomerización y desproporción.

Teóricamente, además de propileno y 1,3-DIPB como productos del craqueo de TIPB a través de una escisión β , la ruptura de un enlace σ podría generar metano, etileno, 1-metil-3,5-di-isopropilbenceno y 1-etilen-3,5-di-isopropilbenceno (Sanchez *et al.*, 2019).

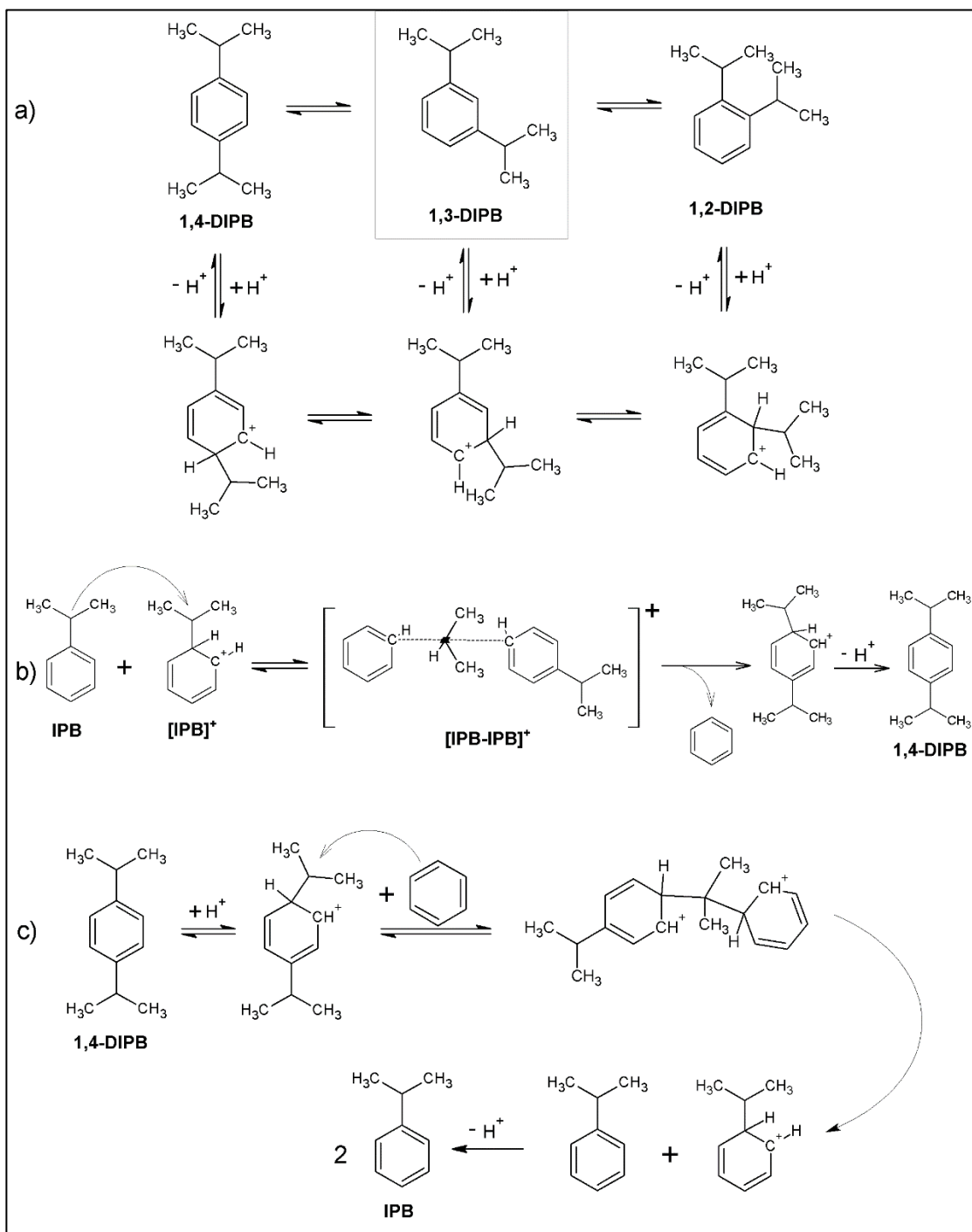


Figura A. 17 Reacciones que involucran 1,4-DIPB: a) isomerización del diisopropilbenceno; b) Reacción de desproporción para obtener 1,4-DIPB y c) Transalquilación de 1,4-DIPB con benceno para formar IPB.

Otros productos líquidos de bajo rendimiento obtenidos son el n-propilbenceno y el etilbenceno. Estos compuestos se forman durante reacciones de transalquilación de isopropilbenceno y su obtención depende de las condiciones de reacción y del catalizador. La producción de n-propilbenceno (n-PB) tiene como factor determinante la temperatura de reacción debido a que requiere la formación de un catión primario desde el propileno libre. Además, se ha reportado que se forma aproximadamente entre 20 ppm – 50 ppm de n-PB respecto al IPB (Stern *et al.*, 2008). Por su parte, el etilbenceno dependiendo de las condiciones de reacción se obtiene en niveles de 5 ppm – 100 ppm en IPB. Se cree que el etilbenceno se forma como subproducto de la polimerización conjunta del IPB, esta cascada de reacciones comienza con la reacción de una olefina con el IPB para formar una parafina ligera (Fig. A.18). El isobutano es el subproducto ligero dominante, no el propano (Stern *et al.*, 2008). Debido a las bajas temperaturas empleadas en estos procesos, estas reacciones son limitadas y por tanto la formación de estos subproductos se mantiene al mínimo.

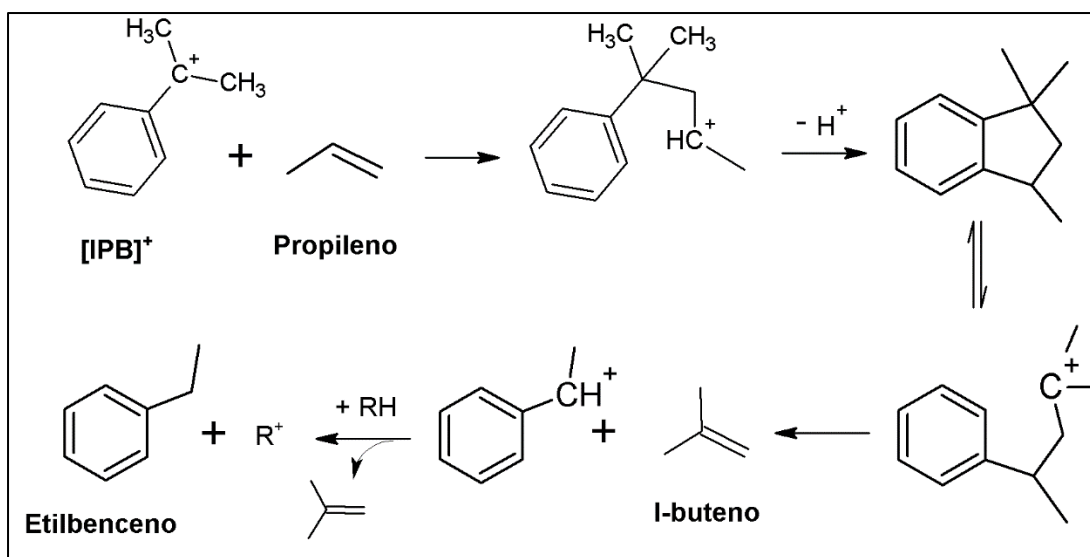


Figura A. 18 Mecanismo de formación de etilbenceno durante la reacción de transalquilación de IPB

El coque es un subproducto sólido de la reacción catalítica, está compuesto por moléculas aromáticas altamente condensadas que se depositan en los sitios activos

y bloquean los poros del catalizador. La formación de coque se ve afectada por varios factores, incluyendo la estructura de poros de la zeolita, la temperatura de reacción y las impurezas de las materias primas. El mecanismo de formación de coque es complejo e involucra reacciones de oligomerización, ciclización y deshidrogenación de moléculas pequeñas en sitios activos de la zeolita (Gumming & Wojciechowski, 1996; Kissin, 2001). De modo que, las olefinas formadas durante el craqueo de TIPB, pueden oligomerizar, ciclar y sufrir transferencia de hidrógeno para formar moléculas altamente deshidrogenadas y fuertemente adsorbidas que pueden actuar como precursores de coque.

Teniendo en cuenta que el craqueo catalítico comprende iones carbenio como intermediarios, existe evidencia que éstos cationes desempeñan un rol importante en la formación de coque catalítico por reacciones bimoleculares, considerando lo siguiente:

1. Una relación Si/Al alta produce sitios ácidos fuertes, y en estos sitios se acelera la coquización. Además, los sitios ácidos fuertes están presentes en bases conjugadas débiles, donde residen los iones carbenio adsorbidos y es menos probable que experimenten una reacción de desorción, ya que eso requiere la abstracción de un protón del ion carbenio por la base. Por lo tanto, el tiempo de residencia prolongado de los iones en la superficie contribuirá a la formación de coque, debido a las reacciones de oligomerización, eliminación y desproporción ion-ion (Gumming & Wojciechowski, 1996). Cabe resaltar que los catalizadores de zeolita con poros medianos (Ej: ZSM-5) tienen baja tendencia a la formación de coque, ya que en sus pequeñas cavidades existe una restricción geométrica que limita la formación de aromáticos polinucleares. Mientras que zeolitas de poro más grande, como las zeolitas faujasita y Beta, son más propensas a la coquización (Stern *et al.*, 2008).
2. Los procesos bimoleculares entre iones requieren por lo menos dos sitios de adsorción vecinos. Así, la velocidad de formación de coque estaría ligada a

la densidad de sitios ácidos en el catalizador (Gumming & Wojciechowski, 1996).

La figura A.19 representa el mecanismo general de la reacción de transferencia de hidrógeno para la formación de coque. El paso clave de ésta reacción es la transferencia de hidruro y se define por una reacción bimolecular donde el hidruro es transferido entre un donador (alcano o alqueno) y un aceptor de hidruro (ion carbenio) (Sedran, 1994; Müller *et al.*, 2016). Generalmente, el hidrógeno liberado durante la formación de coque se transfiere a productos alcanos (Kissin, 2001). Adicionalmente, el índice de transferencia de hidrógeno (i_{HT}) está definido como la relación parafinas/olefinas de C_3 , C_4 lineales y especies C_4 ramificadas (De La Puente *et al.*, 2000). Así, la actividad relativa de catalizadores FCC para generar reacciones secundarias puede estimarse usando i_{HT} bajo condiciones constantes y la misma carga.

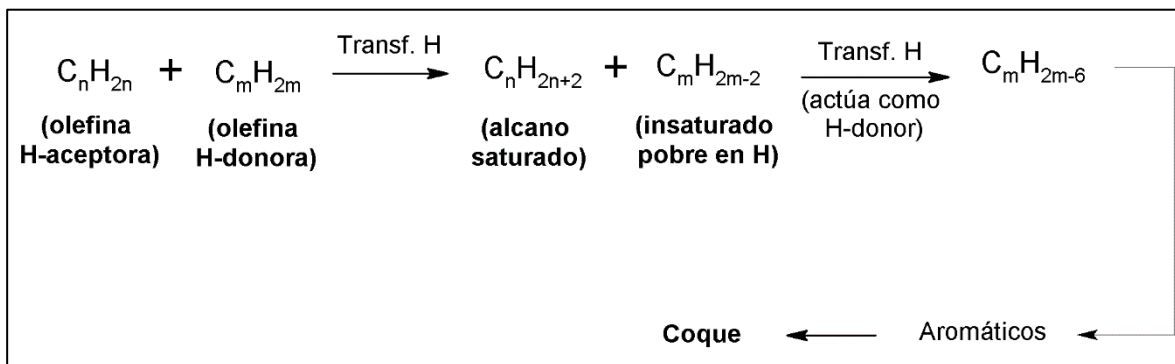


Figura A. 19 Mecanismo de la reacción de transferencia de hidrógeno

BIBLIOGRAFÍA

Al-Khattaf, S. & De Lasa, H. (2001) Catalytic cracking of alkylbenzenes. Y-zeolites with different crystal sizes. P. in: Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier Masson SAS, 279–292 pp.

Clark, M.C., Smith, C.M., David, L. & Beck, S. (2008) 14.3. Alkylation of Aromatics. Pp. 3153–3168 in: Handbook of Heterogeneous Catalysis (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth & J. Weitkamp, editors). 2nd edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

Corma, A. & Orchille, A. V. (2000) Current views on the mechanism of catalytic cracking. Microporous and Mesoporous Materials, 35–36, 21–30.

Corma, A. & Wojciechowski, B.W. (1985) The Chemistry of Catalytic Cracking. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 27, 29–150.

Gumming, K.A. & Wojciechowski, B.W. (1996) Hydrogen transfer, coke formation, and catalyst decay and their role in the chain mechanism of catalytic cracking. Catalysis Reviews - Science and Engineering, 38, 101–157.

Kissin, Y. V. (2001) Chemical Mechanisms of Catalytic Cracking over Solid Acidic Catalysts: Alkanes and Alkenes. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 43, 85–146.

De La Puente, G., Falabella Souza-Aguiar, E., Zanon Zotin, F.M., Doria Camorim, V.L. & Sedran, U. (2000) Influence of different rare earth ions on hydrogen transfer over Y zeolite. Applied Catalysis A: General, 197, 41–46.

Margarit, V.J., Osman, M., Al-Khattaf, S., Martínez, C., Boronat, M. & Corma, A. (2019) Control of the Reaction Mechanism of Alkylaromatics Transalkylation by Means of Molecular Confinement Effects Associated to Zeolite Channel Architecture. ACS Catalysis, 9, 5935–5946.

Müller, S., Liu, Y., Kirchberger, F.M., Tonigold, M., Sanchez-Sanchez, M. & Lercher, J.A. (2016) Hydrogen Transfer Pathways during Zeolite Catalyzed Methanol Conversion to Hydrocarbons. Journal of the American Chemical Society, 138, 15994–16003.

Qi, J., Zhao, T., Xu, X., Li, F. & Sun, G. (2011) High activity in catalytic cracking of large molecules over a novel micro-micro/mesoporous silicoaluminophosphate. Journal of Porous Materials, 18, 69–81.

Qi, J., Jin, Q., Zhao, K. & Zhao, T. (2015) Catalytic cracking of 1, 3, 5-triisopropylbenzene over silicoaluminophosphate with hierarchical pore structure. Journal of Porous Materials, 22, 1021–1032. Springer US.

S-Aguiar, E.F., M.L.Murta-Valle, Sobrinho, E.V. & Cardoso, D. (1995) Cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene over deeply dealuminated Y zeolite. Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites, 417–422.

Sanchez, A., Ramirez, S., Silva, W. & Espinal, J.F. (2019) Prediction of 1,3,5-triisopropylbenzene cracking pattern through thermodynamic evaluation of products and protonation intermediates. Molecular Catalysis, 466, 13–18. Elsevier.

Sedran, U.A. (1994) Laboratory testing of fcc catalysts and hydrogen transfer properties evaluation. Catalysis Reviews, 36, 405–431.

Speight, J.G. (2011) Refining Chemistry. Pp. 81–116 in: The Refinery of the Future.

Stern, D.L., Brown, S.H. & Beck, J.S. (2008) 14.4. Organic Reactions: Isomerization and Transalkylation of Alkylaromatics. Pp. 2136–2139 in: Handbook of Heterogeneous Catalysis (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth & J. Weitkamp, editors). 2nd edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

Thakur, R., Barman, S. & Kumar Gupta, R. (2016) Synthesis of cumene by transalkylation over modified beta zeolite: A kinetic study. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 33, 957–967.

Vogt, E.T.C. & Weckhuysen, B.M. (2015) Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. Chemical Society Reviews, 44, 7342–7370. Royal Society of Chemistry.

ANEXO G: CÁLCULO DE LOS RENDIMIENTOS DE REACCIÓN EN EL TEST DE MICROACTIVIDAD (MAT)

El balance de masa para el test de actividad MAT debe cumplir la siguiente relación:

$$m_c = m_{REL} + m_{REG} + m_{coque}$$

donde, m_c corresponde a la masa de la carga (TIPB) inyectada al reactor; y m_{REL} , m_{REG} y m_{coque} son la masa del líquido, gas y coque producido después de la reacción catalítica.

Cálculo del rendimiento en el producto líquido (%REL)

La determinación del rendimiento del efluente líquido de la reacción se realiza de la siguiente manera:

$$\%REL = (m_{REL}/m_c) \times 100$$

Así mismo, para determinar los rendimientos de productos líquidos específicos (ej. 1,3-DIPB, IPB, Benceno) de la reacción catalítica usando TIPB como molécula modelo es necesario considerar el reporte del análisis PIANO (Parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos y olefinas) por cromatografía de gases.

$$m_{prod.liq} = (m_{REL} \times \%prod.liq_{REL})/100$$

$$\%prod.liq = (\%prod.liq_{REL} \times m_{REL})/m_c$$

Donde, $m_{prod.liq}$ es la masa del producto líquido específico; $\%prod.liq_{REL}$ es el porcentaje másico producto líquido específico en el REL; $\%prod.liq$ es el rendimiento producto líquido específico.

Además, con la ayuda del PIANO también se puede identificar la cantidad de TIPB que no se convirtió durante la reacción catalítica.

Cálculo del rendimiento en el producto gaseoso (%REG)

El análisis de los productos gaseosos de la reacción catalítica de TIPB se realiza usando el resultado de la prueba de gases de refinería por cromatografía. Primero, se determina el número de moles de cada uno de los gases de la mezcla problema:

$$n_{\text{comp}} = (\% \text{compuesto}_{\text{REG}}) / (\text{PM}_{\text{comp}})$$

donde, n_{comp} son las moles del compuesto; $\% \text{compuesto}_{\text{REG}}$ es el porcentaje másico del compuesto en el análisis de gases de refinería y PM_{comp} será el peso molecular del compuesto en cuestión.

Una vez se calculan las moles de cada compuesto, se suman para obtener el número de moles totales en la mezcla gaseosa (n_T) y obtener la fracción molar de cada compuesto (X_{comp}) en la mezcla:

$$X_{\text{comp}} = n_{\text{comp}} / n_T$$

A continuación, se halla el peso molecular de la mezcla de gases en el REG (PM_{REG}) con la sumatoria de todos los productos entre las moles de compuesto por su respectivo peso molecular:

$$\text{PM}_{\text{REG}} = \sum(n_{\text{comp}} * \text{PM}_{\text{comp}})$$

El cálculo de la masa de gases producidos durante la reacción se determina usando la ecuación de estado para gases ideales ($PV = nRT$). Para ello, se deben tener en cuenta las condiciones del laboratorio durante la prueba:

$$P_{\text{LAB}} = 0.88 \text{ atm (Presión atmosférica en el laboratorio)}$$

$$T_{\text{amb}} = 293 \text{ K (Temperatura ambiente durante la prueba)}$$

$$R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K (Constante de los gases ideales)}$$

$$V_{\text{molarLAB}} = 1 / [P_{\text{LAB}} / (R \times T_{\text{amb}})] = 27.25 \text{ L/mol}$$

Si $n = m_{REG}/PM_{REG}$, entonces $m_{REG}/PM_{REG} = PV/RT = V/V_{molarLAB}$. Así, la masa del REG estará dada por:

$$m_{REG} = PM_{REG} (V/V_{molarLAB}) = (PM_{REG} \text{ g/mol}) ((V+6.7 \times 10^{-3} \text{ L})/22.25 \text{ L/mol})$$

donde, V es el volumen del gases recuperado en durante la prueba MAT. A este valor V se deben sumar 6.7 mL correspondientes al volumen de gas remanente en la tubería del instrumento.

Teniendo en cuenta que durante la prueba se usó N_2 como gas de arrastre, se debe hacer una corrección del valor m_{REG} para eliminar gases que no corresponden a los productos de la reacción, tales como N_2 , CO , CO_2 y O_2 .

$$m_{REGcorr} = m_{REG} ((100 - \%N_{2REG} - \%CO_{REG} - \%CO_{2REG} - \%O_{2REG})/100)$$

donde, $m_{REGcorr}$ corresponde a la masa REG corregida y $\%N_{2REG}$, $\%CO_{REG}$, $\%CO_{2REG}$ y $\%O_{2REG}$ son los porcentajes máxicos de cada uno de éstos gases reportados en el análisis de gases de refinería.

Finalmente, el porcentaje de rendimiento REG se calcula con la siguiente expresión:

$$\%REG = (m_{REGcorr}/m_c) \times 100$$

Para calcular los rendimientos de cada uno de los compuestos, también se debe hacer una corrección del porcentaje de cada compuesto:

$$\%compuesto_{REGcorr} = [\%compuesto_{REG}/(100 - \%N_{2REG} - \%CO_{REG} - \%CO_{2REG} - \%O_{2REG})] \times 100$$

$$\%Rendcomp = (\%compuesto_{REGcorr} \times m_{REGcorr})/m_c$$

Donde, $\%compuesto_{REGcorr}$ es el porcentaje máxico del compuesto corregido y $\%Rendcomp$ el rendimiento del compuesto despues de la reacción.

Cálculo del rendimiento a coque (%coque)

Con ayuda del reporte del análisis de carbón LECO se puede conocer la masa del coque deposita en el catalizador despues de la reacción catalítica.

$$m_{\text{coque}} = (\% \text{carbón}_{\text{LECO}} * m_{\text{cat}}) / (100 - \% \text{carbón}_{\text{LECO}})$$

donde, $\% \text{carbón}_{\text{LECO}}$ corresponde al dato reportado por el análisis de carbón LECO y m_{cat} es la masa de catalizador empleada durante la prueba MAT.

Finalmente, el rendimiento de coque se calcula de acuerdo con la siguiente reacción:

$$\% \text{coque} = (m_{\text{coque}} / m_c) \times 100$$

Balance de masa

Una vez se calculan cada uno de los rendimientos de productos, se realiza el balance de masa que debe estar cercano al 100 %.

$$\text{Balance} = \% \text{REL} + \% \text{REG} + \% \text{Coque}$$

En la prueba MAT se considera aceptable y balance que cierra sobre el 95 %, teniendo en cuenta que es una prueba manual.

Cálculo de conversión

La conversión hace referencia al porcentaje de carga que se transforma en productos, para este caso la carga es el TIPB. Entonces, la conversión estaría dada como:

$$\text{Conversión} = 100 - \% \text{TIPB}$$

Donde, $\% \text{TIPB}$ es el contenido de TIPB determinado por cromatografía de gases en el análisis PIANO.

ANEXO H: ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO DEL CATALIZADOR DE REFERENCIA

Las propiedades texturales de los caolines calcinados y químicamente tratados se midieron por adsorción de nitrógeno a -196 °C en un sortómetro automatizado Micromeritis ASAP 2020, después de la desgasificación a 350 °C bajo condiciones de vacío.

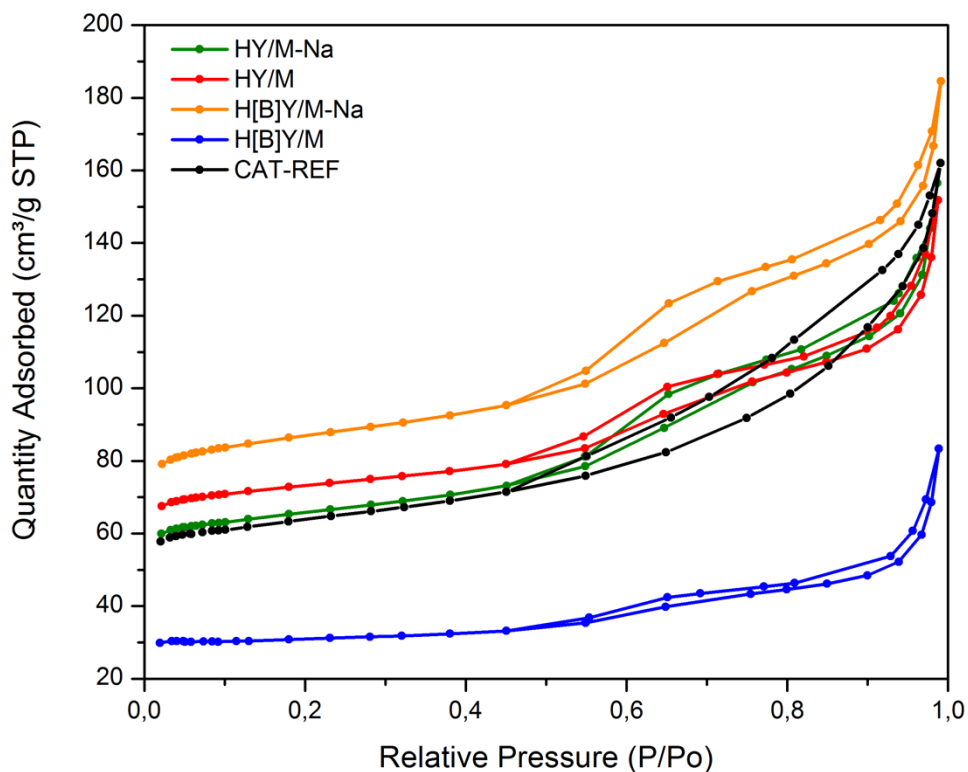


Figura A. 20 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de catalizadores sintetizados y de referencia