

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE DESACTIVACIÓN
SOBRE LA POROSIDAD Y ACCESIBILIDAD EN CATALIZADORES
COMERCIALES DESACTIVADOS DE FCC.**

**MARXELA CALA GARCIA
RENZO ALFREDO MAYORGA BALLESTEROS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA 2006**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE DESACTIVACIÓN
SOBRE LA POROSIDAD Y ACCESIBILIDAD EN CATALIZADORES
COMERCIALES DESACTIVADOS DE FCC.**

**MARXELA CALA GARCIA
RENZO ALFREDO MAYORGA BALLESTEROS**

**Proyecto de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

**Director
RAMIRO MARTINEZ REY Ph.D**

**Co-director
LUIS OSWALDO ALMANZA RUBIANO Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA 2006**

TABLA DE CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCION	
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	1
1.1 GENERALIDADES DEL PROCESO DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUÍDO	1
1.1.1 Catalizador de Ruptura Catalítica	1
1.2 REACCIONES EN EL PROCESO DE CRACKING	3
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	4
2.1 ETAPA 1: EFECTO DE LAS CONDICIONES DE DESACTIVACIÓN SOBRE LA POROSIDAD.	4
2.2 ETAPA 2: IMPACTO DE LAS CONDICIONES DE DESACTIVACIÓN SOBRE LA ACCESIBILIDAD. A NIVEL DE LABORATORIO	5
2.3 ETAPA 3: EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN A NIVEL INDUSTRIAL SOBRE LA POROSIDAD Y ACCESIBILIDAD EN CATALIZADORES DE FCC.	5
2.3.1 Obtención de las fracciones del catalizador de equilibrio por el método de fraccionamiento por densidad.	6
2.3.2 Determinación de las condiciones de desactivación	7
2.3.3 Impregnación con metales	8
2.3.4 Desactivación hidrotérmica	8
2.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE CATALIZADORES	8
2.4.1 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.	9
2.4.2 Distribución de poro mediante Porosimetría de Mercurio	9
2.4.3 Difracción de rayos X (DRX)	9

2.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	10
2.4.5 Prueba de microactividad (MAT)	10
3. RESULTADOS Y ANALISIS	11
3.1 Efecto de las condiciones de desactivación sobre la porosidad	11
3.1.1 Efecto del tiempo de desactivación sobre la distribución de tamaño de poro.	12
3.1.2 Efecto de la temperatura de desactivación sobre la distribución de tamaño de poro.	14
3.1.3 Efecto del Vanadio sobre la distribución de tamaño de poro.	15
3.1.4 Efecto de la presión parcial de vapor de agua sobre la distribución de tamaño de poro.	16
3.2 Impacto de las condiciones de desactivación sobre la accesibilidad.	18
3.2.1 Porosidad	19
3.2.2 Actividad Catalítica	19
3.3 EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN A NIVEL INDUSTRIAL SOBRE LA POROSIDAD Y ACCESIBILIDAD EN CATALIZADORES DE FCC. 22	
3.3.1 Distribución de Tamaño de Poro (DTP).	23
3.3.2 Prueba de Microactividad Catalítica (MAT)	28
3.3.2.1 Prueba de Microactividad con N-Heptano	28
3.3.2.2 Prueba de Microactividad con n-Undecano	29
3.3.2.3 Prueba de Microactividad con Gasóleo Cusiana	30
3.3.3 Morfología y textura de las fracciones y desactivaciones.	31
4. CONCLUSIONES	35
BIBLIOGRAFÍA	36
ANEXOS	

RESUMEN

TITULO:

ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE DESACTIVACIÓN SOBRE LA POROSIDAD Y ACCESIBILIDAD EN CATALIZADORES COMERCIALES DESACTIVADOS DE FCC*

AUTORES:

Marxela Cala García

Renso Alfredo Mayorga Ballesteros**

PALABRAS CLAVES:

Catálisis, Craqueo Catalítico Fluido (FCC), Zeolitas.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo se estudió el efecto de las condiciones de desactivación sobre la accesibilidad y porosidad en catalizadores comerciales de FCC. Se evaluó y comparó el impacto generado por las condiciones de desactivación hidrotérmica presentes en una unidad industrial con aquellas empleadas a nivel de laboratorio. Con el fin de evaluar el efecto individual generado por las variables de desactivación hidrotérmica sobre la textura del catalizador se desactivaron muestras de catalizador fresco en el laboratorio. Las propiedades catalíticas se estudiaron mediante el ensayo MAT utilizando como cargas n-Heptano, Undecano y un gasóleo liviano.

El efecto de las condiciones industriales sobre la desactivación del catalizador se realizó por medio del análisis de las fracciones obtenidas mediante el fraccionamiento del E-CAT por diferencia de densidad. Los catalizadores preparados y obtenidos del E-CAT fueron caracterizados empleando: difracción de rayos X (DRX), porosimetría de intrusión de mercurio, isothermas de adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

Se concluyó que la presión parcial de vapor de agua en presencia de vanadio son las condiciones a nivel de laboratorio que generan la formación de mesoporosidades entre los 100 – 280 Å y por tanto son las que causan la mayor alteración en la estructura porosa de las partículas de catalizador. Se observó una mayor actividad catalítica de los sólidos preparados en el laboratorio en comparación con los obtenidos de las unidades industriales para igual contenido de zeolita y tamaño de unidad de celda, esto muy probablemente debido a la formación de especies de aluminio extrareticuladas de alta acidez, producto de la elevada severidad empleada durante la desactivación en el laboratorio, que aumenta la capacidad de estos catalizadores para convertir cargas que requieran una acidez fuerte como es el caso del n-Heptano y el Undecano.

*Trabajo de Investigación.

**Facultad de Ingenierías Físico Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Director Ramiro Martínez Rey, Ph.D.

SUMMARY

TITLE:

STUDY OF THE EFFECT OF THE DEACTIVATION CONDITIONS ON THE POROSITY AND ACCESSIBILITY IN DEACTIVATED COMMERCIAL CATALYSTS OF FCC *

AUTHORS:

Marxela Cala García

Renso Alfredo Mayorga Ballesteros**

KEY WORDS:

Catalysis, Fluid Cracking Catalytic (FCC), Zeolites.

DESCRIPTION:

Presently work studied the effect of the deactivation conditions on the accessibility and porosity in commercial catalysts of FCC. It was evaluated and it compared the impact generated by the conditions of deactivation hydrothermal present in an industrial unit with those employees at laboratory level. With the purpose of evaluating the individual effect generated by the variables of hydrothermal deactivation on the texture of the catalyst samples of fresh catalyst they were deactivated in the laboratory. The catalytic properties were studied using the MAT test with loads like n-Heptane, Undecane and a light gasoil.

The effect of the industrial conditions on the deactivation of the catalyst was carried out by means of the analysis of the fractions obtained by means of the division of the E-CAT for difference of density. The prepared and obtained catalysts of the E-CAT were characterized using: Rays X Diffraction of (RXD), mercury intrusion porosimetry, nitrogen adsorption isotherms and Scanning Electronic Microscopy of (SEM-EDX).

It was concluded that the partial pressure of vapor of water in vanadium presence is the conditions at level of laboratory that you/they generate the mesoporosities formation among the 100. 280 Å and therefore they are those that cause the biggest alteration in the porous structure of the catalyst particles. A catalytic bigger activity of the prepared solids was observed in the laboratory in comparison with those obtained of the industrial units for contained equal of zeolite and unit cell size , this probably due to the formation of species of aluminum extrarecticular of high acidity, product of the high severity used during the deactivation in the laboratory that the capacity of these catalysts increases to convert loads that require a strong acidity as it is the case of the n-Heptane and Undecane.

*Research Work.

**Faculty of Physical Chemistry Engineering, School of Chemical Engineering, Project Director Ramiro Martínez Rey, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

El craqueo es un proceso de refinación del petróleo cuyo objetivo es aumentar la producción de nafta y GLP de mayor valor comercial a través de la conversión de fracciones pesadas del petróleo (gasóleo y residuos). Las reacciones de craqueo envuelven la ruptura de la unión carbono-carbono de las moléculas de los hidrocarburos en presencia de un catalizador sólido de carácter ácido.

Uno de los aspectos más relevantes en el comportamiento de estos catalizadores es su pérdida continua de actividad. El contacto del catalizador con vapor de agua a alta temperatura en el regenerador de la unidad produce un proceso de desactivación irreversible: causando la disminución del tamaño de unidad de celda por desaluminización de la zeolita con la consecuente pérdida de sitios activos, pérdida de área superficial y volumen de poro, así como distribuciones de diámetro de poro diferente a las del catalizador original. Un fenómeno adicional de desactivación es causado por la deposición continua de metales como el vanadio, níquel, hierro, cobre y sodio que vienen con la carga de hidrocarburos inyectada a la unidad. Algunos metales de estos, como el vanadio y sodio actúan como catalizadores de estos procesos favoreciendo la destrucción de la zeolita y matriz.

En vista de los procesos de desactivación y envejecimiento del catalizador en una unidad FCC, el operador de estas unidades se ve obligado diariamente a realizar adiciones de catalizador fresco y retiros de catalizador gastado. Como consecuencia de esto, el catalizador de una FCC no es una mezcla homogénea de partículas sino que esta compuesto por un infinito número de fracciones de catalizador cada una de diferente edad. Luego de algunos ciclos de reacción

regeneración el catalizador fresco adquiere las propiedades del catalizador de equilibrio denominado E-CAT.

El comportamiento y beneficio económico de una unidad FCC depende de muchos factores entre los que se destaca la apropiada selección del catalizador fresco a emplear. La simulación del E-CAT en el laboratorio es la etapa clave en la apropiada evaluación y selección del catalizador.

Los procedimientos de simulación en el laboratorio se enfocan a realizar tratamientos hidrotérmicos a altas temperaturas en cortos períodos de tiempo. Estas modificaciones realizadas al catalizador fresco a condiciones tan severas pueden llegar a transformar la textura (área de zeolita, área de matriz, volumen y distribución de tamaño de poro) de los catalizadores que no corresponden a las transformaciones observadas a las condiciones de operación industrial. Bajo estas circunstancias se puede llegar a seleccionar un catalizador que en la operación industrial no responderá a las expectativas creadas durante la evaluación.

El objetivo general de esta investigación fue el de estudiar el efecto de las condiciones de desactivación hidrotérmica sobre la porosidad y accesibilidad en catalizadores comerciales desactivados de FCC. Así mismo los objetivos específicos fueron:

- Estudiar el efecto individual de la temperatura, la presión parcial de vapor de agua y el tiempo de desactivación sobre la porosidad del catalizador.
- Caracterizar mediante diferentes técnicas fisicoquímicas cuatro fracciones de catalizador obtenidas del E-CAT de dos unidades comerciales de FCC.
- Desactivar en el laboratorio el catalizador fresco a diferentes condiciones de temperatura, presión parcial de vapor de agua y tiempo de desactivación con el fin de simular las 4 fracciones del E-CAT.

- Caracterizar mediante diferentes técnicas fisicoquímicas las muestras de catalizador desactivados en el laboratorio.
- Evaluar en el ensayo de microactividad MAT las fracciones del E-CAT y los sólidos desactivados, empleando una carga comercial y diferentes moléculas modelo.

El estudio individual de cada una de las variables de desactivación hidrotérmicas a nivel de laboratorio permitió identificar las variables determinantes en la modificación de las propiedades texturales del catalizador. A su vez se logró evaluar la accesibilidad de moléculas modelo y de un gasóleo convencional a los sitios ácidos de los catalizadores desactivados y finalmente se estudiaron las diferencias en el comportamiento físico-químico entre las cuatro fracciones del catalizador de equilibrio y sus respectivas simulaciones a nivel de laboratorio.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 Generalidades del proceso FCC (Fluid Catalytic Cracking)

El craqueo ocurre a través del mecanismo de los iones carbenio, donde un par de electrones compartidos de la estructura se queda con uno de los átomos de carbono, quedando el otro átomo de carbono con carga positiva (ión carbenio).

Una unidad comercial de Cracking consta principalmente de un reactor de flujo ascendente, tipo “riser” y de un regenerador. En el reactor ocurren las reacciones de cracking por acción del catalizador a alta temperatura, produciendo gas combustible, GLP, nafta, coque y fracciones no convertidas como aceite ligero (LCO), aceite pesado (HCO) y slurry.

Concluidas las reacciones de craqueo, el catalizador desactivado por la deposición del coque y la presencia de metales en la carga, *llamado catalizador gastado*, se separa de los gases de craqueo. El catalizador despojado es enviado al regenerador donde el coque es quemado inyectándose aire en el lecho denso, restableciéndose la actividad del catalizador y generando toda la energía necesaria para el proceso. El catalizador con actividad restablecida, *llamado catalizador regenerado*, con temperatura elevada, es enviado nuevamente al riser cerrando el circuito.

Catalizador de Ruptura Catalítica

El catalizador de FCC (Cracking Catalítico Fluido) es un sólido conformado por partículas esféricas de óxidos de aluminio y de silicio con diámetros entre 20 y 150 micras con un tamaño promedio entre 65-70 micras. El componente principal y el que aporta la mayor actividad del catalizador es la zeolita Y, la cual, se encuentra entre 20 y 50 %m y tiene un área superficial alrededor de

900 m²/g. El catalizador contiene 20% m de una matriz de alúmina o sílica-alúmina, cuya área está alrededor de 150 m²/g y, un componente inerte que representa entre el 30 y 40% m, y que es típicamente una arcilla y un “binder” o ligante que puede ser una sílica o alúmina la cual mantiene unidos todos los componentes del catalizador. El inerte y el ligante proporcionan algunas propiedades físicas, tales como la resistencia a la atrición y la densidad, adicionalmente, se suelen adicionar ingredientes funcionales tales como trampas de níquel y vanadio que suelen estar entre el 5 y 10% m.

El catalizador es sometido continuamente a tres tipos de ambientes que definen el grado de severidad que encuentra el catalizador en la unidad. En el regenerador el ambiente es fuertemente oxidante, con temperaturas que oscilan entre 680-790°C (1256-1450°F) con exceso de oxígeno, presencia de vapor de agua, presencia de metales contaminantes y tiempos de residencia relativamente altos. En el reactor el ambiente es fuertemente reductor debido a la presencia de hidrógeno y temperaturas que oscilan entre 500-550°C. Finalmente, en el despojador las temperaturas son superiores a 500°C y altas concentraciones de vapor. Estos tres ambientes, producen un mecanismo de desactivación hidrotérmica y metálica que es diferente para cada unidad. Las interacciones creadas entre las altas temperaturas, el exceso de aire, el vapor de agua, el tiempo de contacto y la presencia de los metales contaminantes (Ni y V), produce disminución en la actividad y modifica la selectividad y la estabilidad del catalizador.

La porosidad es una medida de la fracción de espacios vacíos en el interior del catalizador. En un catalizador de FCC se distinguen tres tipos de porosidad los cuales se pueden clasificar en: zona mesoporosa (diámetros de poro (\varnothing_p) entre 20 y 1000 Å), zona porosa (\varnothing_p entre 1000 y 1.0×10^5 Å) y zona macroporosa ($\varnothing_p > 1.0 \times 10^5$ Å), en las cuales estudiaremos el efecto que tiene sobre éstas cada una de las variables de desactivación.

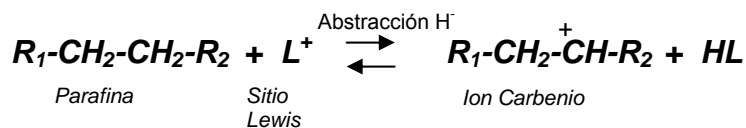
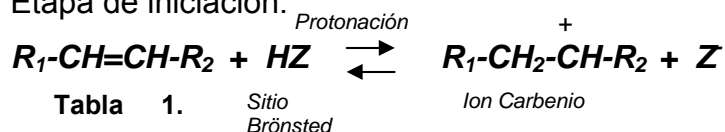
La accesibilidad se define como la medida de las limitaciones difusionales para la penetración de moléculas al interior de las partículas donde residen la mayoría de los sitios activos de cracking¹.

1.2 Reacciones en el proceso de ruptura catalítica

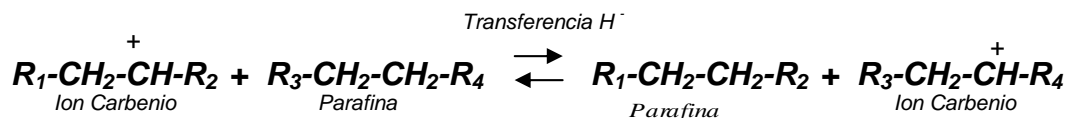
Las reacciones del proceso de ruptura catalítica involucran tres etapas: etapa de iniciación, en la cual se da la formación de los iones carbenio, la etapa de propagación en donde se lleva a cabo la transferencia de iones hidruro (H⁻) y la etapa de craqueo (escisión beta) que consiste en el rompimiento del enlace C-C en la posición beta provocando la formación de oleofinas y nuevos iones carbenio.

Estos iones carbenio se forman a partir de la adición de un protón (H⁺) a una oleofina o la sustracción del ión hidruro (H⁻) de una parafina, dependiendo del comportamiento del catalizador ya sea como un ácido de Brönsted (donantes de protones) o como un ácido de Lewis (receptores de un par de electrones). A continuación se describen las etapas que se llevan a cabo en las reacciones de cracking catalítico.

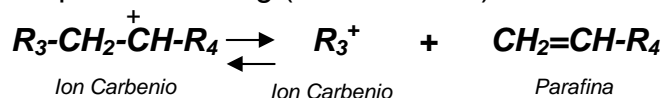
Etapas de iniciación:



Etapas de Propagación (Transferencia de un hidruro):



Etapas de Cracking (escisión beta):



2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente estudio se llevó a cabo en tres etapas: en la primera se estudió el efecto individual de las condiciones de desactivación típicamente empleadas en el laboratorio (temperatura, presión parcial de vapor de agua, tiempo de desactivación y contenido de Vanadio) sobre la porosidad y distribución de tamaño de poro del catalizador desactivado. En la segunda etapa se evaluó el efecto de estas condiciones sobre la accesibilidad mediante la desactivación en el laboratorio de un catalizador fresco con dos niveles diferentes de desactivación.

En la tercera etapa se estudió el impacto de las condiciones de desactivación en una unidad industrial sobre la accesibilidad y textura de las fracciones que componen el catalizador de equilibrio y sobre sus respectivas simulaciones a nivel de laboratorio.

2.1 ETAPA 1: EFECTO DE LAS CONDICIONES DE DESACTIVACIÓN SOBRE LA POROSIDAD.

Se emplearon para este fin dos catalizadores frescos de dos unidades industriales diferentes (PLANTA A Y PLANTA B), los cuales fueron desactivados a diferentes condiciones de desactivación. El propósito fue detectar y caracterizar las diferencias significativas que se pudieran generar al emplear diferentes niveles de severidad de desactivación, modificando uno de los tres parámetros, es decir, variando solamente la temperatura, el tiempo de desactivación o la presión parcial de vapor de agua.

El estudio se fundamentó en el análisis de las distribuciones de tamaño de poro obtenidas de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y de la porosimetría de mercurio.

Con el fin de entender el comportamiento en las distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores desactivados se realizó también la desactivación de una muestra de zeolita pura a las siguientes condiciones: 788°C, 20% molar H₂O y durante 4 horas.

2.2 ETAPA 2: IMPACTO DE LAS CONDICIONES DE DESACTIVACIÓN SOBRE LA ACCESIBILIDAD.

El objeto de esta actividad fue preparar dos muestras desactivadas con igual contenido de zeolita, matriz y tamaño de unidad de celda pero con porosidades diferentes. Se prepararon dos muestras de catalizador a dos condiciones de severidad diferentes de temperatura, presión parcial de vapor de agua y tiempo de desactivación. En la primera se emplearon las condiciones más severas posibles para las cuales sólo se requieren 2 horas de desactivación, esta muestra se denomina **SIM. SEVERIDAD ALTA**. La segunda muestra desactivada a las condiciones más bajas posibles necesitó cerca de 30 horas de desactivación, esta muestra se denominó **SIM. SEVERIDAD BAJA**, las condiciones se detallan en la Tabla 7 del anexo D.

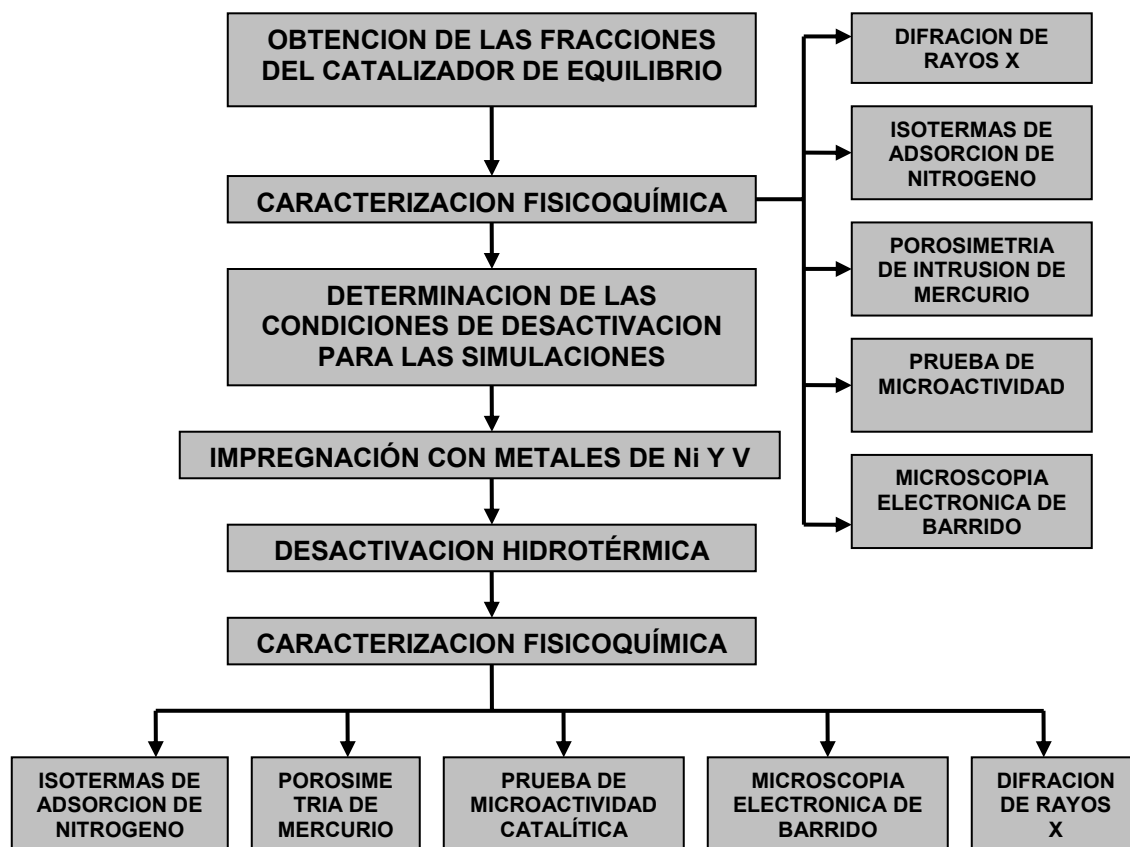
Las muestras así preparadas fueron caracterizadas por DRX, Isotermas de adsorción de Nitrógeno y porosimetría de intrusión de mercurio. La accesibilidad de estas muestras es medida mediante la prueba de microactividad catalítica empleando un gasóleo liviano (carga típica de una unidad FCC) y dos moléculas modelo. Estas pruebas se describen en la sección 2.4.

2.3 ETAPA 3: EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN A NIVEL INDUSTRIAL SOBRE LA POROSIDAD Y ACCESIBILIDAD EN CATALIZADORES DE FCC.

Para el desarrollo de la tercera etapa se evaluó la porosidad y accesibilidad tanto de las fracciones de dos catalizadores de equilibrio provenientes de dos unidades industriales (PLANTA A Y PLANTA B) como de las simulaciones

realizadas a nivel de laboratorio. El E-CAT fue separado en cuatro fracciones (S1, S2, S3 y S4) mediante la metodología de fraccionamiento por densidad esquelética. Las fracciones fueron caracterizadas para poder ser simuladas posteriormente en el laboratorio y la actividad catalítica fue evaluada mediante el uso de un gasóleo liviano y dos moléculas modelo. El siguiente diagrama esquematiza la forma en que se llevó a cabo la tercera etapa:

Figura 1. Etapas de realización de la tercera etapa.



A continuación se describen cada una de las etapas y los métodos empleados en cada una de ellas.

2.3.1 Obtención de las fracciones del catalizador de equilibrio por el método de fraccionamiento por densidad.

Mediante esta prueba se obtuvieron cuatro fracciones de diferente edad del catalizador de equilibrio de dos unidades industriales de cracking (**UNIDAD A Y**

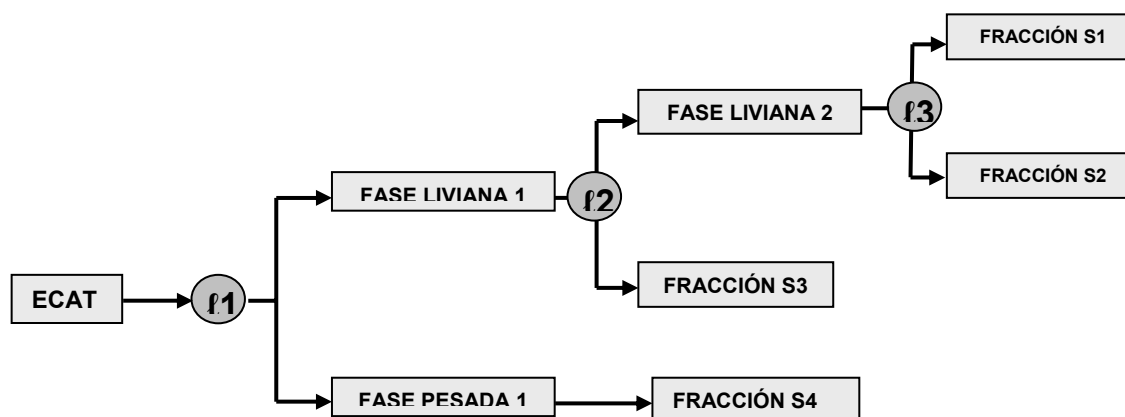
UNIDAD B), siendo el orden decreciente para la edad de las separaciones o fracciones el siguiente:

FRACCIÓN S4 > FRACCIÓN S3 > FRACCIÓN S2 > FRACCIÓN S1.

La separación se fundamenta en colocar una muestra del E-CAT en una solución de tetrabromoetano más tetracloroetano de densidad (ρ_1) parecida a la del E-CAT, con la cual se produce una fracción de E-CAT de menor densidad que flota (fase liviana 1) y una fracción de mayor densidad del

E-CAT que precipita (fase pesada 1 ó fracción S4), la separación de las fases se logra mediante centrifugación, ver Figura 2. La fracción que flota nuevamente es colocada en una solución de tetrabromoetano más tetracloroetano de menor densidad a la anterior (ρ_2) y de esta manera se producen de nuevo dos fases: una pesada que precipita (fracción S3) y una liviana que flota (fase liviana 2) y que nuevamente es mezclada con una solución de tetrabromoetano más tetracloroetano de densidad menor que la anterior (ρ_3) para producir finalmente las fracciones S1 y S2. Este método se describe en detalle en un documento interno del Instituto Colombiano del Petróleo. Las muestras fueron rotuladas así: para la Unidad A: S1A, S2A, S3A y S4A y para la Unidad B: S1B, S2B, S3B y S4B.

Figura 2. Esquema separación en fracciones del E-CAT de una FCC.



2.3.2 Determinación de las condiciones de desactivación.

Las condiciones de desactivación empleadas para simular las propiedades físicas (área superficial, área zeolita, área de matriz) de las fracciones del

E-CAT se obtuvieron mediante el empleo de un modelo de desactivación irreversible de un catalizador de FCC aplicado a las condiciones de laboratorio y desarrollado por el ICP².

Dicho modelo proporciona las condiciones de desactivación que se deben emplear para simular cada una de las fracciones obtenidas del E-CAT.

En las Tablas 1 y 2 del anexo D se describen las condiciones a las cuales se llevó a cabo la desactivación de los catalizadores frescos de las unidades A y B. Tanto las fracciones del E-CAT como sus respectivas desactivaciones fueron caracterizadas por DRX, Isotermas de adsorción de nitrógeno, porosimetría de mercurio y microscopía electrónica de barrido SEM-EDX. La accesibilidad de las fracciones fue evaluada mediante ensayos de microactividad empleando un gasóleo liviano y dos moléculas modelo.

2.3.3 Impregnación con metales

La impregnación del catalizador fresco con Níquel y Vanadio se realizó siguiendo el método MITCHELL descrito en el anexo A. Las muestras a desactivar fueron impregnadas con la misma concentración de Níquel y Vanadio presente en las fracciones del E-CAT. Las concentraciones para cada uno de los catalizadores de las dos unidades de FCC se presentan en la Tabla 3 del anexo D.

2.3.4 Desactivación hidrotérmica

Los catalizadores impregnados con Níquel y Vanadio fueron desactivados a las condiciones previamente establecidas de temperatura, presión parcial de vapor de agua y tiempo de desactivación predichas por el modelo. Dichas desactivaciones son realizadas en un reactor de lecho fijo calentado por un horno eléctrico que alcanza temperaturas entre 700°C y 815°C. La desactivación se realiza en flujo continuo inyectando el agua y el aire por boquillas diferentes y de esta manera la mezcla de aire-agua en el interior del reactor logra mantener el lecho de catalizador en estado ebullente. Este método esta basado en la norma ASTM D 4463 – 96 y el procedimiento se detalla en el anexo B.

2.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE CATALIZADORES

Las fracciones obtenidas del E-CAT y las muestras desactivadas en el laboratorio fueron caracterizadas empleando diferentes técnicas de análisis. La actividad catalítica de estas muestras es evaluada mediante el ensayo de microactividad MAT empleando un gasóleo liviano y diferentes moléculas modelo.

2.4.1 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

El cálculo del área superficial, área de matriz, área de zeolita y volumen de microporo se llevó a cabo en un equipo ASAP 2000, empleando los métodos de análisis BET y J&H. La distribución de tamaño de poro se obtuvo mediante la aplicación del método BJH para diámetros de poro menores a 1000Å. Los análisis realizados están basados en las normas ASTM D4365-95 y D3663-03, el procedimiento se halla en el manual de procedimientos técnicos del ICP y en el anexo C se describen los métodos H&J y BJH.

2.4.2 Distribución de poro mediante Porosimetría de Mercurio.

La prueba de presión capilar por inyección de mercurio se llevó a cabo con el fin de obtener la distribución de tamaño de poro y el volumen poroso de los diferentes catalizadores, mediante el análisis de las curvas de presión capilar contra saturación de aire. Esta técnica permite conocer la distribución de tamaño de poro para diámetros de poro superiores a 1000 Å. La prueba se llevó a cabo utilizando el porosímetro de intrusión y extrusión de mercurio AUTOPORE II 9220. La prueba se realizó siguiendo el Procedimiento Técnico de Ensayo PTE 148-270, el cual está soportado por la norma ASTM D 4404-98.

2.4.3 Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras desactivadas y sus respectivas fracciones fueron estudiadas por difracción de rayos X con el fin de determinar el Tamaño Unitario de Celda (TUC) siguiendo la norma ASTM D 3942-03 mediante el análisis de sus correspondientes difractogramas.

Para la obtención de los difractogramas se empleó un equipo D 500 SIEMENS con un barrido entre dos y treinta y cinco ($2 - 35^\circ$) grados dos tetha (2θ), estos datos fueron procesados por el software DIFFRAT AC, el cual genera los difractogramas y un reporte de la intensidad, porcentaje de intensidad, distancia interplanar d y los ángulos 2θ de los picos más representativos de la muestra. Adicionalmente se calculó también el Número de Aluminios Reticulares (NALR) mediante la correlación de BRECK & FLANIGEN: $NALR = 115.2*(TUC-24.191)^3$.

2.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Se llevó a cabo el estudio de la morfología y composición química de las fracciones y desactivaciones empleando un microscopio LEO 1450 VP y el software EDX INCA, el cual procesa la señal del detector del microscopio para así generar los respectivos espectros, y de esta manera identificar mediante la caracterización de los picos espectrales la presencia de los principales componentes de la muestra de catalizador. Se realizaron diferentes tomas de imágenes de las partículas de catalizador y un análisis MAPPING SCAN para los cortes transversales de la fracción S4 y desactivación D4 de las dos plantas. Los métodos de preparación y análisis se desarrollaron según los procedimientos técnicos del laboratorio de microscopía electrónica de barrido y del laboratorio de procesamiento de muestras geológicas del ICP.

2.4.5 Prueba de microactividad (MAT)

La actividad de los diferentes catalizadores se evaluó en el ensayo de microactividad catalítica (MAT). El análisis de la actividad se hizo a través del cálculo de la conversión que presentaron las diferentes cargas de alimentación en un reactor de lecho fijo. Dichas cargas se resumen en la Tabla 4 del anexo D junto con las condiciones de operación (temperatura de reacción, relación catalizador/aceite (C/O) y tiempo de inyección) de cada prueba.

Los ensayos de actividad catalítica fueron realizados según el procedimiento técnico del laboratorio de catálisis del ICP y las normas técnicas: ASTM D5154-03 y D3907-3.

2.4.5 Temperatura Programada de Desorción de Amoniacó (TPD)

Esta técnica es empleada para estudiar la fuerza, número y distribución de sitios ácidos de catalizadores sólidos. Si se supone que cada molécula de amoniacó se adsorbe sobre un sitio ácido del catalizador, sea de Lewis o sea de Brönsted, y si no hay fenómenos de difusión ni de re-adsorción, las moléculas de amoniacó adsorbidas previamente sobre sitios de fuerza ácida diferente se desorberán a temperaturas diferentes y programadas. El diagrama TPD representa el volumen de NH_3 desorbido en función de la temperatura. La superficie de la curva comprendida entre T y $T+\Delta T$ corresponde al número de moléculas de amoniacó que desorben entre esos dos límites. Este número corresponde al número de sitios ácidos de fuerza definida por la temperatura de desorción T . La superficie total bajo la curva corresponde al número total de sitios ácidos. El procedimiento detallado de esta prueba se describe en detalle en el manual de procedimiento técnico PTE 113.005 del ICP.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

3.1 Efecto de las condiciones de desactivación sobre la porosidad.

Las condiciones de desactivación que afectan las propiedades físicoquímicas del catalizador son: Temperatura (T_d), presión parcial de vapor de agua

(% molar de H_2O), tiempo de desactivación (ζ_d) y contenido de Vanadio. En las Tablas 5 y 6 del anexo D se presentan las condiciones de operación empleadas en la preparación de las muestras desactivadas en el laboratorio.

Las muestras así preparadas fueron caracterizadas por diferentes técnicas físico-químicas, los resultados se presentan en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1. Caracterización de las muestras de catalizador fresco A desactivadas.

DESACTIVACIONES	AREA TOTAL (m ² /g)	AREA ZEOLITA (m ² /g)	AREA MATRIZ (m ² /g)	TUC (Á)	NALR
788°C/100%P_{H2O}/12h	165.25	123.71	41.54	24,322	15
788°C/100%P_{H2O}/4h	186.26	142.92	43.34	24,341	17
800°C/100%P_{H2O}/4h	174.41	136.24	38.17	24,334	16
760°C/100%P_{H2O}/4h	198.73	153.96	44.76	24,361	20
788°C/100%P_{H2O}/12h					
4000V	111.29	80.87	30.43	24,271	9
788°C/20%P_{H2O}/12h					
4000V	198.00	155.58	42.42	24.398	24

Tabla 2. Caracterización de las muestras de catalizador fresco B desactivadas.

DESACTIVACIONES	AREA TOTAL (m ² /g)	AREA ZEOLITA (m ² /g)	AREA MATRIZ (m ² /g)	TUC (Å)	NALR
788°C/100%PH ₂ O /12h	240.74	191.19	49.55	24.288	11
788°C/100%PH ₂ O /4h	275.87	218.86	57.01	24.309	14
788°C/100%PH ₂ O /12h	240.74	191.19	49.55	24.288	11
760°C/100%PH ₂ O /12h	285.85	225.66	60.19	24.324	15
788°C/100%PH ₂ O /12h	240.74	191.19	49.55	24.288	11
788°C/100%PH ₂ O/12h 4585 V, 3490Ni	101.88	68.75	33.12	24.196	1
788°C/100%PH ₂ O /12h	240.74	191.19	49.55	24.288	11
788°C/50% PH ₂ O /14h	291.38	221.72	69.66	24.319	15

De estos datos es claro que el aumento en las condiciones de desactivación hidrotérmica y la presencia de Vanadio causan disminución en las áreas del catalizador e igualmente producen sobre éstos el fenómeno de desaluminización de la zeolita, en el cual átomos de Aluminio son extraídos de la red mediante el rompimiento de los enlaces Al-O (distancia interatómica 1.7 Å) y simultáneamente son reemplazados por enlaces Si-O más cortos (distancia interatómica 1.61 Å), de esta forma la estructura de la zeolita se contrae, reflejándose en una disminución del TUC.

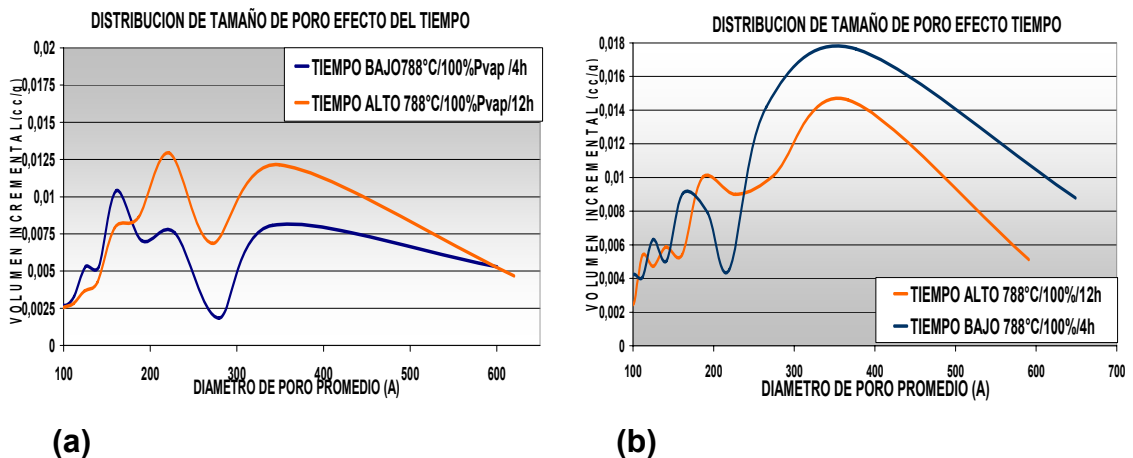
3.1.1 Efecto del tiempo de desactivación sobre la distribución de tamaño de poro.

En el Gráfico 1 se presenta la distribución de tamaño de poro en la zona mesoporosa (diámetros de poro (\varnothing_p) entre 100 y 1000 Å) obtenida mediante isothermas de adsorción desorción de nitrógeno para los catalizadores frescos de las unidades A y B desactivados a dos tiempos ζ_d diferentes. De estos gráficos se distinguen dos zonas

de mesoporosidad, la mesoporosidad 1 a \AA inferiores a 280 \AA y la mesoporosidad 2 a \AA superiores a 280 \AA , esto en el caso del catalizador A. En el catalizador B la mesoporosidad 1 se observa a \AA inferiores a 230 \AA y la mesoporosidad 2 a \AA superiores a 230 \AA .

En la zona de mesoporosidad 1, el catalizador A luego de 4 horas de desactivación presenta tres picos alrededor de 130 \AA , 180 \AA y 220 \AA , los cuales sufren cambios luego de 12 horas de tratamiento. El pico a 130 \AA desaparece y el pico a 180 \AA sufre una disminución en su intensidad, mientras que en el catalizador B los picos a 130 \AA y 150 \AA desaparecen casi por completo luego de 12 horas de tratamiento. En cuanto a la mesoporosidad 2 aparentemente no se ve afectada con cambios en el tiempo de desactivación.

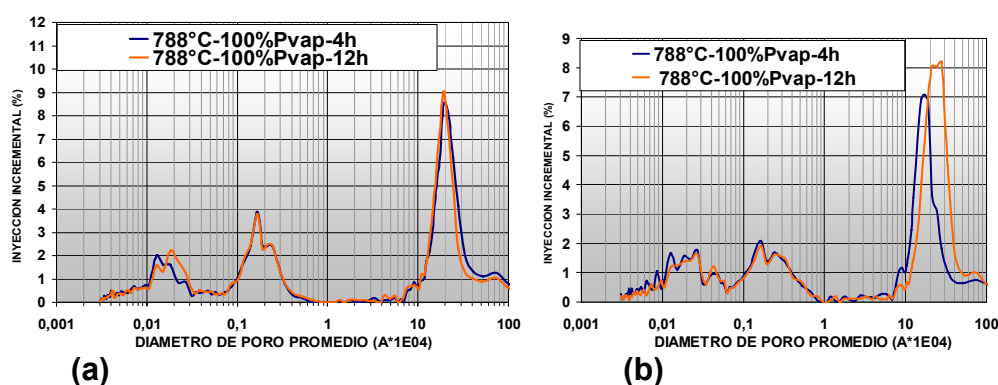
Gráfico 1. Distribución de tamaños de poro entre 100-700 \AA en función del tiempo de desactivación. (a) Catalizador A, (b) Catalizador B.



En el Gráfico 2 se presenta la descripción de la DTP obtenida a partir de la porosimetría de mercurio de los catalizadores A y B para \AA superiores a 1000 \AA . De éstos gráficos se distinguen claramente tres porosidades diferentes, una en la zona mesoporosa alrededor de 150 \AA , otra entre 1000 y 1.0×10^4 y una macroporosa entre 1.0×10^5 y 1.0×10^6 Å. Del Gráfico 2(a) se observa que el catalizador A no presenta diferencias significativas en la macroporosidad generada a

dos tiempos de desactivación diferentes. En el catalizador B desactivado a 4 horas se observan cambios en su macroporosidad a $\bar{\phi}_p$ alrededor de los $2.0 \times 10^5 \text{ \AA}$, cuyo pico se hace más intenso y se desplaza a diámetros de poro mayor después de 12 horas de desactivación.

Gráfico 2. Distribución de tamaños de poro entre $1000 - 1.0 \times 10^6 \text{ \AA}$ en función del tiempo de desactivación. (a) Catalizador A, (b) Catalizador B.

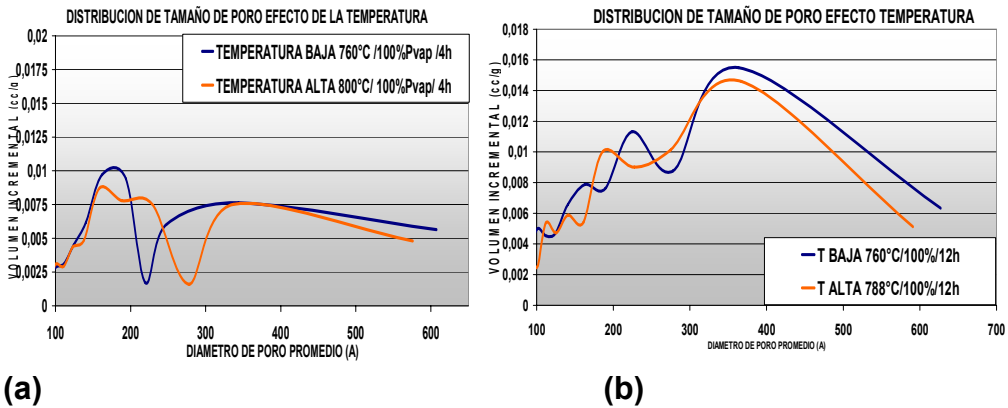


3.1.2 Efecto de la temperatura de desactivación sobre la distribución de tamaño de poro.

En la zona de mesoporosidad 1 se observan 3 distribuciones (a 130 \AA , 160 \AA y 220 \AA) en la muestra desactivada a temperatura alta (800°C). Cuando la desactivación se realiza a una menor temperatura (760°C) estas distribuciones se desplazan hacia diámetros de poro inferiores, observándose un solo pico ancho con dos hombros a 130 y 160 \AA , ver Gráfico 3(a) catalizador A.

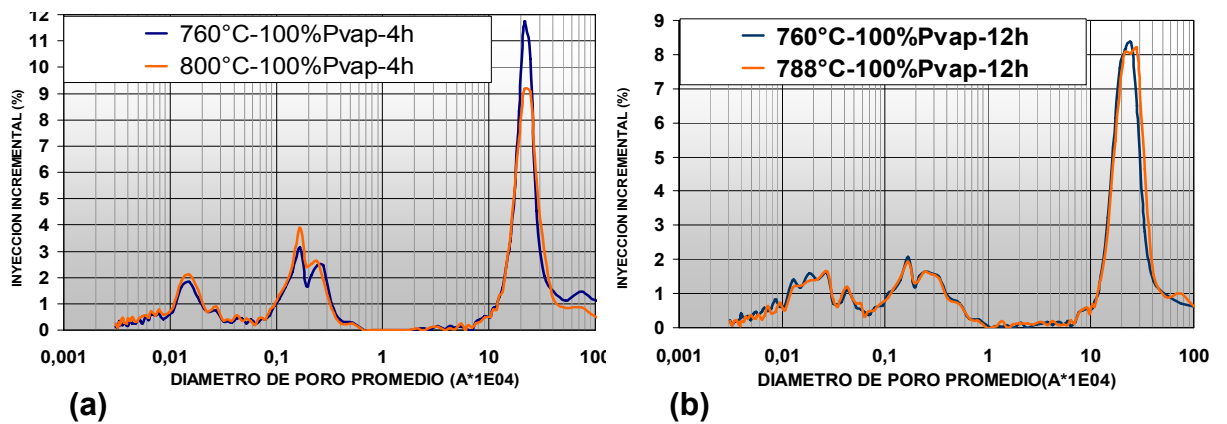
En el catalizador B (Gráfico 3(b)) se observa que la desactivación realizada a 788°C presenta tres señales a $\bar{\phi}_p$ de 120 \AA , 140 \AA y 190 \AA , las cuales se desplazan hacia la derecha en la desactivación a 760°C . En la zona de mesoporosidad 2 aparentemente no se observan cambios significativos con el aumento en la temperatura de desactivación para ninguno de los dos catalizadores.

Gráfico 3. Distribución de tamaños de poro entre 100-700Å en función de la temperatura de desactivación. (a)Catalizador A, (b) Catalizador B.



En la zona porosa y macroporosa se observan muy pocos cambios por efecto de la temperatura como se puede observar en el Gráfico 4 tanto para el catalizador A como para el catalizador B.

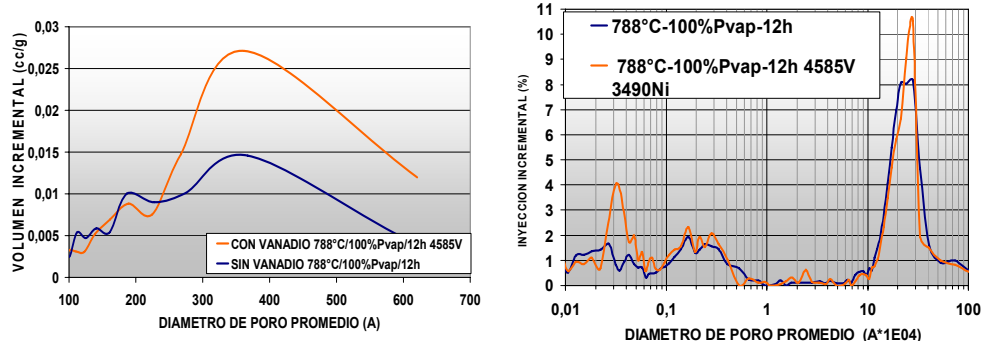
Gráfico 4. Distribución tamaños de poro entre 1000 - 1.0×10^6 Å en función de la temperatura de desactivación. (a)Catalizador A, (b) Catalizador B.



3.1.3 Efecto del Vanadio sobre la distribución de tamaño de poro.

El Gráfico 5 muestra la distribución de tamaño de poro del catalizador B sin vanadio (línea azul) y con vanadio (línea naranja) para: **(a)** poros entre 100-1000Å y **(b)** poros entre 100 -1.0x10⁶Å. Se observa que para \varnothing_p superiores a 240Å, el catalizador contaminado con Vanadio presenta un aumento significativo en la mesoporosidad comparado con el catalizador que no se encuentra contaminado con dicho metal. Lo anterior es corroborado por la porosimetría de mercurio con un fuerte incremento de la mesoporosidad medida por esta técnica entre 240 - 600 Å. Con respecto a la macroporosidad observada a \varnothing_p cercanos a 2000 y 2.0x10⁶ Å no se distinguen cambios significativos en presencia de vanadio, salvo un ligero incremento de uno de los picos alrededor de $\varnothing_p= 2.0x10^6$.

Gráfico 5. Distribución de tamaños de poro entre (a) 100 - 1000Å y (b) 100 – 1.0x10⁶Å en función del contenido de Vanadio para el catalizador B.

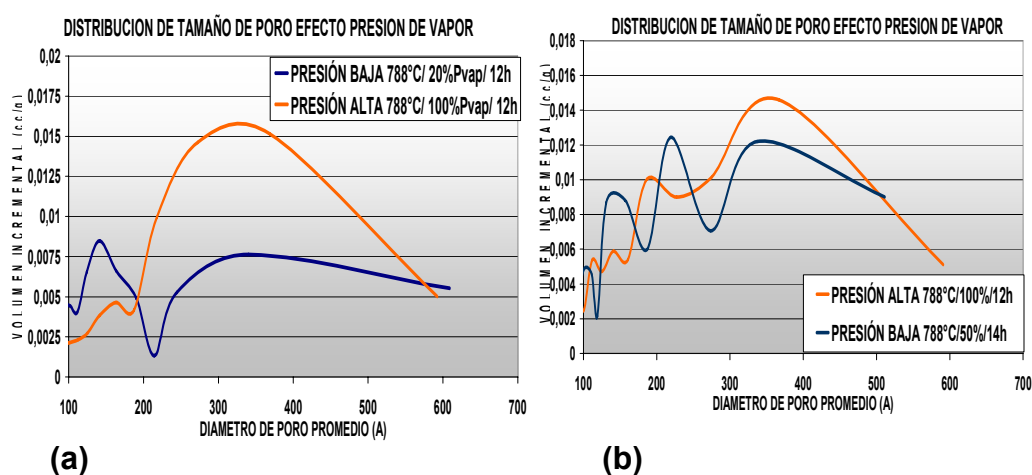


3.1(a) Efecto de la presión parcial de vapor de agua sobre la distribución de tamaño de poro.

En la zona de mesoporosidad 1 el catalizador A (Gráfico 6(a)) presenta un pico a un \varnothing_p de 150Å con un hombro a 175 Å, este pico disminuye su intensidad al aumentar la presión parcial de agua de 20% a 100%. En el caso del catalizador B, Gráfico 6(b), y al igual que lo observado con el catalizador A se evidencia una disminución de las distribuciones de tamaño de poro en la zona de mesoporosidad 1 al incrementar la presión parcial de vapor en la atmósfera desactivante.

En cuanto a la mesoporosidad 2 en el catalizador A ésta se incrementa con el aumento en la presión parcial de vapor de agua muy seguramente porque este catalizador además de desactivarse con mayor porcentaje de presión parcial agua está impregnado con Vanadio, el cual como se mencionó anteriormente genera aumento en la mesoporosidad del catalizador para \varnothing_p superiores a 240Å. En el catalizador B no se presentan cambios significativos en esta mesoporosidad debido a que éste no contiene Vanadio.

Gráfico 6. Distribución de tamaños de poro entre 100-700Å en función de la presión parcial de agua. (a)Catalizador A, (b) Catalizador B.



La DTP obtenida por porosimetría de Mercurio corrobora lo observado en la DTP obtenida de las isotermas de Nitrógeno, y además permite visualizar que en cuanto a la porosidad y macroporosidad de ambos catalizadores no se observan cambios significativos con el cambio en la presión parcial de vapor de agua, salvo un incremento en la macroporosidad del catalizador B a \varnothing_p de 2.0×10^5 Å como lo muestra el Gráfico 7(b).

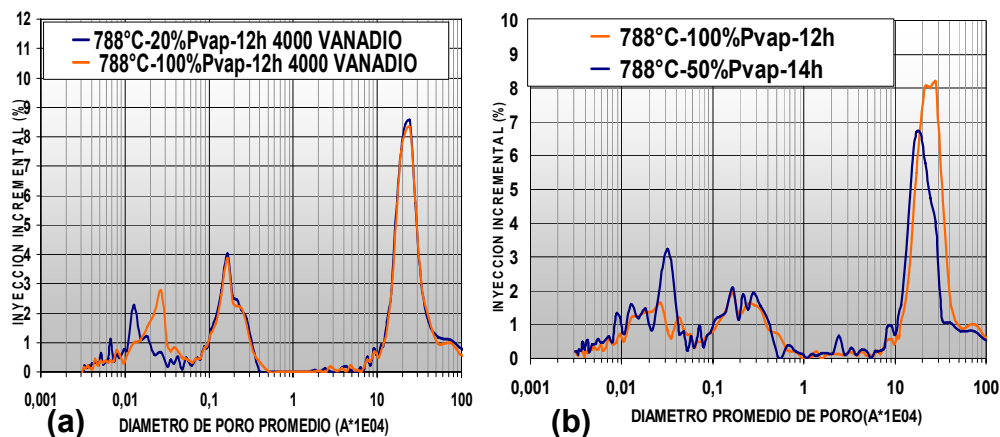


Gráfico 7. Distribución de tamaños de poro entre 1000 – $1.0 \times 10^6 \text{ \AA}$ en función de la presión parcial de agua. (a) Catalizador A, (b) Catalizador B.

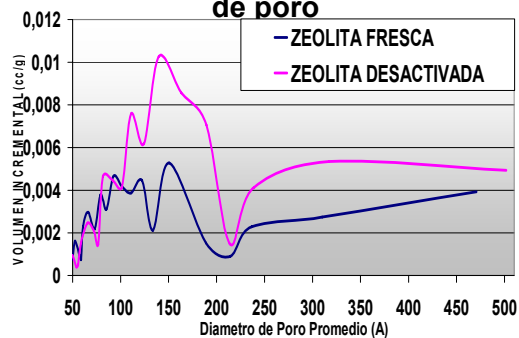
Se puede observar de lo analizado anteriormente que los mayores cambios en la textura de los catalizadores por efecto de la temperatura, presión parcial de vapor de agua, tiempo de desactivación y presencia de Vanadio se encuentran en la mesoporosidad 1 (100-240 Å), mientras que la mesoporosidad 2 (240-600 Å) se ve afectada únicamente por la presencia de Vanadio y la presión parcial de vapor de agua.

La mesoporosidad 1 parece tener relación con la mesoporosidad obtenida por destrucción de la microporosidad de la zeolita como se presenta en los resultados descritos en el Gráfico 8 y en la Tabla 3.

Tabla 3. Áreas y volumen de microporo de la zeolita fresca y desactivada.

MUESTRA	AREA TOTAL (m ² /g)	AREA Zeolita (m ² /g)	AREA Matriz (m ² /g)	VOL. microporo (cc/g)
ZEOLITA FRESCA	735.2	676.0	59.2	0.26
ZEOLITA DESACTIVADA	669.6	613.4	56.2	0.23

Gráfico 8. Distribución de tamaño de poro



Cuando una zeolita HY es desactivada a 780°C, 20%PH₂O y durante 4 horas de tratamiento se observa claramente un incremento en la mesoporosidad 1. Esto parece indicar que la mesoporosidad observada en los catalizadores de FCC luego de ser desactivados hidrotérmicamente esta asociada con la mesoporosidad generada en los cristales de la zeolita Y. Se puede entonces concluir que los cambios ocasionados a un catalizador de FCC por las diferentes variables que gobiernan la desactivación (temperatura, presión parcial de vapor de agua, tiempo de desactivación y presencia de vanadio) afectan principalmente la mesoporosidad 1 generada en el sólido a partir de la pérdida de microporosidad de la zeolita.

3.2 Impacto de las condiciones de desactivación sobre la accesibilidad.

Con el objetivo de obtener diferencias significativas en la porosidad del catalizador y buscando a su vez que estos sólidos desactivados exhibieran propiedades fisicoquímicas semejantes, lo cual se refleja en igual área de matriz, área de zeolita y TUC, se desactivaron dos catalizadores frescos empleando el modelo de desactivación irreversible. Se escogieron dos severidades diferentes de temperatura, presión parcial de vapor de agua y tiempo de desactivación las cuales se describen en la Tabla 7 del anexo D.

En la Tabla 4 se presentan las propiedades físicoquímicas de las dos simulaciones hechas.

Tabla 4. Caracterización de muestras desactivadas a dos severidades diferentes.

MUESTRA	A.TOTAL (m ² /g)	A. ZEOLITA (m ² /g)	A. MATRIZ (m ² /g)	V (ppm)	Ni (ppm)	TUC (Å)	NALR
SIM. SEVERIDAD ALTA	188,07	149,50	38,58	697	1349	24,360	19
SIM. SEVERIDAD BAJA	184,54	146,46	39,08	697	1349	24,344	18

Los resultados obtenidos muestran que no existe una diferencia significativa entre las simulaciones hechas, las diferencias se encuentran dentro del error experimental, el cual es de $\pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$, $\pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$ y $\pm 0.03 \text{ \AA}$ para las áreas de zeolita, matriz, y tamaño unitario de celda respectivamente. Se puede decir que se prepararon dos sólidos con un número y calidad de sitios activos muy semejantes, a pesar de haberse empleado condiciones de desactivación marcadamente diferentes.

3.2.1 Porosidad

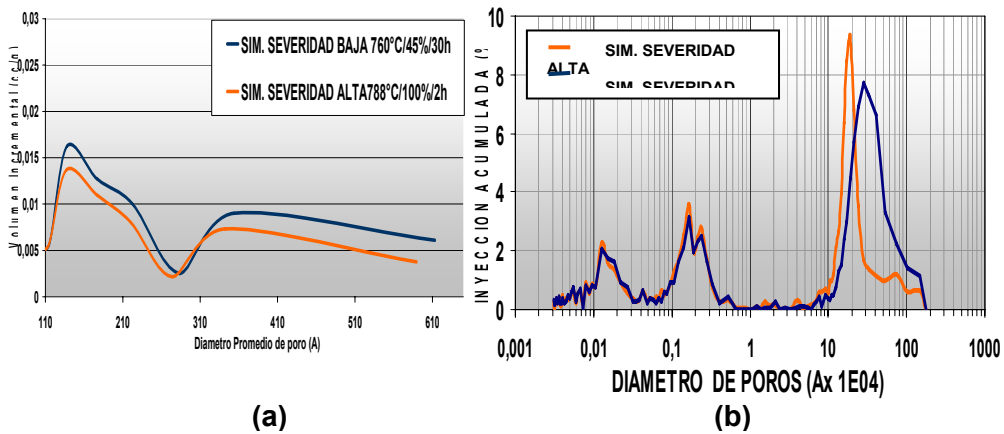
El Gráfico 9(a) muestra la distribución de tamaño de poro para la zona mesoporosa de los dos catalizadores obtenidos. De estos gráficos es claro que la mesoporosidad 1 presenta dos picos a Ø_p de 140 \AA y 230 \AA , las cuales muestran una ligera disminución en intensidad al desactivar el catalizador a una severidad alta. De igual forma en la mesoporosidad 2 no se observan cambios significativos en ambos sólidos. Por otra parte, el Gráfico 9(b) ilustra la distribución de tamaño de poro medida por porosimetría de mercurio. De esta información puede decirse que no se observan cambios significativos en la mesoporosidad y porosidad de las muestras, salvo un desplazamiento hacia diámetros de poro mayores de la zona macroporosa del catalizador desactivado a baja severidad.

De la caracterización de porosidad realizada a estas dos muestras se puede concluir que las diferencias generadas en la porosidad por desactivar un catalizador de FCC a estas dos condiciones no son tan apreciables como se esperaba.

Estas observaciones llevan a concluir que en los procedimientos acelerados y altamente severos de desactivación de catalizadores a nivel de laboratorio (desactivaciones entre 1 y 5 h, temperaturas de $788 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ y $100\% \text{ P}_{\text{H}_2\text{O}}$) no se generan porosidades ni

distribuciones de porosidad diferente a las observadas a condiciones más suaves (760°C, 45% P_{H2O} y 30 h de tratamiento).

Gráfico 9. a) DTP entre 110 y 610 Å y b) DTP entre 0.001 y 1X10⁶ Å para las simulaciones de alta y baja severidad.



3.2.2 Actividad Catalítica

Las propiedades catalíticas de las muestras descritas previamente fueron evaluadas en el ensayo de microactividad MAT empleando como carga un gasóleo liviano y dos moléculas modelo (Undecano y n-Heptano). En la Tabla 5 se presenta la conversión en peso para cada uno de las cargas empleadas. La conversión X (%p) de gasóleo se define como:

$$X (\%) \text{ gasóleo} = \text{Rend}(\%) \text{ de Gasolina} + \text{Rend}(\%) \text{ de GLP} + \text{Rend}(\%) \text{ Gas seco} + \text{Rend}(\%) \text{ Coke}$$

Las condiciones empleadas para cada prueba se especifican en la Tabla 4 del anexo D.

Tabla 5. Conversión de las diferentes cargas utilizadas y cierre del balance de masa para la reacción con las simulaciones de alta y baja severidad.

CARGA EMPLEADA	SIMULACIÓN	%X (CONVERSION)	CIERRE BALANCE
GASOLEO CUSIANA	SIM. SEVERIDAD ALTA	73,70	94,90
	SIM. SEVERIDAD BAJA	72,60	95,70
n-UNDECANO	SIM. SEVERIDAD ALTA	38,82	105,30
	SIM. SEVERIDAD BAJA	26,66	99,22
n-HEPTANO	SIM. SEVERIDAD ALTA	43,15	98,40
	SIM. SEVERIDAD BAJA	28,99	97,97

De la información reportada en esta tabla se puede resaltar que la actividad catalítica de los dos sólidos medida mediante la conversión de una carga tradicional del petróleo es igual como lo demuestra la conversión del gasóleo liviano. Sin embargo cuando se emplean el Undecano (parafina lineal) y el n-Heptano se observa una actividad ampliamente mayor en el sólido desactivado a una mayor severidad.

Esta mayor actividad con moléculas modelo parece estar asociada con una mayor acidez presente en el sólido desactivado a mayor severidad como lo demuestra los resultados de adsorción-desorción de amoniaco (TPD de amoniaco) sobre estos sólidos los cuales son descritos en el Gráfico 10.

El termograma de desorción de amoniaco (Gráfico10) presenta una señal con al menos dos picos que se distinguen claramente, uno ubicado a 240°C y el otro a 340°C aproximadamente. Estas dos señales representan al menos dos tipos diferentes de sitios ácidos de fuerza ácida diferente. En el caso del sólido desactivado a mayor severidad se puede observar que la señal a 340 °C es marcadamente mayor, además el número total de sitios ácidos de esta muestra es también superior al observado en la muestra desactivada a menor severidad (ver Tabla 7).

Esto parece indicar que la muestra desactivada a alta severidad además de presentar un mayor número de sitios ácidos presenta una mayor concentración de sitios de mayor fuerza ácida. Aunque esta técnica no permite distinguir entre sitios ácidos de Brönsted y sitios ácidos de Lewis, la literatura reporta que la desaluminización de la zeolita causada por la desactivación hidrotérmica de éstas provoca la formación de especies aisladas de aluminio extra red (NAIR), las cuales pueden tener carácter ácido⁴. Estas especies ácidas de (NAIR) corresponden a ácidos de Lewis los cuales dependiendo de las condiciones de desactivación pueden ser ácidos de Lewis de alta fuerza ácida.

Esta hipótesis es corroborada por la mayor conversión del n-Heptano en el sólido con mayor acidez. Es ampliamente conocido que las parafinas de bajo peso molecular requieren para su rompimiento de sitios ácidos fuertes. También es conocido que estas especies de aluminio extra red favorecen la formación de coque y gases, razón por la cual los fabricantes de catalizador las deben eliminar de la zeolita Y mediante procedimientos de extracción con ácidos minerales luego de su desaluminización. En la Tabla 6 se destaca como la muestra desactivada a mayor severidad presenta una mayor selectividad a coque en el análisis MAT con gasóleo liviano, lo cual puede ser también prueba de una mayor concentración de especies NAIR en este sólido desactivado a alta severidad.

Tabla 6. Selectividad a Coque e Hidrógeno empleando el corte Cusiana.

MUESTRA	SELECTIVIDAD A COQUE
SIM. SEVERIDAD ALTA	7.89
SIM. SEVERIDAD BAJA	6.10

Gráfico 10. Señal TPD vs Temperatura de desorción para las dos catalizadores

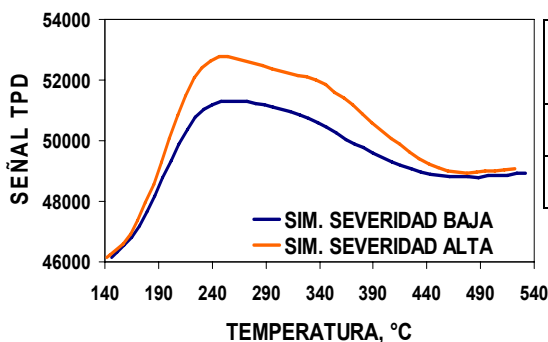


Tabla 7. Número de sitios ácidos para las dos muestras desactivadas.

MUESTRA	ACIDEZ (μ moles de NH_3/g muestra seca)
SIM. SEVERIDAD ALTA	65
SIM. SEVERIDAD BAJA	47

Los resultados anteriormente descritos nos llevan a las siguientes conclusiones:

Las pequeñas diferencias generadas en la porosidad de los dos catalizadores no afectan la accesibilidad de los sitios activos del catalizador a las macromoléculas constituyentes de un gasóleo convencional.

La diferencia en actividad con respecto al rompimiento de moléculas como el n-Heptano y Undecano puede ser atribuída a la formación de especies aluminio extra red NAIR que proporcionan un mayor número y fuerza de sitios ácidos en el catalizador desactivado a la mayor severidad. Estos sitios son responsables al menos parcialmente de la mayor formación de coque en estos sólidos.

Aunque las condiciones aceleradas y altamente severas empleadas en el laboratorio (788°C y 815°C, 100% $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$, 1-5h) no presentan cambios significativos en la porosidad y distribución de tamaños de poro con respecto a procedimientos menos severos (760°C, 45% $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ y 30 h de tratamiento), si se puede afirmar que las condiciones altamente severas favorecen la formación de especies extra red que

aunque no alcanzan a modificar la actividad del catalizador con cargas petroleras si podrían modificar su selectividad a coque.

3.3 Efecto de las condiciones de operación a nivel industrial sobre la porosidad y accesibilidad en catalizadores de FCC.

En esta parte del trabajo se pretende comparar el efecto de las condiciones de desactivación en un regenerador industrial sobre la porosidad y accesibilidad del catalizador con respecto a la desactivación acelerada a condiciones de severidad mayor desarrolladas en el laboratorio. Los E-CAT de dos unidades comerciales de FCC de ECOPEPETROL S.A. fueron separados según la metodología de fraccionamiento por densidad en cuatro fracciones de diferente edad. Estas fracciones fueron simuladas en el laboratorio a las condiciones de desactivación descritas en las Tablas 1 y 2 del anexo D. La caracterización fisicoquímica de las fracciones y las muestras desactivadas del E-CAT se muestran en las Tablas 8 y 9.

Tabla 8. Áreas, Tamaño Unitario de Celda (TUC) y número de aluminios reticulares (NALR) para las fracciones, desactivaciones y el

UNIDAD		AREA TOTAL	AREA	AREA				
A	Edad (días)	(m ² /g)	ZEOLITA (m ² /g)	MATRIZ (m ² /g)	Ni (ppm)	V (ppm)	TUC (Å)	NALR
S1A	26	161.7	120.35	41.3	1349	1697	24.328	16
S2A	34	145.7	104.01	41.7	2065	1023	24.303	13
S3A	42	109.07	77.41	31.67	1660	3116	24.290	11
S4A	62	77.24	55.15	22.09	2425.80	4010	24.277	10
CAT. FRESCO	-	268.89	211.01	57.16	-	-	24,542	40
D1A	-	172.3	123.22	49.0	1349	1697	24.326	16
D2A	-	139.9	97.12	42.8	2065	1023	24.294	12
D3A	-	115.39	78.54	36.85	1660	3116	24.262	8
D4A	-	73.87	48.59	25.28	2425.80	4010	24.245	6

catalizador fresco de la Unidad A.

UNIDAD B	Edad (días)	AREA TOTAL (m ² /g)	AREA ZEOLITA (m ² /g)	AREA MATRIZ (m ² /g)	Ni (ppm)	V (ppm)	TUC (Á)	NALR
S1B	27	243.89	177.95	66.95	887	3382	24.334	16
S2B	69	221.78	166.02	55.75	2287	4467	24.313	14
S3B	106	200.42	151.28	49.14	3490	4585	24.299	12
S4B	166	148.34	105.47	42.88	5489	5047	24.262	8
CAT. FRESCO	-	433.13	267.04	166.09	-	-	24.571	44
D1B	-	245.99	174.80	71.19	887	3382	24.340	17
D2B	-	223.77	161.99	61.78	2287	4467	24.300	13
D3B	-	208.03	147.74	60.29	3490	4585	24.273	9
D4B	-	159.29	111.91	47.38	5489	5047	24.262	8

Tabla 9. Áreas, Tamaño Unitario de Celda (TUC) y número de aluminios reticulares (NALR) para las fracciones y el catalizador fresco de la Unidad B.

Con base en el análisis de los resultados obtenidos para las fracciones y desactivaciones de las dos unidades, es claro que la disminución en las diferentes áreas del catalizador es función tanto de la edad (tiempo de residencia del catalizador en la unidad industrial) como de la severidad en las condiciones de desactivación hidrotérmica, además una comparación entre las áreas exhibidas por las fracciones y las desactivaciones y sus correspondientes tamaños unitarios de celda, permite afirmar que se logró una muy buena simulación de las propiedades físicas de las fracciones del E-CAT, ya que la desviación estándar para las áreas de zeolita, matriz y tamaño unitario de celda son ± 5 m²/g, ± 3 m²/g y ± 0.3 Á respectivamente. Por otra parte, se puede observar que tanto las fracciones como las desactivaciones, sufren el fenómeno de desaluminización de la zeolita, el cual genera una reducción en el TUC y en el área microporosa.

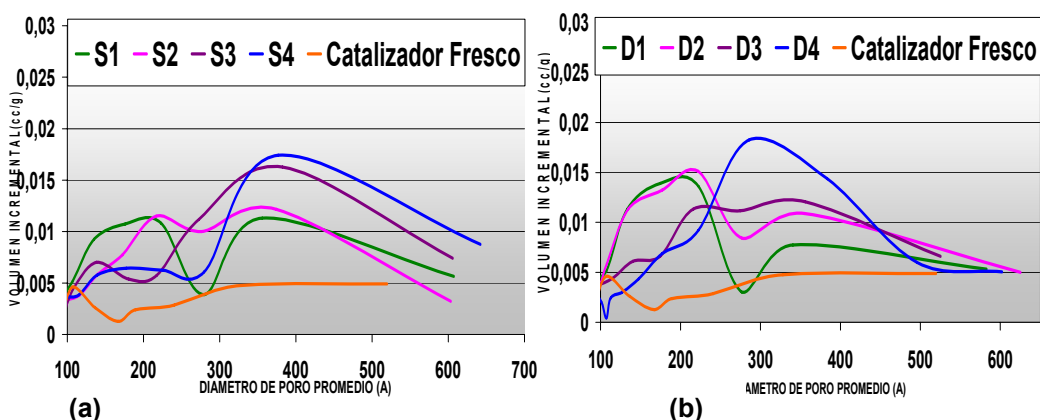
3.3.1 Distribución de Tamaño de Poro (DTP).

En el Gráfico 11 se presenta la distribución de tamaño de poro obtenida de las isotermas de adsorción desorción de N_2 para las fracciones (a), desactivaciones (b) de la Unidad A.

Se observa del Gráfico 11a que en la mesoporosidad 1 (\varnothing_p entre 100 – 280 Å) se observan dos picos a \varnothing_p de 140Å y 220Å los cuales disminuyen en intensidad a medida que aumenta la edad del catalizador (ver volumen mesoporoso 1 de la Tabla 8 del anexo D).

En la zona de mesoporosidad 2 se observa un solo pico alrededor de los 380Å el cual aumenta en intensidad (ver volumen mesoporo 2 de la Tabla 8 del anexo D) con la edad del catalizador. El comportamiento de las desactivaciones es algo semejante a sus respectivas fracciones: para la zona de mesoporosidad 1 se observa nuevamente una disminución en los dos picos desde la desactivación D1A a la D4A (ver volumen mesoporo 1 de la Tabla 8 del anexo D), y el pico que se observa en la mesoporosidad 2 aumenta con el grado de desactivación que presenta cada una de ellas (ver volumen mesoporo 2 de la Tabla 8 del anexo D).

Gráfico 11. Distribución de tamaño de poro entre 100 - 1000Å para los catalizadores de la Unidad A. (a) Fracciones y Catalizador fresco, (b) Desactivaciones y Catalizador fresco.



Los Gráficos 12 y 13 muestran la distribución de tamaño de macroporo (\varnothing_p entre 1000 – 1.0×10^6 Å) para las fracciones y desactivaciones de la Unidad A, De estas gráficas se puede decir

que en la zona porosa se observan dos picos a 1700Å y 2200Å en todas las desactivaciones, sin cambios apreciables tanto en la posición como en la intensidad en las cuatro desactivaciones realizadas.

En las fracciones se observa un solo pico a 1700Å, el cual disminuye en intensidad al aumentar la edad de las fracciones. El taponamiento de la porosidad en catalizadores de FCC por deposición de metales durante la operación industrial muy probablemente causa la desaparición de la distribución a 2200Å en las muestras expuestas a condiciones industriales⁵.

Sin embargo no se descarta el hecho de que el mayor tiempo de desactivación en una unidad industrial comparados con el de laboratorio este asociado con la pérdida de esta porosidad.

Las fracciones no presentan una diferencia significativa en la macroporosidad para \varnothing_p alrededor de los 2.0×10^5 Å, mientras que en las desactivaciones D1A y D2A, esta macroporosidad se desplaza hacia diámetros de poro mayor. Igualmente se observa que estas dos desactivaciones presentan un diámetro de macroporo superior a sus respectivas fracciones.

Gráfico 12. Distribución de tamaño de poro entre 1000 - 1.0×10^6 Å para las fracciones de la Unidad A.

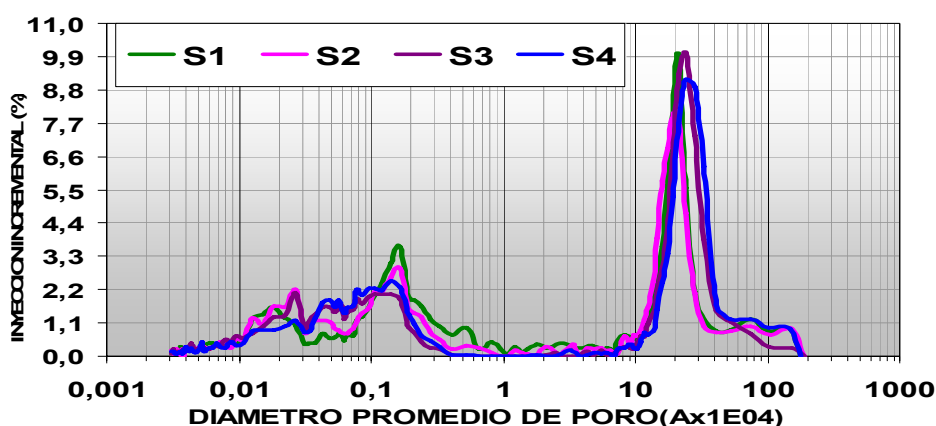
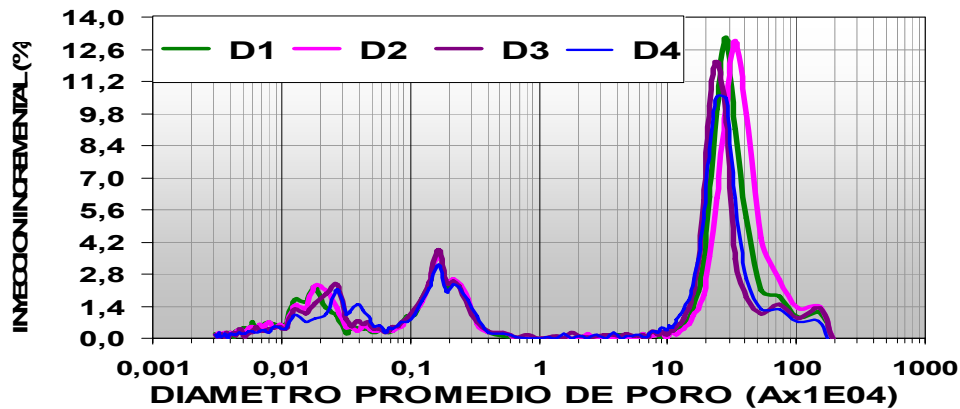
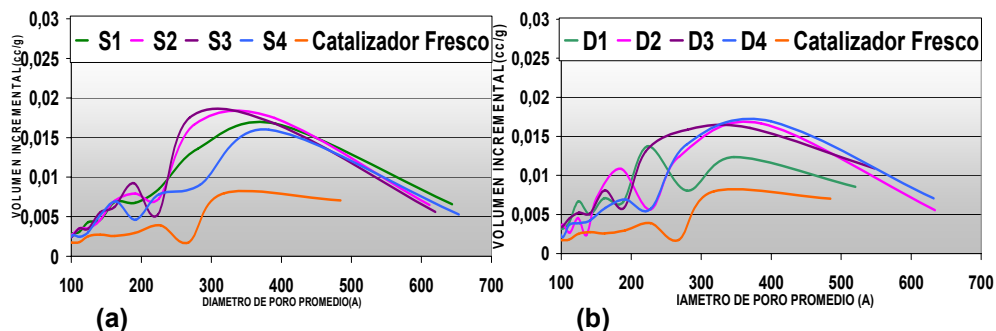


Gráfico 13. Distribución de tamaño de poro entre 1000 - 1.0×10^6 Å para las desactivaciones de la Unidad A.



La distribución de tamaño de poro para \varnothing_p entre 100 - 1000Å para las fracciones, desactivaciones y el catalizador fresco de la Unidad B se muestra en el Gráfico 14. En la zona de mesoporosidad 1 se observa un pico alrededor de los 190Å, el cual presenta un incremento en su intensidad desde la fracción S1B a la S3B, mientras que en la fracción S4B se observa una apreciable disminución (ver volumen mesoporo 1 de la Tabla 9 del anexo D), esto se debe posiblemente a las fuertes condiciones del proceso de desactivación que generan destrucción de la mesoporosidad en dicha fracción. En las desactivaciones se observan dos picos alrededor de los 120Å y 290Å, los picos de las desactivaciones D3B y D4B presentan también una disminución en su intensidad (ver volumen mesoporo 1 de la Tabla 9 del anexo D).

Gráfico 14. Distribución de tamaño de poro entre 100 - 1000Å para los catalizadores de la Unidad B. (a) Fracciones y Catalizador fresco, (b) Desactivaciones y Catalizador fresco.



Los resultados de porosimetría de Mercurio representados en los Gráficos 15

y 16 muestran como las fracciones presentan dos picos a \varnothing_p de 1700Å y 2500Å. La intensidad y posición del pico a 1700Å no se modifica en función de la edad del catalizador. La señal a 2500Å disminuye su intensidad a medida que aumenta la edad del catalizador, a diferencia de las fracciones de la Unidad A, en las cuales desaparece casi por completo desde la fracción más joven. Estas diferencias en el comportamiento de estos dos catalizadores a escala industrial, unidades A y B, pueden estar asociadas con la tecnología propia de cada fabricante de catalizadores.

En el Gráfico 16 se observa que las desactivaciones presentan también los mismos picos que las fracciones. No se observa disminución del pico a 2500Å en función de su concentración de metales a pesar de que las fracciones D3B y D4B presentan un incremento en la concentración de éstos. Al igual que en las fracciones de la Unidad A también se observa que para \varnothing_p cercanos a 2.0×10^5 Å no existe una diferencia significativa en la macroporosidad de las fracciones de la Unidad B, mientras que en las desactivaciones se observa un desplazamiento del pico hacia la derecha desde la desactivación D4B a la D1B.

Gráfico 15. Distribución de tamaño de poro entre 1000 - 1.0×10^6 Å para las fracciones de la Unidad B.

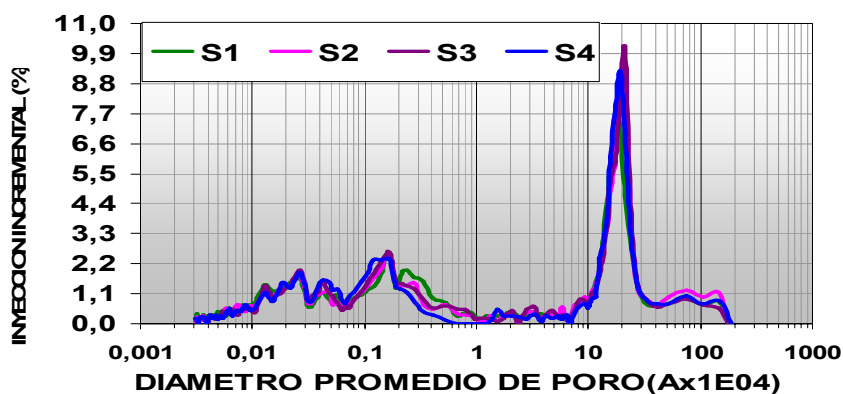
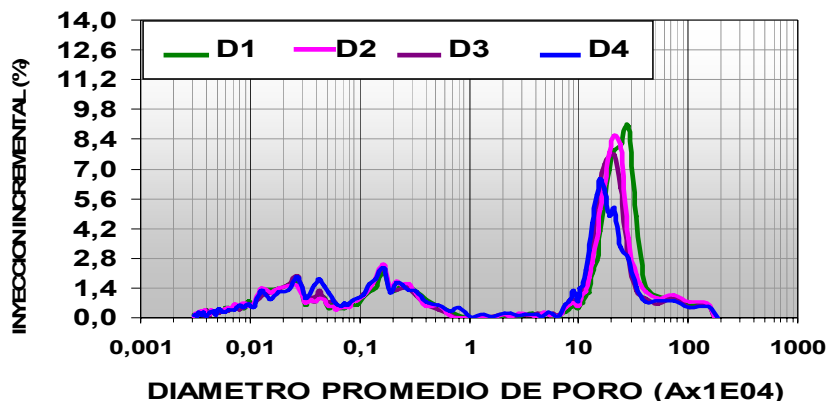


Gráfico 16. Distribución de tamaño de poro entre 1000 - $1.0 \times 10^6 \text{Å}$ para las desactivaciones de la Unidad B.



la información aquí expuesta se puede concluir que los cambios ocasionados por las condiciones de desactivación industrial se observan principalmente en la zona porosa en donde se presentan dos picos entre 1700 – 2500 Å dependiendo del fabricante del catalizador. En el caso del catalizador de la Unidad A no se observa el pico a 2500Å en ninguna de las fracciones. En el catalizador de la Unidad B ambos picos se observan en la fracción más joven, desapareciendo la distribución a 2500Å con la edad de la fracción.

3.3.2 Prueba de Microactividad MAT.

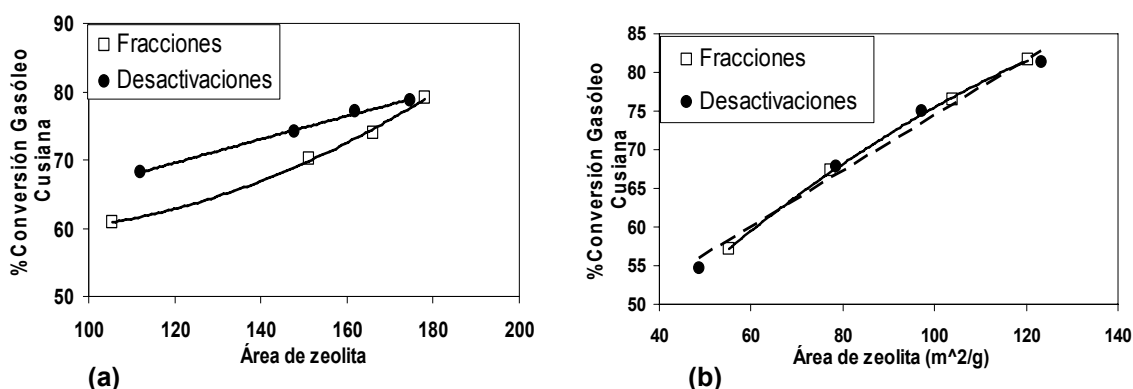
Tanto las fracciones del E-CAT como sus respectivas desactivaciones fueron estudiadas en el ensayo de microactividad MAT empleando como carga un gasóleo liviano, Undecano y n-Heptano. Las condiciones experimentales de estas pruebas son descritas en la Tabla 4 del anexo D.

En el anexo D se muestran las Tablas 10 y 11 donde se registran los valores obtenidos del cierre de balance de masa, área de zeolita y conversión del gasóleo Cusiana para cada una de las fracciones y desactivaciones de la Unidad A y B respectivamente. Esta misma información se obtuvo para el Undecano y n-Heptano y se presentan en las Tablas 12-15 del anexo D.

A continuación se presentan los Gráficos 17 - 19 donde se ilustra conversión en porcentaje en peso (%p) de cada una de las cargas en función del área de zeolita de las fracciones y desactivaciones de: (a) Unidad A, (b) Unidad B.

3.3.2.1 Prueba de microactividad con Gasóleo Cusiana.

Gráfico 17. Conversión en %p del Gasóleo Cusiana en función del área de zeolita. (a) Unidad A, (b) Unidad B.



En el Gráfico 17 se presenta la conversión en % en peso en función del área de zeolita para las fracciones y desactivaciones de la unidad A y B. Para la Unidad A se puede observar como a pesar de que el área de las fracciones esta muy cerca del área de las desactivaciones, la conversión de los catalizadores desactivados en el laboratorio siempre es mayor que las fracciones del ECAT.

En el caso de la unidad B, por el contrario no se observan diferencias significativas en conversión entre las fracciones del ECAT y las desactivaciones del laboratorio a igual área de zeolita. Tanto las fracciones del E-CAT de la unidad B como las desactivaciones se ubican sobre una misma curva.

Este comportamiento del catalizador de la unidad A puede ser atribuido al taponamiento por deposición de metales. Esto se demuestra con la pérdida de la distribución de porosidad a 1700Å en

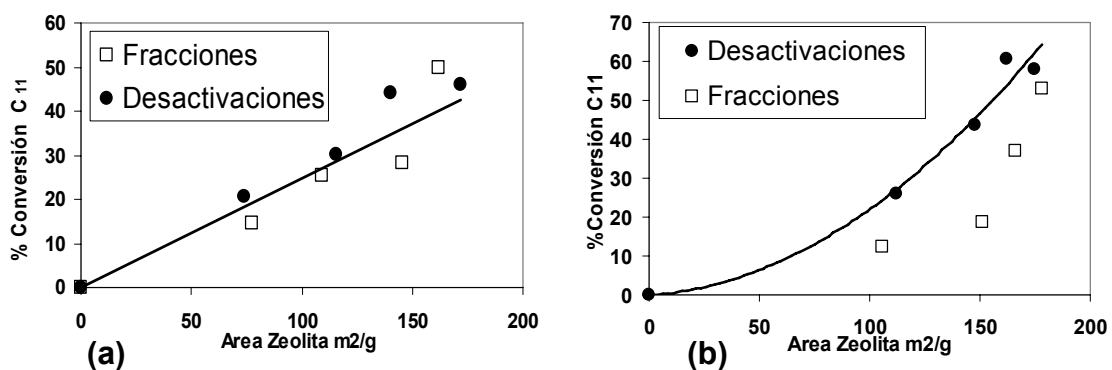
función de la edad del catalizador y la no aparición de la distribución a 2500Å aún en las fracciones más jóvenes del E-CAT, mientras que en las desactivaciones estas distribuciones se observan claramente en todos los sólidos preparados.

Con respecto al catalizador de la Unidad B al parecer este taponamiento no se observa y las distribuciones a 1700Å y 2500Å se observan claramente, disminuyendo la distribución a 2500Å sólo en las fracciones más viejas.

Prueba de Microactividad con n-Undecano y n-Heptano

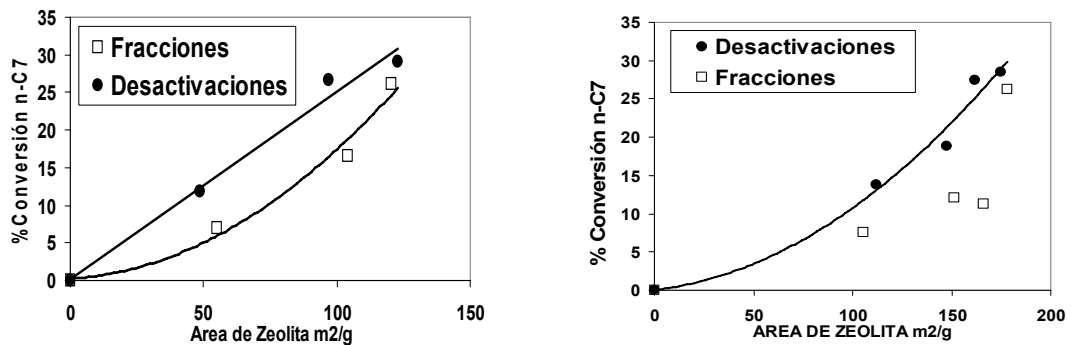
En los Gráficos 19 y 20 se presenta la conversión de Undecano y n-Heptano en %p en función del área de zeolita para las fracciones y desactivaciones.

Gráfico 19. Conversión en %p de Undecano en función del área de zeolita.



a) Unidad A, b) Unidad B.

Gráfico 20. %Conversión de n-Heptano en función del área de zeolita para las fracciones y desactivaciones. a) Unidad A, b) Unidad B.



Al igual que en el craqueo del gasóleo, para una misma área de zeolita se observa una mayor conversión de Undecano y n-Heptano en las desactivaciones en el laboratorio con respecto a las fracciones del E-CAT de la Unidad A. Esto parece indicar que el taponamiento es tan marcado que moléculas como el n-Heptano y el Undecano de menor diámetro cinético tampoco acceden a los sitios activos disponibles en el sólido.

Sin embargo, en el caso del catalizador de la Unidad B en donde no se observaban diferencias apreciables de conversión del gasóleo liviano entre las fracciones del E-CAT y sus respectivas desactivaciones, en el caso del craqueo del n-Heptano y Undecano si se observan diferencias apreciables. La conversión de estas parafinas es superior en las muestras desactivadas. Esto parece indicar que otros fenómenos diferentes al taponamiento del catalizador por la deposición de metales son la causa de esta diferencia en la actividad observada entre las muestras desactivadas y las fracciones obtenidas del E-CAT de la Unidad B.

Como se demostró en el capítulo 3.2, la formación de especies de aluminio extra red NAIR se favorece a presiones parciales de vapor y temperaturas altas durante la desactivación en el laboratorio. Es muy probable entonces que estas especies de NAIR formadas durante la desactivación de los catalizadores en el laboratorio sean la causa de la mayor conversión de n-Heptano y Undecano.

Del análisis hecho anteriormente se puede concluir que para el cracking de n-Heptano y Undecano, las condiciones de desactivación de laboratorio más severas que las empleadas a nivel industrial permiten la formación de aluminios extra red, los cuales generan una mayor conversión de cargas que como el n-Heptano y

el Undecano requieren sitios ácidos de elevada fortaleza para llevar a cabo sus respectivas reacciones de ruptura catalítica.

3.3.3 Morfología y textura de las fracciones y desactivaciones.

Con el propósito de visualizar las diferencias en cuanto a la morfología, textura y tendencia de distribución de los elementos constituyentes de los catalizadores evaluados, se llevó a cabo el estudio morfológico de las fracciones y desactivaciones de las unidades A y B empleando la microscopía electrónica de barrido **SEM** y el análisis **MAPPING SCAN**, el cual permite la caracterización en cuanto a la distribución de cada uno de los elementos constituyentes del catalizador sobre un corte transversal de una partícula de catalizador.

Buscando observar diferencias significativas en la distribución de los elementos constituyentes, se seleccionaron las fracciones y desactivaciones S4 y D4 de las unidades A y B, puesto que son precisamente estas muestras las que han sido sometidas a un mayor grado de desactivación hidrotérmica y poseen las concentraciones más altas de metales contaminantes; todo esto con el fin de entender mejor el comportamiento presentado tanto en la porosidad como en la accesibilidad de los catalizadores de FCC evaluados en el presente estudio.

A continuación se presentan las Imágenes 1 y 2 que muestran fotografías de las fracciones y desactivaciones de la Unidad A y B respectivamente tomadas a un aumento de 39x.

Imagen 1. Imágenes de SEM tomadas para las fracciones y desactivaciones de la Unidad A.

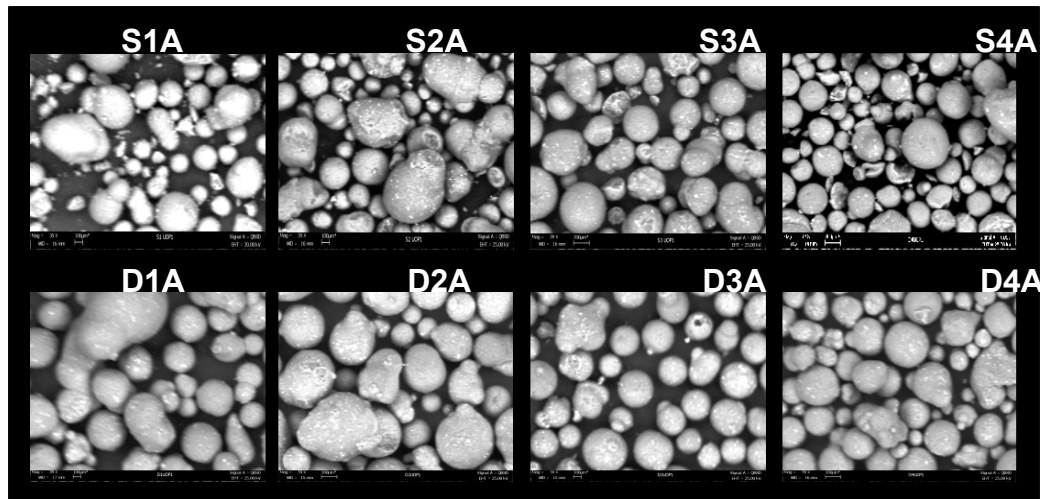
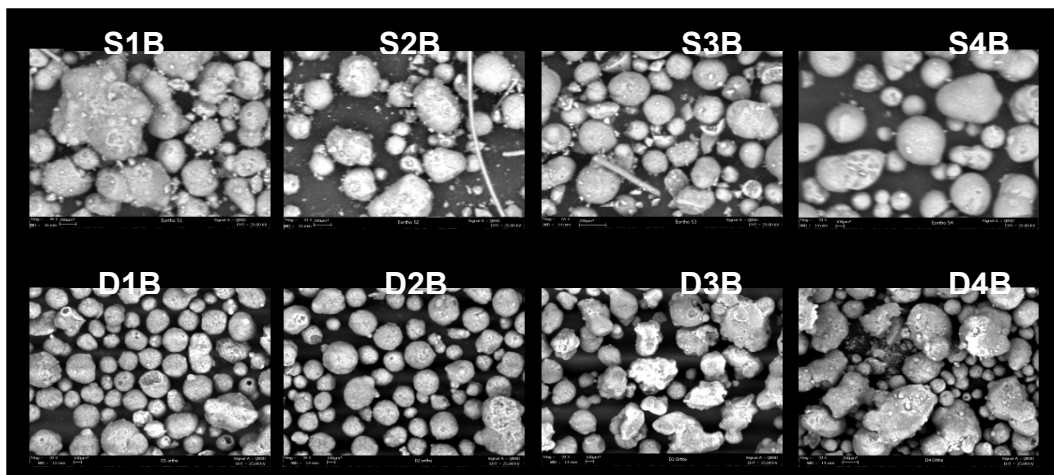


Imagen 2. Imágenes de SEM tomadas para las fracciones y desactivaciones de la Unidad B.



Del análisis hecho a las imágenes obtenidas para la unidad A y B se pueden resaltar los siguientes aspectos:

El aumento en la edad del catalizador genera que las partículas pierdan gradualmente su textura amorfa ovoidal para ir adquiriendo una forma más esférica debido a la separación entre las partículas fusionadas presentes principalmente en las fracciones S1A y S2A y

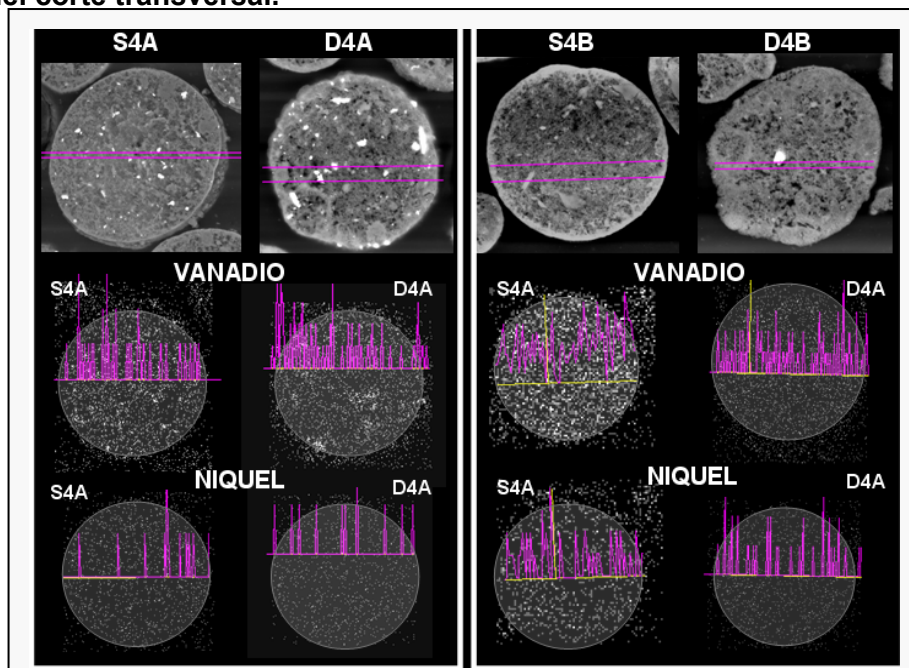
las desactivaciones D1A y D2A y a los constantes choques entre partículas y con las paredes de los ciclones y conductos del regenerador de la unidad de cracking. Por otra parte no se observa un aumento o disminución notoria en la distribución del tamaño de partícula de las fracciones S1A a S4A y las desactivaciones D1A a D4A.

En cuanto a las fracciones de la unidad B, se puede observar como las partículas amorfas y ovoides tienden a limar su superficie e ir adquiriendo poco a poco una forma más esférica con el paso de la fracción S1B a la fracción S4B, sin aumentar o disminuir el tamaño promedio de las partículas.

Una morfología muy diferente exhiben las muestras desactivadas, ya que presentan formas irregulares como se observa claramente en las desactivaciones D1B y D2B.

La Imagen 3 muestra las secciones transversales de la fracción S4 y D4 de la Unidad A y B, con sus respectivas distribuciones de metales de Níquel y Vanadio obtenidas por medio del mapping scann.

Imagen3. Imagen SEM de un corte transversal de catalizador de las Unidades A y B y distribución de metales de Ní y V sobre la superficie del corte transversal.



Con base en los resultados obtenidos se pueden resaltar los siguientes aspectos:

La desactivación y la fracción D4 y S4 respectivamente, son morfológicamente más similares para la unidad A en comparación con la fracción y la desactivación hecha para la unidad B.

Según los resultados del MAPPING SCANN los puntos brillantes corresponden al lantano (un componente de la matriz del catalizador) y a zonas de alta concentración de materia. La mayor compactación de materia se observa en la perifería de la partícula de la fracción S4, la cual se puede atribuir a un proceso de sinterización por acción de la fluidización y condiciones hidrotérmicas que existen en una unidad industrial. Este fenómeno genera la formación de una coraza o cascarón, el cual se evidencia claramente en las fracciones S4 de las dos unidades siendo mas gruesa y definida para la fracción S4B. También son evidentes las marcadas diferencias en cuanto a la textura y porosidad de los catalizadores, pues las desactivaciones hechas a nivel de laboratorio exhiben texturas y porosidades mayores que las existentes en sus respectivas fracciones, lo que lleva a inferir que estas diferencias tendrán un impacto significativo en el desempeño catalítico de las partículas y por tanto podrían ser señaladas como una de las causantes de las diferencias en cuanto a la conversión de las cargas a craquear como lo muestra los resultados expuestos anteriormente.

Además se puede resaltar que no se observa una distribución preferencial de los metales (Ni y V) en la perifería de las partículas de la desactivación D4 y la fracción S4 de las dos unidades, a pesar de los altos contenidos de metales de estas partículas (2425 ppm de Ni y 4010 ppm de V para la Unidad A y 5489 ppm de Ni y 5047 ppm de V para la unidad B).

Esto parece indicar que existen dos fenómenos durante la operación en la planta industrial que limitan la difusión de los reactivos hacia

los sitios activos del catalizador: La deposición de metales y la formación de un cascarón o compactación exterior de las partículas de mayor edad del catalizador.

4. CONCLUSIONES

El estudio individual de las variables de desactivación hidrotérmica permite concluir que: la presión parcial de vapor de agua, la temperatura y el tiempo de desactivación generan cambios en la mesoporosidad 1 del catalizador desactivado y a su vez se demostró que esta mesoporosidad es el producto de la pérdida de microporosidad presente en la zeolita. Por otra parte se observó que el mayor aumento en la mesoporosidad 2 se debe a la presencia de Vanadio en el catalizador durante la desactivación hidrotérmica.

El uso de condiciones severas de desactivación hidrotérmica a nivel de laboratorio, no genera diferencias significativas en cuanto al diámetro y distribución de tamaño de poro con respecto a las propiedades texturales de los catalizadores desactivados a niveles de baja severidad y por tanto se puede afirmar la accesibilidad de los reactivos a los sitios ácidos de ambos catalizadores es aproximadamente la misma.

Cuando se emplean niveles de severidad de desactivación altos, aumenta el número y la fortaleza de los sitios ácidos en el catalizador debido a la generación de aluminos extrared los cuales aumentan los porcentajes de conversión de cargas difíciles de craquear como las parafinas de bajo peso molecular y producen un aumento en la selectividad a coque de gasóleos livianos como el corte Cusiana.

Se demostró como la acumulación gradual de metales como el Ni y el V sobre las superficies externas e internas de las fracciones del catalizador de equilibrio dan origen al fenómeno de obstrucción o taponamiento de los conductos porosos comprendidos entre 1000 y

2000 Å. Por otro lado las simulaciones hechas en el laboratorio no muestran esta pérdida de porosidad y además cuentan con la presencia de aluminios extrareticulares, lo que explica los mayores porcentajes de conversión logrados por las desactivaciones en comparación con los alcanzados por las fracciones del catalizador de equilibrio.

BLIOGRAFÍA

1. DONK S, HAKULI A J, BITTER J, JONG K. Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts. *Catalysis Reviews*. 45. (2003). pp 297-319.
2. ALMANZA, Luis O. Modelo desactivación irreversible de catalizadores para FCC. Producto Tecnológico ICP. Centro de información técnica MFN 40394.(2006).
3. BRECK D.W y FLANIGEN E.M, *Molecular Sieves: Society of Chemical Industry*, 47. (1968).
4. FOWLER Richard W, RUIZHONG HU. *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*. New catalysts may provide insights into role of nonframework alumina in catalytic cracking catalysis, 48. (2003). pp. 348-351.
5. YANIK, J. S. Using laboratory lessons to maximise profitability. *Refining*. (2001). pp 16-17.
6. CONNOR, P.O y POUWELS, A.C. FCC Catalyst deactivation: A review and directions for further research. *Studies in Surface Science and Catalysis* 88. (1994). pp 129-143.
7. STEVEN, J, Yanik. Using laboratory lessons to maximise profitability. *Refining*. (2001). pp 15 – 21.

8. HERNANDEZ, F; LOPEZ, R, GARCIA DE LEON, E, MORENO, J.C y GONZALEZ, R. Study on the deactivation-aging patterns of fluid cracking catalysts in industrial units. *Studies in Surface Science and Catalysis* 134. (2001). pp 87 – 106.
9. POUWELS, C. Which FCC deactivation method should you use in your next laboratory evaluation. *Catalyst Courier* 50. pp 1 – 6.
10. RAINER. D.R, RAUTIAINEN, E and IMHOF, P. Novel lab-scale deactivation method for FCC catalyst: inducing realistic accesibility responses to iron poisoning. *Applied catalysis* 249. (2003). pp. 69- 80.
11. BOOK, Lory, DEADY, Joanne, FOON, Tow and YALURYS, George. New Developments in FCC catalyst deactivation by metals: Metals mobility and the Vanadium mobility index (VMI). *Catalyst Deactivation*. (1997). Pp 367-374.
12. SEDRAN, Ulises A. Laboratory testing of FCC catalyst and hydrogen transfer properties evaluation. *Catal.Rev SCI.Eng* 36. (1994). pp. 405-431.
13. SARRAZIN, P, BOITIAUX, J.P, BERTHELIN, M., and PLUMAIL. J.C.
14. Catalyst Deactivation: Pilot plant ageing test and correlation with industrial data. *Catalysis Today* 11. (1991). pp 93-101.

14. RAWLENCE, D.J, and GUSLING, K. Irreversible deactivation of FCC catalysts. *Catalysis Today* 11. (1991). pp 47-59.
15. DAVISON, Grace. ICP Research seminar (1995).
16. TORREALBA, M and GOLDWASSER, M.R. Influence of vanadium on the physicochemical and catalytic properties of USHY zeolite and FCC catalyst. *Applied catalysis A: General* 90. (1992). pp 35-49.