

**PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE FCC A NIVEL DE LABORATORIO Y
COMPARACIÓN CON CATALIZADORES FCC COMERCIALES**

**DIANA PAOLA DUARTE DUARTE
LUDWING ENRIQUE GÓMEZ VARGAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2007**

**PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE FCC A NIVEL DE LABORATORIO Y
COMPARACIÓN CON CATALIZADORES FCC COMERCIALES**

**DIANA PAOLA DUARTE DUARTE
LUDWING ENRIQUE GÓMEZ VARGAS**

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

**Director
RAMIRO MARTÍNEZ 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
2007**

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	12
1. FUNDAMENTO TEORICO	13
1.1 UNIDAD DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO.....	13
1.2 CATALIZADORES DE CRAQUEO CATALITICO.....	13
1.2.1 <i>Zeolita</i>	13
1.2.2 <i>Matriz</i>	14
1.2.2.1 Ligante.....	14
1.2.2.2 Caolín.....	16
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	17
2.1 PREPARACIÓN DE PROTOTIPOS A BASE DE SILICE COMO LIGANTE.....	18
2.2 PREPARACIÓN DE PROTOTIPOS A BASE DE SILICE – ALUMINA COMO LIGANTE.....	19
2.3 PREPARACIÓN DE PROTOTIPOS A BASE DE ALUMINA PEPTIZADA COMO LIGANTE.....	20
2.4 CARACTERIZACION DE LOS PROTOTIPOS DE CATALIZADORES.....	20
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	23
3.1 PREPARACIÓN DE LAS MATRICES DE CATALIZADOR.....	23
3.2 PREPARACIÓN DE PROTOTIPOS DE CATALIZADOR.....	26
3.2.1 <i>Prototipos frescos</i>	27
3.2.2 <i>Prototipos desactivados</i>	31
3.3 FORMACION DE MICROESFERAS DE CATALIZADOR POR SECADO EN SPRAY.....	36
3.3.1 <i>Áreas superficiales de microesferas de catalizadores</i>	36
3.3.2 <i>Determinación del tamaño de unidad de celda (TUC) por difracción de rayos X (DRX)</i>	38
3.3.3 <i>Distribución de tamaño de poro</i>	38
3.3.4 <i>Resultados Ensayos de microactividad (MAT)</i>	39
3.3.5 <i>Análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM)</i>	41
3.4 ANÁLISIS DE REPETIBILIDAD.....	42
3.5 COMPARACIÓN CON CATALIZADORES COMERCIALES.....	43
CONCLUSIONES	46
BIBLIOGRAFÍA	47
ANEXOS	49

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<i>ANEXO A. Metodologías experimentales de preparación de prototipos de catalizadores de FCC</i>	<i>50</i>
<i>ANEXO B. Caracterización del gasóleo liviano del crudo Cusiana</i>	<i>52</i>
<i>ANEXO C. Caracterización de las materias primas</i>	<i>53</i>
<i>ANEXO D. Distribución del tamaño de poro para los prototipos a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada, antes y después de la desactivación hidrotérmica</i>	<i>54</i>
<i>ANEXO E. Distribución de tamaño de poro de los prototipos secados en spray... 56</i>	
<i>ANEXO F. Retroalimentación de las condiciones de preparación de los prototipos</i>	<i>58</i>

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<i>Figura 1. Coeficiente de actividad (K) versus área de zeolita (Az) de los prototipos frescos a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada.....</i>	29
<i>Figura 2. Distribución de tamaño de poro de los prototipos frescos a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada.....</i>	30
<i>Figura 3. Coeficiente de actividad (K) versus área de Zeolita (Az) de los prototipos desactivados a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada.....</i>	33
<i>Figura 4. Distribución de tamaño de poro de los prototipos desactivados a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada.....</i>	35
<i>Figura 5. Distribución de tamaño de poro de los prototipos desactivados secados en spray.....</i>	39
<i>Figura 6. Micrografías de partículas de catalizador de sílice a pH 3.5.....</i>	41
<i>Figura 7. Micrografías de partículas de catalizador de sílice-alúmina a pH 3.5.....</i>	41
<i>Figura 8. Micrografías de partículas de catalizador de alúmina peptizada durante 30 minutos.....</i>	42
<i>Figura 9. Coeficiente de actividad (K) versus área de Zeolita (Az) del prototipo a base de sílice-alúmina y de los catalizadores comerciales, después de la desactivación hidrotérmica.....</i>	45

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Áreas superficiales de las matrices frescas de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada.....	23
Tabla 2. Rendimientos del ensayo MAT para las matrices frescas y la arena de Ottawa	24
Tabla 3. Áreas superficiales de la matriz a base de sílice, antes y después de la desactivación hidrotérmica	25
Tabla 4. Áreas superficiales de la matriz a base de sílice-alúmina, antes y después de la desactivación hidrotérmica.....	25
Tabla 5. Áreas superficiales de la matriz a base de alúmina peptizada, antes y después de la desactivación hidrotérmica.	25
Tabla 6. . Rendimientos del ensayo MAT para las matrices desactivadas y la arena de Ottawa	26
Tabla 7. Áreas superficiales de los prototipos frescos a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada	27
Tabla 8. Rendimientos del ensayo MAT para los prototipos frescos a base de sílice, sílice-alúmina, alúmina peptizada y una mezcla de zeolita-arena de Ottawa (20% de zeolita).....	28
Tabla 9. Tamaño de unidad de celda de los prototipos frescos y la zeolita Y-64 calcinada.....	30
Tabla 10. Áreas superficiales del prototipo a base de sílice, antes y después de la desactivación hidrotérmica.	31
Tabla 11. Áreas superficiales del prototipo a base de sílice-alúmina, antes y después de la desactivación hidrotérmica	31
Tabla 12. Áreas superficiales del prototipo a base de alúmina peptizada, antes y después de la desactivación hidrotérmica	32
Tabla 13. Rendimientos del ensayo MAT para los prototipos desactivados a base de sílice, sílice-alúmina, alúmina peptizada y una mezcla de zeolita desactivada-arena de Ottawa.....	32
Tabla 14. Tamaño de unidad de celda de los prototipos y la zeolita Y-64 desactivados.....	34
Tabla 15. Áreas superficiales del prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 con lavado abundante, antes y después de la desactivación hidrotérmica	35
Tabla 16. Áreas superficiales del prototipo a base de alúmina peptizada durante 15, 30 y 60 minutos, antes de la desactivación hidrotérmica.....	36
Tabla 17. Áreas superficiales del prototipo a base de sílice pH 3.5 secado en spray y sobre láminas, antes y después de la desactivación hidrotérmica.....	36
Tabla 18. Áreas superficiales del prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 secado en spray y sobre láminas, antes y después de la desactivación hidrotérmica	37

<i>Tabla 19. Áreas superficiales del prototipo a base de alúmina peptizada durante 30 minutos, secado en spray y sobre láminas, antes y después de la desactivación hidrotérmica</i>	<i>37</i>
<i>Tabla 20. Tamaño de unidad de celda de los prototipos secados en spray, antes y después de la desactivación hidrotérmica</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 21. Rendimientos del ensayo MAT para los prototipos frescos, secados en spray, a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabla 22. Rendimientos del ensayo MAT para los prototipos desactivados, secados en spray, a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada. ..</i>	<i>40</i>
<i>Tabla 23. Análisis de repetibilidad para el prototipo fresco a base de sílice-alúmina pH 3.5.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 24. Análisis de repetibilidad para el prototipo desactivado a base de sílice-alúmina pH 3.5.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 25. Comparación de áreas superficiales del prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 a 20, 30 y 40% de zeolita con dos catalizadores comerciales A y B, antes de la desactivación hidrotérmica</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 26. Comparación de áreas superficiales del prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 a 20, 30 y 40% de zeolita con dos catalizadores comerciales A y B, después de la desactivación hidrotérmica.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 27. Comparación de rendimientos MAT del prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 a 20, 30 y 40% de zeolita con dos catalizadores comerciales A y B, después de la desactivación hidrotérmica.....</i>	<i>44</i>

RESUMEN

TÍTULO:

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE FCC A NIVEL DE LABORATORIO Y COMPARACIÓN CON CATALIZADORES FCC COMERCIALES¹

AUTORES:

Diana Paola Duarte Duarte

Ludwing Enrique Gómez Vargas**

PALABRAS CLAVES:

Catalizadores, Craqueo catalítico fluidizado (FCC), Zeolita, Matriz, Ligante.

DESCRIPCIÓN:

Los cambios en la demanda de hidrocarburos y calidad de las cargas en las refinerías de ECOPETROL S.A., imponen la necesidad de disponer de catalizadores apropiados y prácticamente hechos a la medida. Aunque ECOPETROL S.A. no es un fabricante de catalizadores, es importante conocer el efecto que los diferentes componentes del catalizador de FCC tienen sobre su comportamiento. Para esto el ICP requiere desarrollar una metodología de preparación de prototipos de catalizador a nivel de laboratorio, que permita evaluar el efecto de la formulación de estos sobre la actividad y selectividad.

En este trabajo se evaluaron tres metodologías de preparación de catalizadores de FCC, variando el tipo y forma de preparación del ligante. Los ligantes de sílice y sílice-alúmina son preparados por el método sol-gel, variando el pH. Para la alúmina, la pseudoboehmita es peptizada variando el tiempo de peptización. Se evalúan las propiedades físicas y catalíticas de las matrices (caolín-ligante) y los prototipos (zeolita-caolín-ligante), antes y después de la desactivación hidrotérmica. Se emplean dos tipos de secado, sobre láminas calientes y secado en spray.

Se encontró que la matriz de sílice genera área microporosa, la cual no favorece el craqueo catalítico. La matriz de alúmina peptizada presenta la mayor estabilidad hidrotérmica. La matriz de sílice-alúmina ofrece la mayor protección a la zeolita, de acuerdo a los resultados de tamaño de unidad de celda y áreas de zeolita expuesta. El secado en spray, a diferencia del secado sobre láminas, incrementa la estabilidad hidrotérmica y produce partículas de forma esferoidal. La distribución de tamaño de poro depende del tipo de secado, del tamaño de partícula y de los componentes del catalizador. Se observó que un incremento en la relación zeolita:matriz aumenta la conversión, favoreciendo la producción de GLP y gas seco, con una disminución de la gasolina y el ALC.

*Trabajo de Investigación.

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

SUMMARY

TITLE:

PREPARATION OF FCC CATALYSTS TO LABORATORY LEVEL AND COMPARISON WITH COMMERCIAL FCC CATALYSTS*

AUTHORS:

Diana Paola Duarte Duarte

Ludwing Enrique Gómez Vargas**

KEY WORDS:

Catalysts, Fluidized catalytic cracking (FCC), Zeolite, Matrix, Binder.

DESCRIPTION:

The changes in the demand of hydrocarbons and the quality of loads in the refineries of ECOPETROL S.A., impose the need of having the appropriate catalysts, basically with the exact measure. Although ECOPETROL S.A. is not a catalysts manufacturer, it is important to know the effect that the different components of the FCC catalyst have on their own behavior. For all this, the ICP requires to develop a preparation methodology of catalyst prototypes to laboratory level that permits evaluate their effect of the formulation on the activity and selectivity.

In this work, there were evaluated three preparation methodologies of FCC catalysts by varying the type and the way of preparation of the binder. Silica and silica-alumina binders are prepared by the sol-gel method varying the pH. For alumina, the pseudoboehmita is peptized varying the time of peptization. The physical and catalytic properties of the matrixes (kaolin-binder) and the prototypes (zeolite-kaolin-binder) are evaluated before and after the hydrothermal deactivation. Two types of drying are used; on hot plates drying and spray drying.

It was found that the matrix based on silica generates a microporous area which does not favor the catalytic cracking. The peptized alumina matrix presents the highest hydrothermal stability. The matrix based on silica-alumina offers the highest protection to the zeolite, according to the results of unit cell size and areas of exposed zeolite. The spray drying, unlike the drying on plates, increments the hydrothermal stability and produces particles of spheroidal shape. The pore size distribution depends on the type of drying, of the particle size and the components of the catalyst. . It was observed than an increment in the relation zeolite:matrix increases the conversion, favoring GLP and dry gas production, with a decrease of gasoline and ALC.

*Research Work

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

INTRODUCCIÓN

La unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) ha sido por más de sesenta años (1942) el proceso más importante en la industria de refinación del petróleo, convirtiendo hidrocarburos pesados en productos más livianos y valiosos.

Los primeros catalizadores de FCC con base en zeolita como su componente activo, tuvieron su origen alrededor del año 1960. El uso de una matriz en estos catalizadores permitió mantener a los componentes del catalizador juntos y moderar la alta actividad intrínseca de la zeolita para prevenir su rápida desactivación debido a la formación de coque.

El Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) desea contar con una metodología de preparación de catalizadores a nivel de laboratorio, que permita evaluar el efecto de la formulación de estos sobre los rendimientos. Realizar estudios posteriores sobre catalizadores, que le permitan al ICP estar a la vanguardia de acuerdo a los cambios en la demanda de hidrocarburos y la calidad de las cargas.

En el mundo existen una gran cantidad de catalizadores, con diferentes tipos de zeolita, arcillas y geles. Contar con una metodología de preparación de catalizadores de FCC permite mejorar el criterio de selección de estos y encontrar soluciones particulares para la industria de refinación del petróleo en Colombia.

En este proyecto se describen tres metodologías básicas de preparación de catalizadores de FCC variando el tipo de ligante usado en la matriz. Se evalúan las variables del proceso de preparación, tales como pH, tiempo de peptización, porcentaje de sólidos suspendidos, temperatura de secado y tipo de secado en las propiedades físicas y catalíticas del catalizador. La evaluación se realiza a los catalizadores antes y después de ser sometidos a una desactivación hidrotérmica para simular las condiciones de un catalizador de equilibrio.

De la evaluación se elige una metodología tomando como criterio de selección los resultados de áreas superficiales, estabilidad hidrotérmica, rendimientos en el ensayo MAT, tamaño de unidad de celda y condiciones de operación. Se realiza un análisis de repetibilidad, una variación en la cantidad de zeolita y una comparación con dos catalizadores comerciales.

1. FUNDAMENTO TEORICO

1.1 UNIDAD DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO

El proceso FCC (Fluidized Catalytic Cracking) consiste en romper las moléculas de los subproductos resultantes del proceso de destilación a través de un catalizador, con el objeto de aprovecharlos en la producción de gasolinas.

En una unidad de FCC, la carga fresca precalentada es mezclada con el catalizador caliente proveniente del regenerador. En este mismo instante, comienza la reacción de ruptura catalítica (500-550°C), la cual se realiza durante muy pocos segundos a medida que la carga y el catalizador están en contacto a lo largo del “riser”. Los productos de la reacción son el GLP, la gasolina, el aceite liviano de ciclo (ALC) y los fondos.

El catalizador gastado (catalizador con coque) es enviado al regenerador (temperaturas entre 680-790°C), donde es oxidado en presencia de una corriente de aire^[1]. El catalizador regenerado (muy bajo nivel de coque) es enviado nuevamente a la base del “riser” para un nuevo ciclo.

1.2 CATALIZADORES DE CRAQUEO CATALITICO

Los catalizadores de FCC consisten de dos componentes principales: zeolita y matriz. Algunos catalizadores también contienen un tercer componente o aditivos, para mejorar el octanaje de la gasolina, aumentar la resistencia del catalizador a metales, reducir la emisión de SOx o facilitar la oxidación de CO^[2].

En el diseño de catalizadores de FCC debe tenerse en cuenta las siguientes propiedades físicas: estabilidad térmica/hidrotérmica, distribución de tamaño de poro, área superficial, las cuales afectan el funcionamiento catalítico del catalizador, mientras que la resistencia a la atrición, distribución de tamaño de partícula y densidad, afectan el funcionamiento mecánico del catalizador en la unidad FCC^[3].

1.2.1 Zeolita

La zeolita es un aluminosilicato cristalino con estructura tetraédrica cuyas cavidades y cationes permiten las reacciones de craqueo catalítico con selectividad. La zeolita empleada principalmente para la elaboración de catalizadores de FCC es la zeolita Y en su forma protonada^[4].

La composición de la zeolita Y es $\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$, con un tamaño de poro de 7.4 Å con estructura cristalina tipo faujasita. Presenta un área microporosa alrededor de 800 m²/g. La unidad de celda que forma el cristal es cúbica con un tamaño alrededor de 24.6 Å el cual varía con la relación Si/Al de la estructura.

Se han sintetizado zeolitas con un bajo contenido de iones de aluminio (USY, 1966)^[5], las cuales tienen menor actividad y tamaño de unidad de celda, pero superior estabilidad hidrotérmica comparada con otras zeolitas intercambiadas total o parcialmente con tierras raras (CREY y REHY). Se evita la presencia de iones Na^+ en la estructura de la zeolita para evitar su efecto desactivador^[6]. Este catión puede ser reemplazado por H^+ , NH_4^+ o cationes de tierras raras.

La mayoría de los catalizadores de FCC comerciales contienen entre 15-40% de zeolita, la cual proporciona la mayor actividad y selectividad a gasolina y GLP^[3].

1.2.2 Matriz

La matriz es la parte amorfa del catalizador de FCC, en la cual es distribuida la zeolita, reduciendo el sobrecraqueo y el envenenamiento por coque en el catalizador^[7]. Consiste de un componente natural y un componente sintético. El componente natural es un inerte, típicamente caolín. El componente sintético es sílice amorfa, sílice-alúmina o alúmina, el cuál actúa como “binder” (ligante) para mantener unidos todos los componentes y conformar la partícula del catalizador.

Catalíticamente, las matrices son activas o inactivas. Las matrices inactivas están compuestas por sílice amorfa y caolín. Las matrices activas están compuestas por alúmina o sílice-alúmina y caolín.

Los componentes de una matriz tienen un fuerte efecto en las propiedades físicas del catalizador, con alguna participación en su actividad. Dentro de estas propiedades están^[3]:

- Facilitar la formación de la partícula del catalizador con tamaño y forma adecuada durante el secado en el “spray dryer” (microesferas con un tamaño promedio de 60-80 μm).
- Actuar como ligante de las partículas de zeolita dentro de las microesferas del catalizador, originando una partícula dura y de buena resistencia a la atrición.
- Actuar como medio de difusión para las moléculas de la carga y los productos de reacción, proporcionando buena accesibilidad hacia los cristales de zeolita a través del sistema de poros de la matriz.
- Facilitar la transferencia de calor del regenerador al reactor
- Proteger la zeolita de daños estructurales.
- Depositar sobre su estructura porosa los contaminantes metálicos como Na, Fe, Cu, Ni y V presentes en la carga.

1.2.2.1 *Ligante*

El contenido de ligante en la mayoría de los catalizadores comerciales varía de 15 a 30%^[3]. El tipo de ligante usado en la preparación del catalizador de FCC afecta las propiedades y el funcionamiento de la aglomeración. A continuación se discutirá sobre tres de los ligantes usados comúnmente en la industria.

➤ *Sílice amorfa*

La sílice amorfa consiste de micelas de sílice en un arreglo al azar. Estas micelas pueden variar en tamaño promedio, rango de tamaño y empaquetamiento. En sílice pura la superficie de estas micelas consiste de grupos silanol (SiOH) o grupos siloxano (Si–O–Si).

El sol de sílice es producido cuando un silicato de metal alcalino soluble en agua y un ácido son mezclados bajo condiciones apropiadas para preparar el gel de sílice^[8]. El compuesto comúnmente usado es el silicato de sodio, el cuál es neutralizado usando ácido nítrico para obtener Si(OH)₄. El sol de sílice es una solución inestable de ácido silícico y una sal de metal alcalino. Esta fase es llamada hidrólisis.

Como el ácido silícico polimeriza, el peso molecular de la sílice aumenta. Esto aumenta la viscosidad del sol al punto en el cual un gel es formado. Se cree que las micelas de sílice son mantenidas juntas por enlaces de hidrógeno a través de moléculas de agua.

Como el hidrogel envejece, el agua es removida de estos enlaces. El hidrogel se encoge, y la sinéresis ocurre. Los enlaces de hidrógeno entonces ocurren entre dos silanol (SiOH). La polimerización toma lugar por condensación para formar enlaces siloxano (Si–O–Si).

El gel de sílice consiste de micelas de sílice de varios tamaños mantenidas juntas por enlaces siloxano en empaquetamientos diferentes. El área superficial varía de 1m²/g a 1000 m²/g, y el volumen de poro de 0.1 ml/g a 3 ml/g. Este material es catalíticamente inactivo.

El sol mezclado con otros componentes del catalizador es rápidamente dispersado en la mezcla. Durante el proceso de secado el sol gelifica aglutinando todos los componentes.

El uso de un sol de sílice en la preparación de catalizadores resulta en una mejor resistencia a la atrición y una mejor dispersión de la zeolita en los componentes de la matriz. Catalizadores con este tipo de ligante forman menos coque y gas que catalizadores conteniendo matrices activas. Las matrices con este tipo de ligante permiten la operación de la unidad FCC a las condiciones más altas de severidad, mejorando el octanaje de la gasolina y el craqueo de fondos por aumento de la conversión^[3].

➤ *Sílice-alúmina amorfa*

Uno de los métodos de preparación de sílice-alúmina amorfa involucra primero la preparación de un sol de sílice seguido por la adición de una sal de aluminio^[9]. Esta solución hidroliza de modo que el aluminio coordinado reacciona con la superficie de las partículas primarias de sílice. La reacción involucra una

condensación del trihidrato de aluminio y la superficie de los grupos OH de la sílice con la eliminación de agua.

El área superficial de la sílice-alúmina varía de 200 a 600 m²/g lo cual resulta directamente del tamaño de las partículas primarias de sílice^[10].

Las matrices que contienen sílice-alúmina amorfa como ligante, presentan actividad catalítica debido a la presencia de sitios ácidos de Brønsted y de Lewis^[10]. Cambios en la relación SiO₂/Al₂O₃ produce cambios en la actividad y selectividad. Similar a lo que ocurre en la zeolita, el tratamiento hidrotérmico de la matriz que contiene este ligante, produce pérdida de actividad, destrucción de microporos e incremento del tamaño promedio de los mismos.

La selectividad de la sílice-alúmina amorfa es diferente de la zeolita. La sílice-alúmina produce menos gasolina y aumenta la formación de coque, gas seco, la producción de C₃+C₄ con mayor contenido de olefinas y los rendimientos de ALC. Esta también aumenta el octanaje de la gasolina y favorece el craqueo de fondos^[3].

➤ *Alúmina Peptizada*

Este ligante es preparado por la peptización de alúmina pseudoboehmita (PBA) con ácido fórmico o ácidos inorgánicos monovalentes^[11]. Consiste en diluir la capa exterior de los grupos de alúmina para formar un ligante que durante el secado favorece la aglomeración de los diferentes componentes del catalizador.

La actividad catalítica de la alúmina derivada de la pseudoboehmita es debida a su acidez. La pseudoboehmita posee áreas superficiales de más de 300m²/g y sufre un cambio de fase a alúmina gamma a la temperatura del regenerador en la unidad FCC^[12]. Este ligante es activo para el craqueo de gasóleos y sirve para dos propósitos, como un componente activo en el craqueo de fondos y como ligante.

1.2.2.2 *Caolín*

El caolín es un material inerte, que se utiliza en la preparación de catalizadores por el tamaño y forma de sus partículas, las cuales facilitan el desarrollo de una estructura porosa especial. El caolín tiene forma de apilamiento de capas debido a su naturaleza bidimensional plana.

El tamaño de partícula del caolín debe ser pequeño para asegurar que el catalizador de FCC resultante posea una buena densidad aparente y resistencia a la atrición. Altos niveles de hierro y titanio pueden llevar a reacciones secundarias indeseables, como la formación de gas, coque y un aumento en la combustión de CO en el regenerador^[13]. Se prefiere el caolín como material de relleno debido a que tiene buena estabilidad térmica e hidrotérmica y bajo precio.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se emplearon tres tipos diferentes de preparación de prototipos de catalizadores variando el tipo de ligante: sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada. Para el caso de la sílice y sílice-alúmina se fijan dos condiciones diferentes de pH en la preparación y en la alúmina se fijan dos tiempos de peptización. Las pruebas se realizan dejando fijas la temperatura de secado sobre láminas y el porcentaje de sólidos suspendidos. Posteriormente se varían estas dos condiciones para realizar una retroalimentación. Por último se procede a realizar un secado en spray para comparar los resultados.

El secado se realiza de dos formas diferentes, secado sobre láminas y secado en spray. La primera consiste en secar la suspensión de los prototipos sobre unas láminas de acero inoxidable, utilizando como medio de aspersion una jeringa. Las láminas se calientan a 150°C, dispersando la suspensión sobre estas. Las partículas obtenidas son retiradas de las láminas, tamizadas y maceradas para obtener tamaños de partícula entre 40- 150 μm .

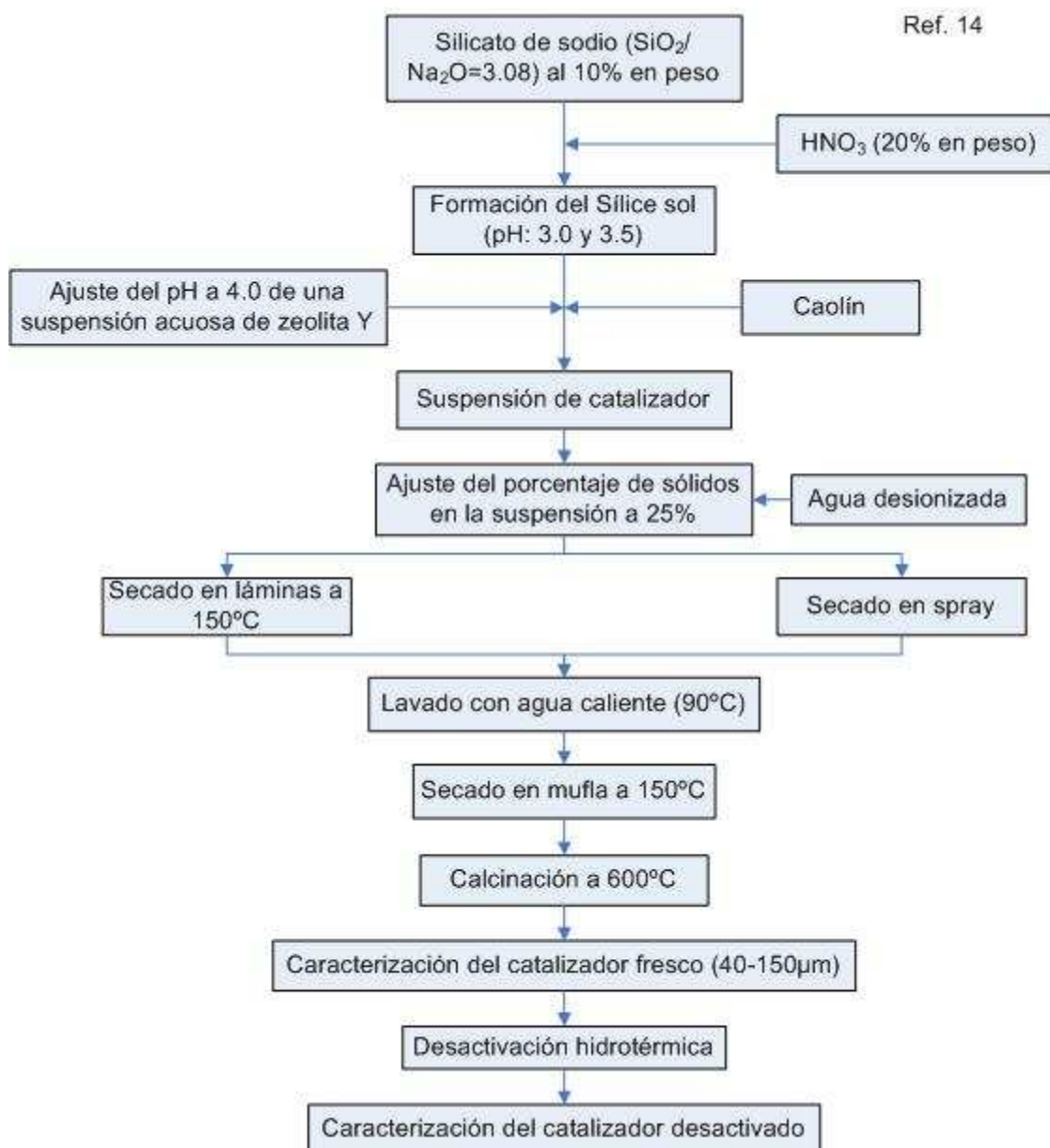
El secado en spray es el método convencional para formar partículas esféricas de catalizadores de FCC. El secador en spray consta de una bomba que transporta la suspensión hacia la cámara de secado, donde una corriente de aire es la que realiza la aspersion de las gotas que salen de la boquilla para obtener partículas de catalizador de tamaño entre 50-90 μm . Otra corriente de aire caliente (entre 300-350°C) es la encargada de secar las partículas anteriormente formadas. Las partículas caen a través de la cámara de secado llegando al primer recipiente, donde las partículas más grandes, tamaño de partícula alrededor de 90 μm , son recolectadas. Las partículas más pequeñas son arrastradas por la corriente de aire hasta llegar a un ciclón donde se encuentra el segundo recipiente, recogiendo las partículas con un tamaño alrededor de 50 μm . Los finos pasan a un segundo ciclón, donde las partículas de tamaño alrededor de 20 μm son recogidas. Las partículas utilizables corresponden al primer y segundo recipiente.

En este trabajo se usaron las siguientes condiciones de operación del spray dryer:

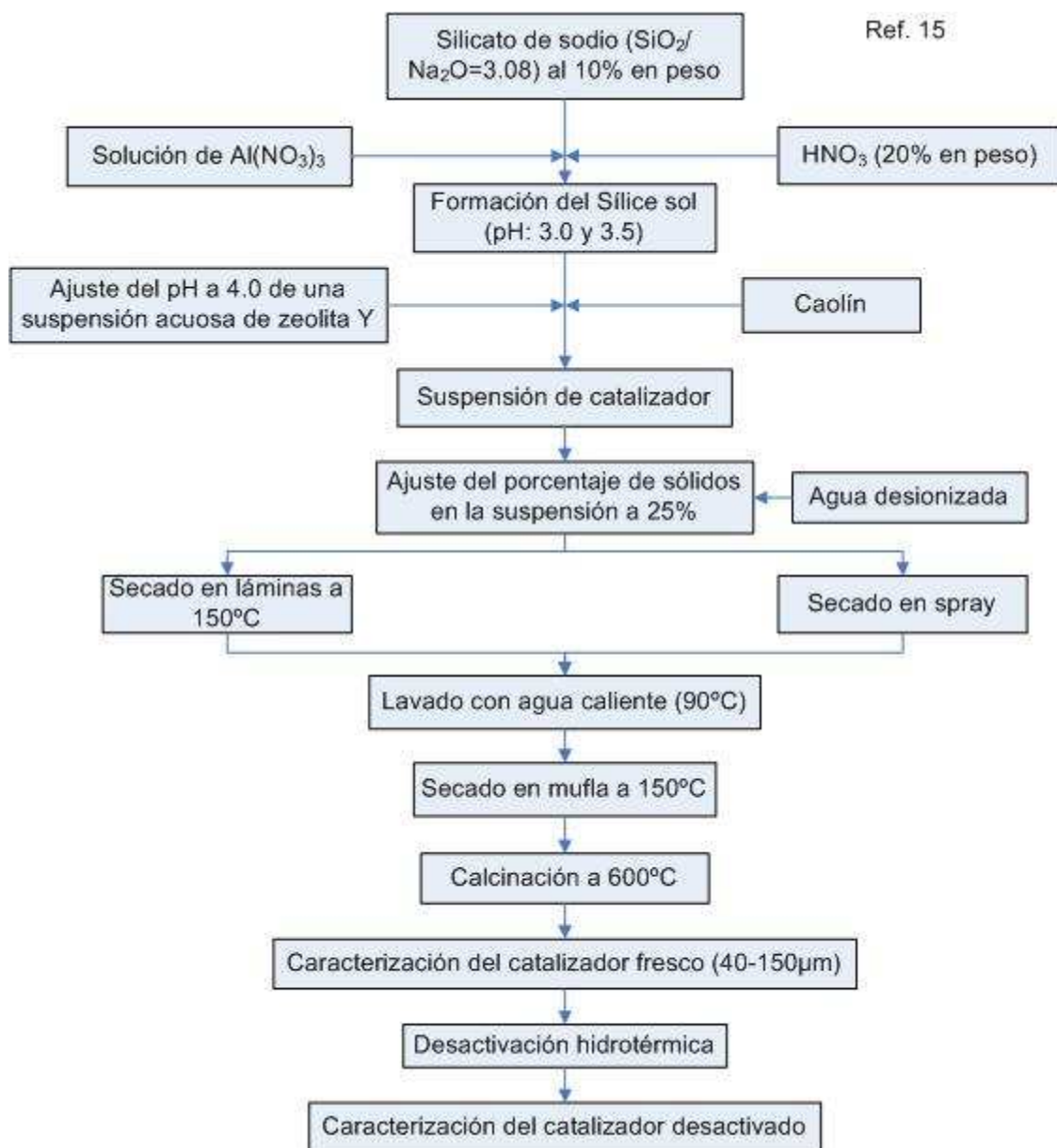
- Velocidad de bomba: 3 ml/min
- Flujo aire de secado: 250 scfh
- Flujo aire de atomización: 5 l/min
- Temperatura del horno: 320-360°C
- Temperatura de salida: 250°C

A continuación se presentan esquemas del procedimiento de preparación de los prototipos a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada. En el Anexo A se describe detalladamente estos procedimientos de preparación.

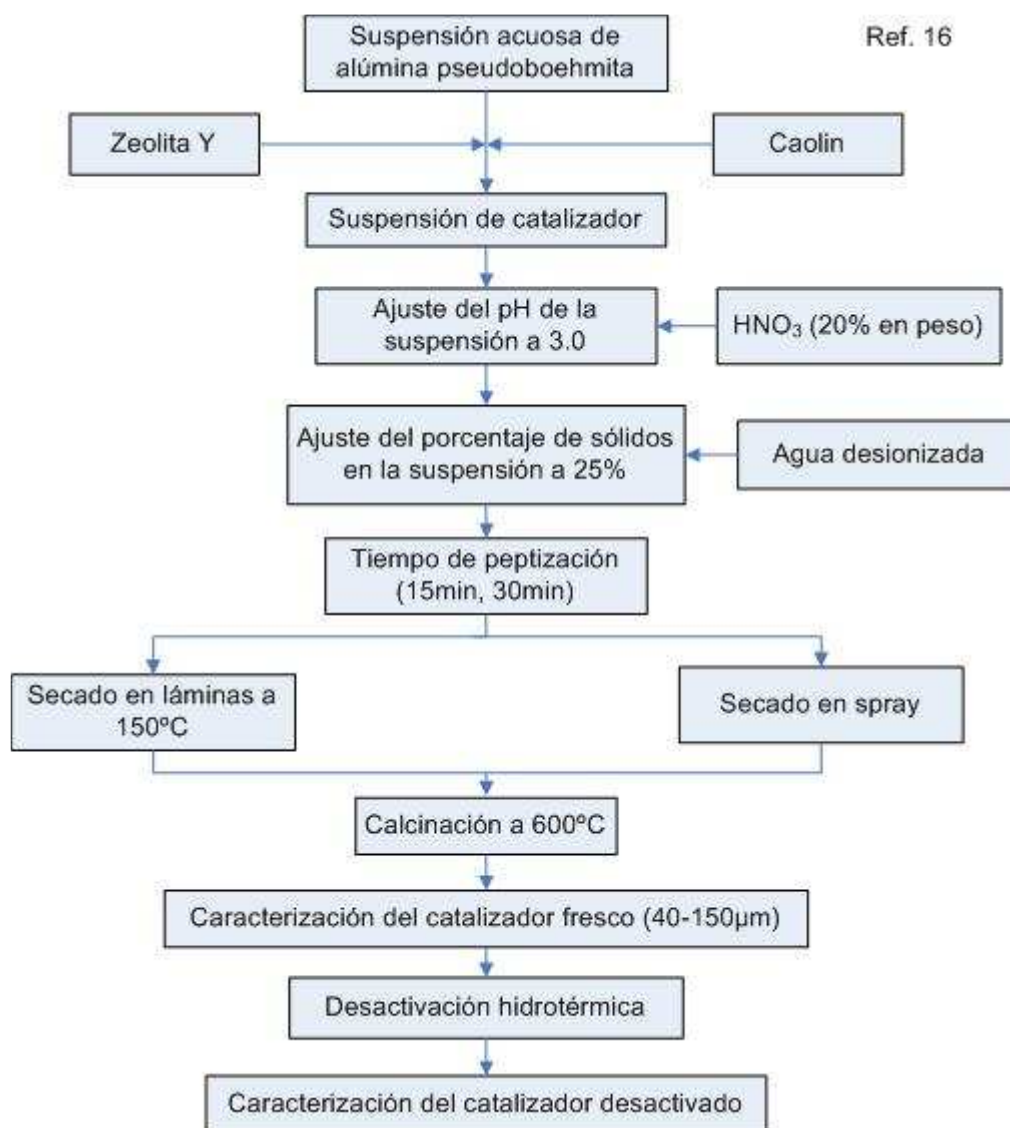
2.1 PREPARACIÓN DE PROTOTIPOS A BASE DE SILICE COMO LIGANTE.



2.2 PREPARACIÓN DE PROTOTIPOS A BASE DE SILICE – ALUMINA COMO LIGANTE



2.3 PREPARACIÓN DE PROTOTIPOS A BASE DE ALUMINA PEPTIZADA COMO LIGANTE



2.4 CARACTERIZACION DE LOS PROTOTIPOS DE CATALIZADORES

➤ *Análisis de áreas superficiales (BET)*

El área superficial y el volumen de microporo de sólidos porosos son obtenidos a partir del análisis de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno gaseoso a la temperatura del nitrógeno líquido sobre la superficie sólida. Se emplea el equipo GEMINI 2375 para la realización de estos análisis. Se siguió el Procedimiento Técnico de Ensayo PTE 113-001^[17], el cual está soportado por las normas ASTM D4365-95 y ASTM D3663-03.

➤ *Desactivación hidrotérmica*

Este procedimiento es empleado en el laboratorio para simular la desactivación del catalizador en una unidad industrial. Para ello, el catalizador es expuesto a condiciones hidrotérmicas.

En este trabajo la desactivación fue realizada en flujo continuo en presencia de vapor de agua durante cuatro horas. Se siguió el Procedimiento Técnico de Ensayo PTE 113-005^[17], el cual está soportado por la norma ASTM D4463 /96.

➤ *Microactividad (MAT)*

El ensayo de microactividad (MAT) se utiliza para determinar la actividad y selectividad de los catalizadores frescos y desactivados. En este trabajo se fijaron las siguientes condiciones de operación de la unidad MAT para simular las condiciones de operación de la refinería, con base en normas empleadas en otros institutos internacionales:

- Temperatura de reacción: 515°C
- Temperatura precalentamiento de la carga: 80°C
- Peso de catalizador en el reactor: 5.0 g
- Cantidad de carga: 1.0 g
- Relación catalizador/carga: 5.0
- Tiempo de reacción: 75 s.
- Tiempo de despojo con nitrógeno: 15 min
- Tipo de carga: Gasóleo liviano del crudo Cusiana con rango de destilación de 371- 426,7°C (Anexo B)

Se siguió el Procedimiento Técnico de Ensayo PTE 113-003^[17], el cual está soportado por las normas ASTM 3907-03 y ASTM D5154-03.

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

Gas seco	H ₂ , C ₁ , C ₂ , C ₂ ⁼ , H ₂ S
GLP (Gas liviano de petróleo)	C ₃ y C ₄ , olefinas y parafinas
Gasolina	C ₅ , olefinas y parafinas e hidrocarburos hasta 221°C
ALC (Aceite liviano de ciclo)	Hidrocarburos entre 221-343°C
Fondos	Hidrocarburos con punto de ebullición > 343°C
Coque	Es el carbón sobre el catalizador gastado *
Conversión	C/O (relación catalizador/carga) 100 - %(ALC+Fondos)

➤ *Ensayo para presión capilar por el método de inyección de mercurio*

Este procedimiento describe los pasos para desarrollar la curva de presión capilar contra saturación de aire. A partir de los datos de presión capilar, se desarrolla la distribución de diámetro de poros de la muestra. El ensayo es llevado a cabo utilizando el porosímetro de intrusión y extrusión de mercurio AUTOPORE II 9220. Se siguió el Procedimiento Técnico de Ensayo PTE 147-021^[17], el cual esta soportado por la norma ASTM D4404-84 (Reapproved 2004) y ajustado al procedimiento de operación del equipo PTO 147-013.

➤ *Análisis Químico por Absorción Atómica*

Mediante éste análisis se determina el contenido de: Si, Al y Na, de los componentes usados en la preparación de catalizadores. La composición química de los metales se realiza en el equipo ICP-MS, en el cual la cuantificación de los metales se lleva a cabo utilizando patrones certificados multielementos. Se siguió el Procedimiento Técnico de Ensayo PTE 114-019^[17].

➤ *Difracción de Rayos X (DRX)*

Este análisis se realiza con el objetivo de calcular el tamaño de unidad de celda (TUC) de la zeolita y a partir de éste valor, determinar el contenido de aluminio de la estructura zeolítica. Se utiliza un Difractómetro de Rayos-X marca Siemens modelo D500. La posición e intensidad de los picos de difracción se calculan con la ayuda del software de difracción para análisis y evaluación de difractogramas (Diffrac Plus Evaluation, EVA).

Para el cálculo del TUC los picos fueron indexados con base en los índices de Miller del patrón de difracción de la zeolita NaY. Se siguió el Procedimiento Técnico de Ensayo PTE 153-008^[17].

➤ *Microscopia electrónica de barrido (SEM)*

La caracterización SEM-EDX se realiza a catalizadores con el fin de observar su morfología y composición. Este estudio se realiza con el microscopio electrónico LEO 1450VP, equipado con sistemas de rayos X por energía dispersada OXFORD INCA. Se siguió el Procedimiento Técnico de Ensayo PTE 154-006^[17].

➤ *Distribución del tamaño de partícula*

La distribución de tamaño de partícula se realiza con el equipo MASTERSIZER de Malvern Instruments, que utiliza un rayo laser de baja intensidad para detectar las partícula de tamaño mayor a 0.49 micras. Se siguió el Procedimiento Técnico de Ensayo PTE 119-015^[17].

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 PREPARACIÓN DE LAS MATRICES DE CATALIZADOR

Se preparan tres tipos de matrices de catalizador (ligante más caolín) para evaluar el aporte que realizan estas en la formulación de los prototipos de catalizadores. La relación de ligante:caolín es 1:3. Se sigue el procedimiento de preparación presentado en la metodología experimental (capítulo 2), variando el tipo de ligante pero sin el paso de adición de zeolita. Estas matrices fueron secadas sobre láminas a 150°C y lavadas con agua caliente (90°C) utilizando una relación de 30 g de matriz/ 500 ml de agua.

Se preparan dos matrices de sílice y de sílice-alúmina, a condiciones diferentes de pH: 3.0 y 3.5. Se preparan dos matrices de alúmina peptizada con diferentes tiempos de peptización: 15 min y 30 min. Las matrices calcinadas (frescas) son caracterizadas empleando las diferentes técnicas descritas en el capítulo 2.

Tabla 1. Áreas superficiales de las matrices frescas de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada

AREAS DE MATRICES (m ² /g)	SILICE		SILICE - ALUMINA		ALÚMINA PEPTIZADA	
	pH: 3.0	pH:3.5	pH: 3.0	pH:3.5	15 min	30 min
Total	144	146	79	39	83	86
Microporosa	53	40	0	0	0	0
Externa	91	106	79	39	83	86

Se ha encontrado que un bajo contenido de agua en la formación del sol genera microporosidad causada por una hidrólisis incompleta^[18]. En la Tabla 1 se observa que la matriz de sílice genera una considerable área microporosa a pesar que la concentración del sol está por debajo del 10% de SiO₂^[3]. En el caso de las matrices de sílice-alúmina y alúmina peptizada no se observa la formación de microporosidad.

La matriz de sílice a pH de 3.5 favorece la formación de área externa con una disminución del área microporosa contrario a lo observado en la matriz preparada a pH 3.0. Posiblemente el mayor nivel de polimerización a pH de 3.5 permite la formación de una mayor área externa durante el secado.

En las matrices de sílice-alúmina se favorece la formación de área externa a un pH de 3.0. A pH de 3.5 el valor de área externa es el más bajo de todas las matrices. Durante la preparación de esta matriz se observó un incremento notable en la viscosidad de la solución.

En las matrices de alúmina peptizada los valores de área externa son similares.

Se realizó el ensayo MAT a estas matrices frescas. Se hizo un blanco utilizando arena de Ottawa para establecer una base de la actividad catalítica de las matrices.

Tabla 2. Rendimientos del ensayo MAT para las matrices frescas y la arena de Ottawa

RENDIMIENTOS (%m)	SÍLICE		SÍLICE-ALÚMINA		ALÚMINA PEPTIZADA		ARENA DE OTTAWA
	pH:3.0*	pH:3.5	pH:3.0	pH:3.5	15min	30min	Blanco
Gas seco	2,19	1,33	1,27	0,96	1,41	1,34	0,12
GLP	13,17	10,92	7,74	2,88	3,59	2,96	0,15
Gasolina C ₅ -221°C	10,14	28,98	27,86	15,84	15,62	13,83	1,50
ALC: 221-343°C	29,05	35,23	37,21	37,31	38,94	39,37	39,44
Fondos: 343+°C	38,49	21,19	23,69	40,76	38,03	40,38	58,62
Coque	6,96	2,35	2,22	2,24	2,40	2,12	0,17
Conversión (X)	32,46	43,58	39,10	21,93	23,02	20,25	1,94

*Se encontró problemas de presurización al realizar el ensayo MAT

Para la matriz de sílice pH 3.0 se observa un aumento de presión al realizar el ensayo MAT. Este resultado se incluye en la Tabla 2 pero no es comparable con los demás resultados.

Los rendimientos de ALC (~39%) y de fondos (~58%) obtenidos en el ensayo MAT para la arena de Ottawa son producto del craqueo térmico y su conversión es de menos del 2% por ser un material inerte (Tabla 2).

De los resultados de la Tabla 2 se observa que la matriz de sílice a pH 3.5 presenta el mayor valor de conversión que cualquiera de las matrices preparadas. Este resultado podría explicarse con los valores obtenidos de áreas superficiales, puesto que esta matriz presenta el mayor valor (146 m²/g).

Con respecto a la matriz de sílice-alúmina se observa que la conversión es mayor para la matriz de pH 3.0, lo cual puede ser el resultado de la mayor área externa mostrada en la Tabla 1.

Se observa que en las matrices de alúmina peptizada no hay diferencias considerables en la conversión para los dos tiempos de peptización. Además son las que presentan los valores de conversión más bajos. Se sabe que la actividad de la matriz de alúmina peptizada es alta debido al mayor número de sitios ácidos presentes en este tipo de material.

Las matrices calcinadas (frescas) son desactivadas hidrotérmicamente. Las condiciones de desactivación son presentadas en el capítulo 2. Se determina el área superficial y la microactividad. En las siguientes tablas se calcula el porcentaje de retención de áreas (%RA), que corresponde a la fracción del área

obtenida después de la desactivación (DD) sobre el área antes de la desactivación (AD). Este porcentaje es un indicador de su estabilidad hidrotérmica.

Tabla 3. Áreas superficiales de la matriz a base de sílice, antes y después de la desactivación hidrotérmica

MATRIZ DE SÍLICE (m ² /g)	pH: 3.0			pH: 3.5		
	AD	DD	% RA	AD	DD	% RA
Área Total	144	17	11,81	146	16	10,96
Área Microporosa	53	0	0	40	0	0
Área Externa	91	17	18,68	106	16	15,09

Como se puede observar en la Tabla 3, la microporosidad generada en la preparación de la matriz de sílice se destruye por acción de la desactivación hidrotérmica. El área externa también disminuye por lo cual los valores de retención de áreas son bajos, indicando una baja estabilidad hidrotérmica. En la desactivación hidrotérmica la mayoría de los microporos colapsan, el tamaño promedio de poro aumenta y el área superficial de la matriz disminuye^[3].

Tabla 4. Áreas superficiales de la matriz a base de sílice-alúmina, antes y después de la desactivación hidrotérmica

MATRIZ DE SILICE-ALÚMINA (m ² /g)	pH: 3.0			pH: 3.5		
	AD	DD	% RA	AD	DD	% RA
Área Total	79	11	13,92	39	8	20,51
Área Microporosa	0	0	0	0	0	0
Área Externa	79	11	13,92	39	8	20,51

En la Tabla 4 se observa que las matrices de sílice-alúmina presentan una estabilidad hidrotérmica muy baja. El porcentaje de retención de área externa de la matriz a pH 3.5 es mayor, a pesar de que a pH 3.0 se presenta mayor área externa antes de la desactivación.

Tabla 5. Áreas superficiales de la matriz a base de alúmina peptizada, antes y después de la desactivación hidrotérmica.

MATRIZ DE ALÚMINA PEPTIZADA (m ² /g)	15 min			30 min		
	AD	DD	% RA	AD	DD	% RA
Área Total	83	65	78,31	86	66	76,74
Área Microporosa	0	0	0	0	0	0
Área Externa	83	65	78,31	86	66	76,74

La matriz de alúmina peptizada presenta buena estabilidad hidrotérmica^[3]. Los valores de retención de área externa están alrededor de 77% y las diferencias entre 15 y 30 minutos de peptización son despreciables (Tabla 5).

En general, cada matriz presenta una estabilidad característica sin importar el pH o tiempo de peptización. A las mismas condiciones de secado, calcinación y desactivación hidrotérmica, la matriz de alúmina peptizada presenta la mayor estabilidad seguida por la sílice-alúmina y la sílice.

Se realizó el ensayo MAT a las matrices desactivadas (Tabla 6). Los valores de conversión de la arena de Ottawa antes de desactivar (AD) y después de desactivar (DD) son los mismos.

Tabla 6. . Rendimientos del ensayo MAT para las matrices desactivadas y la arena de Ottawa

RENDIMIENTOS (%m)	SÍLICE		SÍLICE-ALÚMINA		ALÚMINA PEPTIZADA		ARENA DE OTTAWA
	pH:3.0	pH:3.5	pH:3.0	pH:3.5	15min	30min	Blanco
Gas seco	0,56	0,49	0,71	0,35	2,18	2,61	0,12
GLP	2,19	1,63	1,93	0,45	6,86	9,36	0,15
Gasolina-221°C	13,94	11,47	12,03	4,03	24,65	26,68	1,50
ALC: 221-343°C	41,24	41,13	40,69	40,19	36,38	34,47	39,44
Fondos: 343+°C	41,33	44,70	43,85	54,35	24,31	21,54	58,62
Coque	0,74	0,57	0,80	0,63	5,62	5,34	0,17
Conversión (DD)	17,43	14,17	15,47	5,46	39,32	43,99	1,94
Conversión (AD)	32,46*	43,58	39,10	27,12	23,02	20,25	1,94

*Se encontró problemas de presurización al realizar el ensayo MAT

La matriz de alúmina peptizada reporta mejores resultados cuando es desactivada. Esto se debe a la transformación que sufre a gamma-alúmina a las condiciones de regeneración o en este caso las condiciones de desactivación. La gamma-alúmina es la responsable de las reacciones de craqueo catalítico^[12,19]. Se ha encontrado que la transición de la pseudoboehmita a gamma-alúmina se da entre 300 y 870°C^[20]. Antes de la desactivación hidrotérmica solo una parte de la alúmina está presente como gamma-alúmina por lo cual se observó baja actividad de la matriz fresca.

3.2 PREPARACIÓN DE PROTOTIPOS DE CATALIZADOR

Los prototipos de catalizador son preparados con una proporción de 20% de ligante, 20% de zeolita y 60% de caolín. Estos porcentajes son valores típicos de composición de un catalizador comercial. Se sigue el procedimiento de preparación mostrado en la metodología experimental (capítulo 2).

Estos prototipos son secados sobre láminas a 150°C y lavados con agua caliente (90°C) utilizando una relación de 30 g de prototipo/ 500 ml de agua. Los prototipos son caracterizados, antes y después de la desactivación hidrotérmica, empleando las diferentes técnicas descritas en el capítulo 2.

3.2.1 Prototipos frescos

En la Tabla 7 se presenta la caracterización de los prototipos de catalizador (con zeolita). Se calcula el área de zeolita expuesta con la información obtenida de la caracterización de las matrices (Tabla 1).

Tabla 7. Áreas superficiales de los prototipos frescos a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada

ÁREAS (m ² /g)	SÍLICE		SÍLICE - ALUMINA		ALÚMINA PEPTIZADA	
	pH: 3.0	pH:3.5	pH: 3.0	pH:3.5	15 min	30 min
Total	249	251	188	178	158	182
Microporosa	168	168	124	136	68	87
Externa	81	83	64	42	90	95
Δ Área Microporosa	115	128	124	136	68	87
Δ Área Externa	-10	-23	-15	3	7	9

Los valores delta (Δ) de área microporosa son obtenidos de la diferencia entre el área microporosa de cada prototipo menos el área microporosa de las matrices de la Tabla 1. Este delta corresponde al área microporosa de la zeolita que está efectivamente accesible a las moléculas de nitrógeno o zeolita expuesta. El delta de área externa se obtiene por la diferencia del área externa de los prototipos menos el área externa de las matrices de la Tabla 1.

En la Tabla 7 se observa que en los prototipos a base de sílice, la gran cantidad de área microporosa que se obtiene se debe al aporte que realiza la matriz de sílice (Tabla 1) y no necesariamente por la zeolita. El valor de área de zeolita esperada para todos los prototipos es de 149 m²/g que corresponde al 20% del área total microporosa de la zeolita Y-64 (Anexo C).

Para el caso de los prototipos a base de sílice se observa que a pH de 3.5 se obtiene más área de zeolita expuesta. El área externa se ve disminuida por la incorporación de la zeolita.

En los prototipos de sílice-alúmina se presentan mayores áreas de zeolita expuesta a un pH de 3.5, pero de igual forma presenta la menor área externa.

Para el caso de los prototipos de alúmina peptizada se observa una fuerte disminución del área de zeolita expuesta, apenas 68 y 87 m²/g, comparado con el valor esperado de área microporosa, 149 m²/g.

En general, se observa áreas de zeolita expuesta inferiores a la teórica (149 m²/g). Esto parece indicar que durante la preparación de los prototipos basados en sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada, se presenta un taponamiento de la zeolita.

Se realizó el ensayo MAT a los anteriores prototipos frescos. Se preparó una mezcla de zeolita-arena de Ottawa, al 20% de zeolita, para establecer una base de la actividad catalítica de la zeolita.

Tabla 8. Rendimientos del ensayo MAT para los prototipos frescos a base de sílice, sílice-alúmina, alúmina peptizada y una mezcla de zeolita-arena de Ottawa (20% de zeolita)

RENDIMIENTOS (%m)	SÍLICE		SÍLICE-ALÚMINA		ALÚMINA PEPTIZADA		ZEOLITA Y-64
	pH:3.0	pH:3.5	pH:3.0	pH:3.5	15 min	30 min	20%
Gas seco	3,28	3,85	2,23	3,46	3,00	3,05	2,68
GLP	15,92	16,65	9,42	15,96	15,69	18,02	17,70
Gasolina: C ₅ -221°C	46,41	53,13	58,32	45,25	46,70	41,56	35,75
ALC: 221-343°C	16,59	10,43	13,75	16,70	17,32	16,59	19,31
Fondos: 343+°C	4,62	1,37	1,76	5,75	4,90	6,05	12,25
Coque	13,19	14,56	14,52	12,88	12,38	14,73	12,31
Conversión (X)	78,79	88,20	84,49	77,55	77,78	77,36	68,44
Conversión por zeolita	46,33	44,62	45,39	55,62	54,76	57,11	66,50
Conversión por matriz	32,46*	43,58	39,10	21,93	23,02	20,25	1,94**

*Se encontró problemas de presurización al realizar el ensayo MAT

**Este valor corresponde a la conversión de la arena de Ottawa

La conversión por matriz corresponde a la conversión obtenida en el ensayo MAT de la matriz (Tabla 2). La conversión por zeolita es la diferencia de la conversión de cada prototipo menos la conversión de su respectiva matriz.

En la tabla anterior se observa que el prototipo a base de sílice pH 3.5 presenta el mayor valor de conversión de todos los prototipos. Esta conversión se debe al gran aporte que realiza la matriz (Tabla 2) y al aporte de la zeolita. La conversión en el prototipo a base de sílice pH 3.0 es menor quizás por la menor área de zeolita expuesta y de área externa.

Para el caso de los prototipos de sílice- alúmina, el prototipo a pH 3.0 presenta la mayor conversión. Esto se debe a que la matriz de este prototipo presenta una conversión más alta que a pH 3.5 (Tabla 2). La conversión por zeolita para el prototipo a pH 3.5 es más alta debido a que a este pH el área de zeolita expuesta es mayor (Tabla 7).

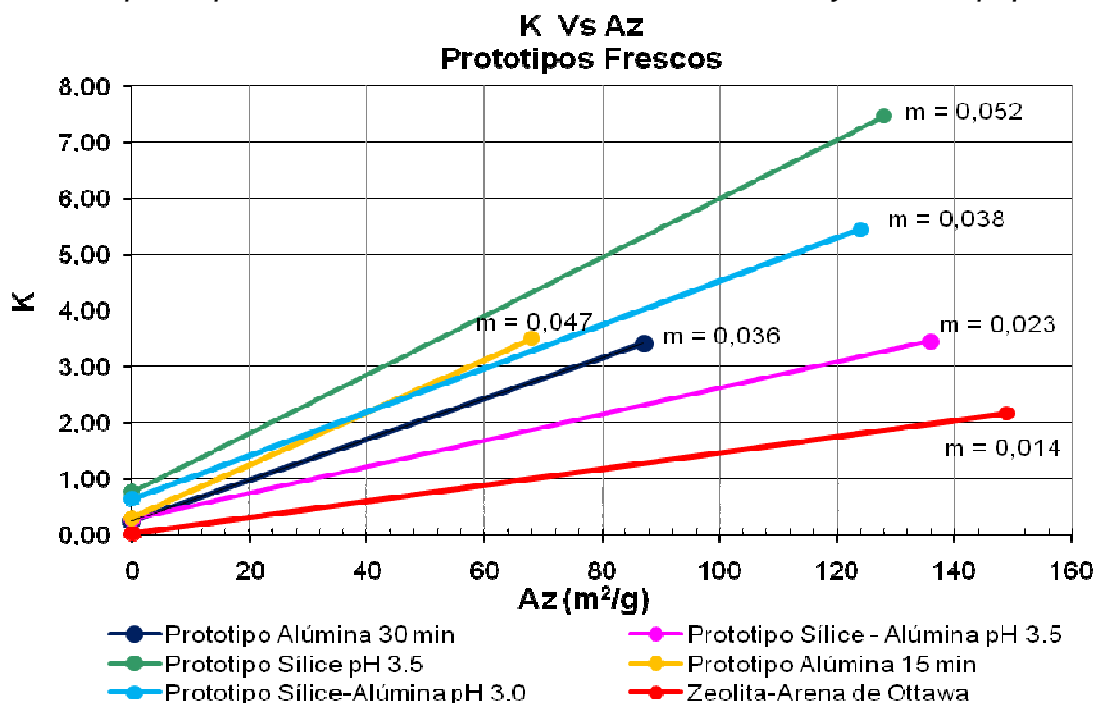
Las conversiones para los prototipos de alúmina peptizada son del mismo orden y su diferencia es despreciable. Estos prototipos son los que presentan una menor área microporosa y las matrices frescas también reflejan una baja actividad, pero son los que presentan mayor valor de conversión por zeolita.

Tal parece que existe una relación inversa entre la actividad de la matriz y el desempeño de la zeolita. Cuanto más baja sea la actividad de la matriz del

catalizador mayor será el desempeño de la zeolita incorporada. Esto posiblemente es debido a que existe un factor de competencia entre la matriz y la zeolita, lo cual evita que la zeolita tenga su máximo desempeño en matrices activas y que muestre excelentes resultados para matrices inactivas o de baja actividad.

En la Figura 1, el coeficiente de actividad (K) se calculó con la expresión constante de segundo orden $[X/(100-X)]$, donde X corresponde a la conversión expresada en porcentaje másico (%m) para cada prototipo de la Tabla 8. Las curvas se construyeron utilizando el valor de K para cada matriz junto con el valor de K de los prototipos frescos y sus respectivas áreas de zeolita expuesta (Az); m representa la pendiente K/Az y es un indicativo de la eficiencia del prototipo, un mayor valor de la pendiente indica una mayor eficiencia.

Figura 1. Coeficiente de actividad (K) versus área de zeolita (Az) de los prototipos frescos a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada



Se puede observar en la Figura 1 que el prototipo a base de sílice presenta la mayor pendiente, seguida por el prototipo de alúmina peptizada durante 15 minutos. Aunque el prototipo de alúmina peptizada durante 15 minutos presenta mayor destrucción o taponamiento de área microporosa, tiene una pendiente alta producto del desempeño de la zeolita. Esta pendiente es mayor que la del prototipo de alúmina peptizada durante 30 minutos, porque ésta última presenta mayor área de zeolita expuesta, pero menos efectiva. La pendiente del prototipo de sílice-alúmina pH 3.0 está por encima del prototipo de sílice-alúmina pH 3.5 debido a la mayor actividad que presenta la matriz a este pH.

Se determinó el tamaño de unidad de celda (TUC) de los prototipos frescos que presentaron los resultados de áreas superficiales más altos en cada metodología (Tabla 7). Para el caso de la sílice-alúmina se analizaron las dos condiciones de pH (3.0 y 3.5) debido a que su comportamiento fue diferente. A pH 3.0 presenta mayor área externa mientras que a pH 3.5 mayor área de zeolita expuesta.

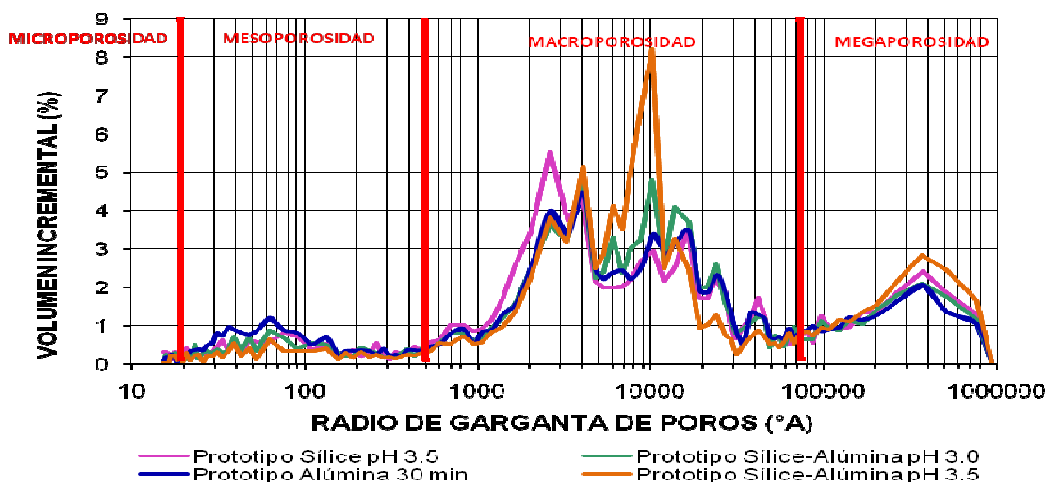
Tabla 9. Tamaño de unidad de celda de los prototipos frescos y la zeolita Y-64 calcinada.

	TAMAÑO DE UNIDAD DE CELDA (Å)
Zeolita Y-64	24,57
Prototipo Sílice pH: 3.5	24,65
Prototipo Alúmina 30 minutos	24,60
Prototipo Sílice-Alúmina pH: 3.0	24,69
Prototipo Sílice-Alúmina pH: 3.5	24,68

El tamaño de unidad de celda de la zeolita Y-64 es 24,71, luego de la calcinación es el valor reportado en la Tabla 5. Los prototipos a base de sílice-alúmina son los que presentan mayor tamaño de unidad de celda, debido a una mayor protección de la zeolita. El prototipo a base de alúmina peptizada durante 30 minutos, presenta el menor tamaño de unidad de celda de todos los prototipos. Esto podría reflejar una desaluminización de la zeolita durante la preparación del prototipo, lo cual descarta la posibilidad de taponamiento de esta y confirma los valores de áreas obtenidos en la Tabla 7.

Se analizó la distribución de tamaño de poro de los anteriores prototipos frescos.

Figura 2. Distribución de tamaño de poro de los prototipos frescos a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada



En la Figura 2 se observa que todos los prototipos presentan un comportamiento similar y que los principales picos de distribución de tamaño de poro se

encuentran hacia la zona de macroporosidad. Se observa que la distribución es baja hacia la zona de 600 Å donde se sabe el craqueo catalítico es favorecido^[21].

En el caso de los prototipos a base de sílice-alúmina se encontró que ambos presentan la misma distribución, pero la intensidad a pH de 3.5 es mayor, lo cual está sustentado en que a un pH más alto de síntesis del sol se favorece la formación de meso y macroporosidad^[3]. En la zona mesoporosa el comportamiento de los prototipos es similar y el que presenta el pico más alto es el prototipo a base de alúmina. En la zona megaporosa los prototipos presentan un comportamiento semejante, pero esta zona no es de real importancia para el craqueo catalítico.

3.2.2 Prototipos desactivados

Los prototipos frescos a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada, son sometidos a una desactivación hidrotérmica para simular las condiciones que sufre un catalizador en la zona de regeneración de una unidad FCC (catalizadores de equilibrio). Las condiciones de desactivación son presentadas en el capítulo 2. Se determina el área superficial, la distribución de tamaño de poro, la microactividad (MAT) y el tamaño de unidad de celda.

Tabla 10. Áreas superficiales del prototipo a base de sílice, antes y después de la desactivación hidrotérmica.

PROTOTIPO DE SÍLICE (m ² /g)	pH: 3.0			pH: 3.5		
	AD	DD	% RA	AD	DD	% RA
Área Total	249	41	16,47	251	46	18,33
Área Microporosa	168	32	19,05	168	35	20,83
Área Externa	81	9	11,11	83	11	13,25

En la Tabla 10 se observa que la estabilidad hidrotérmica de los prototipos a base de sílice es muy baja, tanto para el área microporosa como para el área externa, independiente del pH de preparación.

Tabla 11. Áreas superficiales del prototipo a base de sílice-alúmina, antes y después de la desactivación hidrotérmica

PROTOTIPO DE SILICE-ALÚMINA (m ² /g)	pH: 3.0			pH: 3.5		
	AD	DD	% RA	AD	DD	% RA
Área Total	188	45	23,94	178	24	13,48
Área Microporosa	124	37	29,84	136	18	13,24
Área Externa	64	8	12,50	42	6	14,29

En la Tabla 11 se observa que la estabilidad hidrotérmica es ligeramente mayor para el prototipo a base de sílice-alúmina a pH 3.0. El porcentaje de retención de área microporosa es casi de 30% contra un 13% a un pH de 3.5. Se observa una

destrucción más severa para el prototipo a pH 3.5. Luego de la desactivación hidrotérmica el área externa de estos prototipos estabiliza en valores semejantes.

Tabla 12. Áreas superficiales del prototipo a base de alúmina peptizada, antes y después de la desactivación hidrotérmica

PROTOTIPO DE ALÚMINA PEPTIZADA (m ² /g)	15 min			30 min		
	AD	DD	% RA	AD	DD	% RA
Área Total	158	82	51,90	182	91	50,00
Área Microporosa	68	14	20,59	87	19	21,84
Área Externa	90	68	75,56	95	72	75,79

Los prototipos a base de alúmina peptizada presentan porcentajes de retención de áreas mayores comparado con los prototipos a base de sílice y de sílice-alúmina. Se observa que estos prototipos tienen estabilidad hidrotérmica similar, aunque a 30 min los valores de áreas superficiales son ligeramente más altos (Tabla 12). El porcentaje de retención de áreas es similar para ambos prototipos debido fundamentalmente a la mayor estabilidad del ligante.

Los prototipos a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada tienen baja estabilidad hidrotérmica de zeolita. En cuanto a la estabilidad externa, los prototipos a base de alúmina peptizada presentan los mayores resultados.

Se realizó el ensayo MAT a los prototipos y a la mezcla de zeolita-arena de Ottawa, luego de la desactivación.

Tabla 13. Rendimientos del ensayo MAT para los prototipos desactivados a base de sílice, sílice-alúmina, alúmina peptizada y una mezcla de zeolita desactivada-arena de Ottawa

RENDIMIENTOS (%m)	SÍLICE		SÍLICE- ALÚMINA		ALÚMINA PEPTIZADA		ZEOLITA Y- 64
	pH:3.0*	pH:3.5	pH:3.0	pH:3.5	15 min	30 min	20%
Gas seco	0,98	0,67	1,03	0,61	1,68	1,61	0,82
GLP	7,80	4,45	7,91	4,50	9,96	10,04	6,14
Gasolina C ₅ -221°C	38,87	37,04	38,64	23,29	49,06	50,98	22,86
ALC: 221–343°C	32,31	32,68	30,59	34,67	26,93	25,81	33,41
Fondos: 343+°C	18,18	22,66	19,62	35,49	8,55	7,48	34,65
Coque	1,85	2,50	2,21	1,43	3,82	4,08	2,13
Conversión (X)	49,51	44,66	49,78	29,83	64,52	66,72	31,94
Conversión por zeolita	32,08	30,49	34,11	24,37	25,20	22,73	30,00
Conversión por la matriz	17,43	14,17	15,67	5,46	39,32	43,99	1,94**

*Se encontró problemas de presurización al realizar el ensayo MAT

**Este valor corresponde a la conversión de la arena de Ottawa

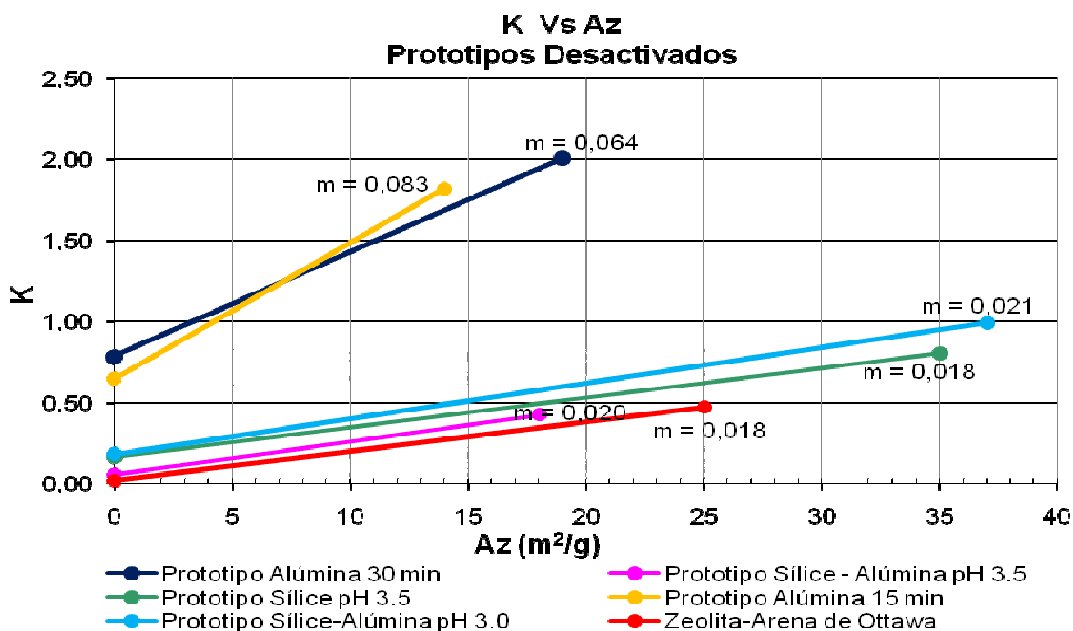
Para el prototipo a base de sílice pH 3.0 se presentó aumento de presión en el sistema al realizar el ensayo MAT. Por lo tanto el rendimiento obtenido no es comparable con los demás prototipos.

La zeolita tiene una disminución significativa en la conversión al ser desactivada hidrotérmicamente. Esto se debe a la desaluminización que sufre durante este proceso, el cuál disminuye su actividad, estructura cristalina y área superficial (214 m²/g).

Para el caso del prototipo a base de sílice-alúmina a pH de 3.0 la conversión es más alta debido a la mayor área de zeolita expuesta (Tabla 11).

Los prototipos a base de alúmina peptizada son los que presentan las mayores conversiones, debido a la activación de la matriz de alúmina. Estos prototipos son los que presentan los valores más bajos de área de zeolita expuesta (Tabla 12), por lo tanto la conversión se debe principalmente a la matriz. El prototipo de alúmina peptizada durante 30 minutos tiene el valor más alto de conversión.

Figura 3. Coeficiente de actividad (K) versus área de Zeolita (Az) de los prototipos desactivados a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada



Después de la desactivación hidrotérmica es evidente el aumento de conversión de los prototipos a base de alúmina peptizada sobre los demás prototipos, así como la disminución considerable de área de zeolita expuesta. Los demás prototipos se acercan a la pendiente que tiene la mezcla zeolita-arena de Ottawa, demostrando la poca actividad de las matrices desactivadas.

Las curvas que están hacia la izquierda del corte de 25 m²/g de la curva zeolita-arena de Ottawa, indican que la matriz no ha realizado una acción protectora sobre la zeolita frente a la desactivación, mientras las que están hacia la derecha indican una mejor protección sobre la misma.

Se determinó el tamaño de unidad de celda de los prototipos a base de sílice pH 3.5, sílice-alúmina pH 3.0 y 3.5, y alúmina peptizada durante 30 minutos, luego de la desactivación hidrotérmica.

Tabla 14. Tamaño de unidad de celda de los prototipos y la zeolita Y-64 desactivados

	TAMAÑO DE UNIDAD DE CELDA (Å)	
	DD	AD
Zeolita Y-64	24,33	24,57
Prototipo Sílice pH: 3.5	24,28	24,65
Prototipo Alúmina peptizada 30 minutos	24,32	24,60
Prototipo Sílice-Alúmina pH: 3.0	24,35	24,69
Prototipo Sílice-Alúmina pH: 3.5	24,36	24,68

En la Tabla 14 se observa que el tamaño de unidad de celda de los prototipos disminuye al ser desactivados. Esta disminución se debe a las condiciones severas (temperatura y presencia de vapor) a las que son sometidos los catalizadores, produciendo una desaluminización de la estructura de la zeolita.

El tamaño de unidad de celda del prototipo a base de sílice pH 3.5 es el más bajo. Posiblemente esto se debe a la salida de aluminio de la estructura de la zeolita y su reemplazo por átomos de silicio presentes en la matriz. Se presenta un mayor número de enlaces Si-O en la estructura, los cuales tienen una longitud de enlace menor que el enlace Al-O, disminuyendo el tamaño de unidad de celda.

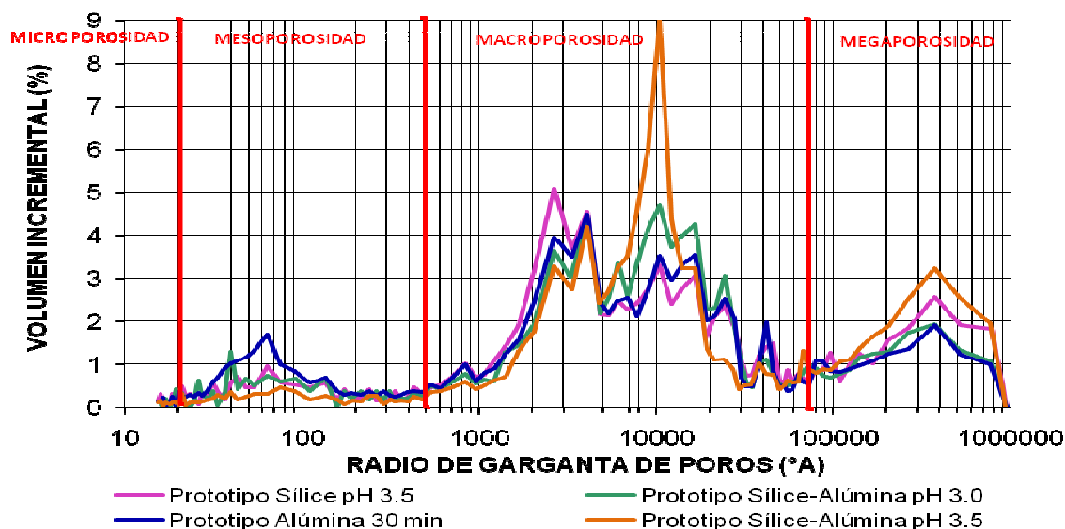
Los prototipos a base de sílice-alúmina son los que presentan los valores de tamaño de unidad de celda más altos luego de la desactivación. Para el caso de la sílice-alúmina pH 3.5 es el valor más alto, a pesar de tener los valores más bajos de áreas superficiales y del ensayo MAT, debido posiblemente a la presencia de aluminio en la matriz. El prototipo a base de alúmina peptizada sigue presentando el valor más bajo de tamaño de unidad de celda reflejando una deficiencia en la protección de la zeolita por parte de la matriz.

Se analizó la distribución del tamaño de poro de los prototipos a base de sílice pH 3.5, sílice-alúmina pH 3.0 y 3.5, y alúmina peptizada durante 30 minutos, luego de la desactivación hidrotérmica.

En la Figura 4 se observa que todos los prototipos siguen teniendo un comportamiento similar y la distribución de tamaño de poro varía muy poco luego de la desactivación hidrotérmica. La mayoría de la distribución se ubica hacia la

zona macroporosa. En el Anexo D se encuentra la distribución individual para cada prototipo antes y después de la desactivación hidrotérmica.

Figura 4. Distribución de tamaño de poro de los prototipos desactivados a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada



Para observar la influencia del lavado en las propiedades del catalizador, se utilizó una doble cantidad de agua a la utilizada inicialmente en la preparación de los prototipos (30 g prototipo/500 ml de agua), lavando con 1000 ml de agua caliente por cada 30 g de prototipo. La cantidad de agua que se utilizó en el lavado se determinó usando la relación 250 g de catalizador/4000 g de agua^[22]. Se analizó la cantidad de sodio remanente en los prototipos y sus respectivas áreas superficiales.

Tabla 15. Áreas superficiales del prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 con lavado abundante, antes y después de la desactivación hidrotérmica

PROTOTIPO DE SILICE-ALÚMINA pH 3.5 (m ² /g)	30 gr/1000 ml			30 gr/500 ml		
	AD	DD	%RA	AD	DD	%RA
Área Total	177	72	40,68	178	24	13,48
Área Microporosa	127	57	44,88	136	18	13,24
Área Externa	50	15	30,00	42	6	14,29

Es evidente la mejora significativa que se obtiene en la estabilidad hidrotérmica cuando se aumenta la cantidad de agua de lavado. Los valores de retención de áreas son considerablemente mayores aumentando casi 4 veces para el área microporosa y el doble para el área externa. El lavado disminuye la cantidad de sodio en el catalizador y aumenta su estabilidad. El contenido de sodio en el prototipo luego de hacerle un lavado abundante pasa de 3,99% a 1,98%.

El prototipo a base de alúmina es peptizado durante 60 min para observar la influencia del tiempo de peptización en las propiedades del catalizador.

Tabla 16. Áreas superficiales del prototipo a base de alúmina peptizada durante 15, 30 y 60 minutos, antes de la desactivación hidrotérmica.

PROTOTIPO DE ALÚMINA PEPTIZADA (m ² /g)	60 min	15 min	30 min
	AD	AD	AD
Área Total	148	158	182
Área Microporosa	56	68	87
Área Externa	92	90	95

El prototipo a base de alúmina peptizada presenta un incremento de las áreas superficiales respecto al tiempo de peptización de 15 a 30 minutos, pero los resultados de la alúmina peptizada durante 60 minutos revelan que la zeolita sufre un daño severo durante este incremento de tiempo. Esto indica que obtener mayores áreas de zeolita expuesta a las obtenidas a 30 min no es viable, porque a medida que avanza el tiempo las partículas de alúmina son peptizadas dando lugar a una mejor dispersión, pero al mismo tiempo la zeolita sufre daños en su estructura destruyendo su área microporosa. La metodología de peptización a pH 3.0 es destructiva para la zeolita.

3.3 FORMACION DE MICROESFERAS DE CATALIZADOR POR SECADO EN SPRAY

Los prototipos fueron también secados empleando un spray que permite obtener partículas esféricas de catalizador. Se realiza este secado para los prototipos a base de sílice pH 3.5, sílice-alúmina pH 3.5 y alúmina peptizada durante 30 minutos, con el fin de observar la influencia de este tipo de secado y las diferencias con el secado realizado en láminas a 150°C. Estos prototipos fueron lavados con agua caliente (90°C), utilizando una relación de 30 g de prototipo/ 500 ml de agua.

3.3.1 Áreas superficiales de microesferas de catalizadores

Tabla 17. Áreas superficiales del prototipo a base de sílice pH 3.5 secado en spray y sobre láminas, antes y después de la desactivación hidrotérmica

PROTOTIPO DE SILICE pH 3.5 (m ² /g)	Secado en spray			Secado en láminas		
	AD	DD	%RA	AD	DD	%RA
Área Total	195	72	36,92	251	46	18,33
Área Microporosa	155	58	37,42	168	35	20,83
Área Externa	40	14	35,00	83	11	13,25

El prototipo a base de sílice pH 3.5 secado en spray presenta menores áreas superficiales antes de la desactivación comparado con el mismo secado sobre láminas (Tabla 17). Esto es debido a que las condiciones de secado en el spray dryer son más severas que las del secado en láminas. Sin embargo, luego de la desactivación el prototipo secado en spray presenta una mayor estabilidad hidrotérmica y mayores áreas tanto de zeolita expuesta como de superficie externa.

Tabla 18. Áreas superficiales del prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 secado en spray y sobre láminas, antes y después de la desactivación hidrotérmica

PROTOTIPO DE SILICE-ALÚMINA pH 3.5 (m ² /g)	Secado en spray			Secado en láminas		
	AD	DD	%RA	AD	DD	%RA
Área Total	156	86	55,13	178	24	13,48
Área Microporosa	132	71	53,79	136	18	13,24
Área Externa	24	15	62,50	42	6	14,29

El prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 secado en spray presenta una mayor estabilidad hidrotérmica comparado con el prototipo secado sobre láminas (Tabla 18). Se obtiene un porcentaje de retención mayor del 50% para el área microporosa mejorando incluso los resultados obtenidos con el prototipo secado sobre láminas y lavado con abundante agua (Tabla 15).

Es evidente que el secado en spray aumenta la estabilidad hidrotérmica de los prototipos y mejora aún el efecto de realizar un buen lavado. Esto se debe posiblemente a la forma que se le da a las partículas y a la mejor distribución de la zeolita en los prototipos de catalizador.

Como se observó en la Tabla 16, la metodología utilizada para preparar el prototipo de alúmina peptizada es perjudicial para la zeolita debido a que ésta sufre daños en su estructura por destrucción de su área microporosa. Por lo tanto, se procede a realizar de nuevo la preparación efectuando la peptización durante 30 min sin incluir la zeolita. Luego se adiciona la zeolita y se ajusta el pH a 3.5.

Tabla 19. Áreas superficiales del prototipo a base de alúmina peptizada durante 30 minutos, secado en spray y sobre láminas, antes y después de la desactivación hidrotérmica

PROTOTIPO DE ALÚMINA PEPTIZADA (m ² /g)	Secado en spray			Secado en láminas		
	AD	DD	%RA	AD	DD	%RA
Área Total	203	101	49,75	182	91	50,00
Área Microporosa	107	24	22,43	87	19	21,84
Área Externa	96	77	80,21	95	72	75,79

En la Tabla 19 se observa un aumento de área microporosa para el prototipo de alúmina realizando la peptización antes de adicionar la zeolita. Luego de la desactivación hidrotérmica los valores de áreas superficiales son mayores a los obtenidos en el secado sobre láminas. El porcentaje de retención de área microporosa es similar mientras que el de área externa aumenta, lo cual indica que el secado en spray mejora la estabilidad de la matriz de alúmina peptizada pero no mejora la estabilidad de la zeolita, evidenciando dos cosas, primero una deficiencia de esta matriz al ofrecer poca protección a la zeolita y segundo la necesidad de utilizar zeolitas más estables si se desea trabajar con esta matriz.

3.3.2 Determinación del tamaño de unidad de celda (TUC) por difracción de rayos X (DRX)

Tabla 20. Tamaño de unidad de celda de los prototipos secados en spray, antes y después de la desactivación hidrotérmica

TAMAÑO DE UNIDAD DE CELDA (Å)	AD	DD
Prototipo a base de Sílice pH:3,5	24,64	24,33
Prototipo a base de Sílice-alúmina pH:3,5	24,68	24,36
Prototipo a base de Alúmina 30 min	24,63	24,31

En la Tabla 20 se observa que el prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 presenta el mayor valor de tamaño de unidad de celda antes y después de la desactivación hidrotérmica. Estos valores de TUC son iguales a los de este mismo prototipo secado sobre láminas (Tabla 14).

Se observa que el tamaño de unidad de celda del prototipo desactivado a base de sílice pH 3.5 aumenta comparado con el mismo secado sobre láminas. Esto se debe a la mayor protección que se le brinda a la zeolita con el secado en spray.

El tamaño de unidad de celda del prototipo fresco a base de alúmina peptizada aumenta comparado con el mismo secado sobre láminas. Esto demuestra que realizar la peptización sin incluir la zeolita protege la estructura de la misma. Se observa que después de la desactivación el prototipo de alúmina peptizada tiene el menor tamaño de unidad de celda, lo cual refleja la deficiencia de esta matriz.

3.3.3 Distribución de tamaño de poro

Se determinó la distribución de tamaño de poro de los prototipos desactivados a base de sílice pH 3.5, sílice-alúmina pH 3.5 y alúmina peptizada durante 30 minutos, secados en spray.

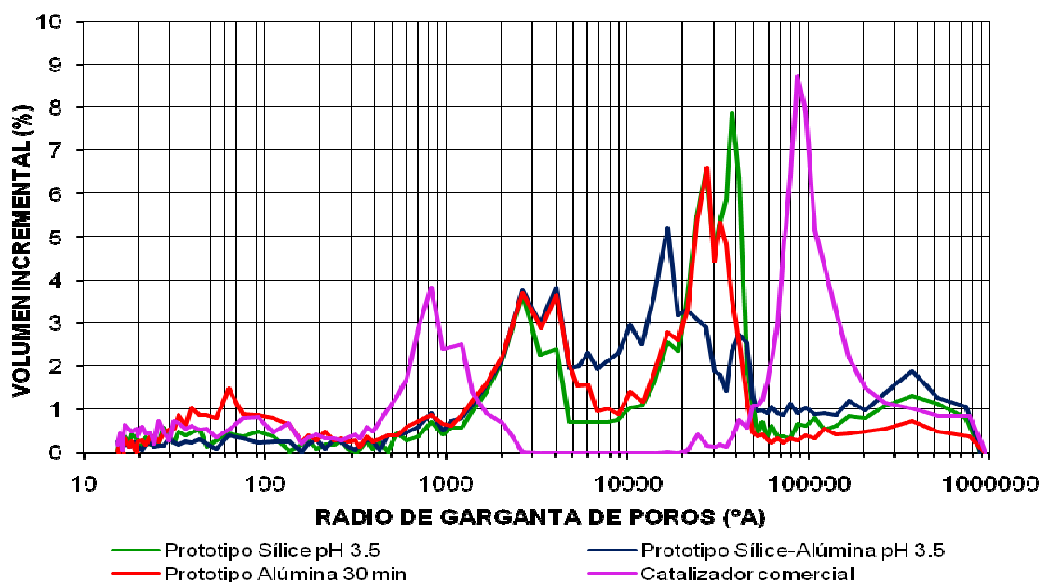
En el Anexo E se encuentra la distribución individual para cada prototipo desactivado, secado sobre láminas y secado en spray. En el caso del prototipo a base de alúmina peptizada durante 30 min secado en spray se observa que la

distribución hacia 100.000 Å se ve influenciada por el tamaño de las partículas (Figura E3).

Se observa que todos los prototipos secados en spray presentan una distribución intensa hacia los 100.000 Å semejante a la presentada por el catalizador comercial, mientras que las partículas secadas sobre láminas presentan una distribución poco definida en esta zona (Figuras E1, E2 y E3). Esto indica que la distribución obtenida hacia 100.000 Å depende del tipo de secado y no del tipo de ligante usado en la preparación.

Todos los prototipos presentan una distribución similar entre 2000 y 5000 Å sin diferenciar el tipo de ligante y el tipo de secado utilizado en la preparación. Lo anterior indica que la distribución en esta zona depende del caolín y la zeolita, que son los componentes comunes en todos los prototipos.

Figura 5. Distribución de tamaño de poro de los prototipos desactivados secados en spray



En la Figura 5 se observa que la mesoporosidad (20-500 Å) depende del tipo de ligante usado en la preparación. El prototipo a base de alúmina peptizada es el que presenta mayor mesoporosidad. El prototipo a base de sílice-alúmina tiene menor mesoporosidad que el de sílice, debido a la adición de nitrato de aluminio en el sol-gel de sílice el cual deprime la formación de mesoporos^[18].

3.3.4 Resultados Ensayos de microactividad (MAT)

Se realizó el ensayo MAT a los prototipos frescos a base de sílice pH 3.5, sílice-alúmina pH 3.5 y alúmina peptizada durante 30 min, secados en spray.

Tabla 21. Rendimientos del ensayo MAT para los prototipos frescos, secados en spray, a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada.

RENDIMIENTOS (%m)	SÍLICE	SÍLICE-ALÚMINA	ALÚMINA PEPTIZADA
	pH:3.5	pH:3.5	30 min
Gas seco	4,32	4,42	3,89
GLP	22,05	20,90	21,85
Gasolina C ₅ -221°C	46,18	49,10	44,00
ALC: 221–343°C	10,69	10,48	11,97
Fondos: 343+°C	1,98	1,54	2,74
Coque	14,78	13,57	15,54
Conversión (X)	87,33	87,98	85,28

En la Tabla 21 se observa que la conversión del prototipo a base de sílice pH 3.5 es ligeramente menor a la obtenida con las partículas secadas sobre láminas. Esto se debe a la menor área superficial del prototipo secado en spray (Tabla 17).

La conversión del prototipo a base de alúmina peptizada secado en spray es mayor comparada con el mismo secado sobre láminas. Esto se debe a que las partículas de este catalizador presentan valores más altos de áreas superficiales.

El prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 presenta la conversión más alta de todos los prototipos secados en spray. En la tabla 18 se observa que éste presenta menor área superficial comparado con el prototipo secado sobre láminas, lo cual contrasta con los resultados obtenidos en el ensayo MAT.

En la Tabla 22 se observa que luego de la desactivación hidrotérmica la conversión de los prototipos secados en spray disminuye. La conversión de estos prototipos es mayor comparada con los mismos secados sobre láminas (Tabla 13), debido a que el secado en spray produce una mayor estabilidad hidrotérmica.

Tabla 22. Rendimientos del ensayo MAT para los prototipos desactivados, secados en spray, a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada.

RENDIMIENTOS (%m)	SÍLICE	SÍLICE-ALÚMINA	ALÚMINA PEPTIZADA
	pH:3.5	pH:3.5	30 min
Gas seco	1,92	2,08	1,29
GLP	13,65	13,06	12,18
Gasolina C ₅ -221°C	51,51	52,76	51,06
ALC: 221–343°C	22,62	20,15	25,45
Fondos: 343+°C	7,03	7,12	6,86
Coque	3,27	4,82	3,15
Conversión (X)	70,35	72,72	67,68
Conversión (AD)	87,33	87,98	85,28

El prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 tiene la conversión más alta de los prototipos secados en spray luego de ser desactivados. Esto se debe a la mayor cantidad de área superficial que posee este catalizador (Tabla 18).

3.3.5 Análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM)

Figura 6. Micrografías de partículas de catalizador de sílice a pH 3.5
a) Secado en láminas b) Secado en spray

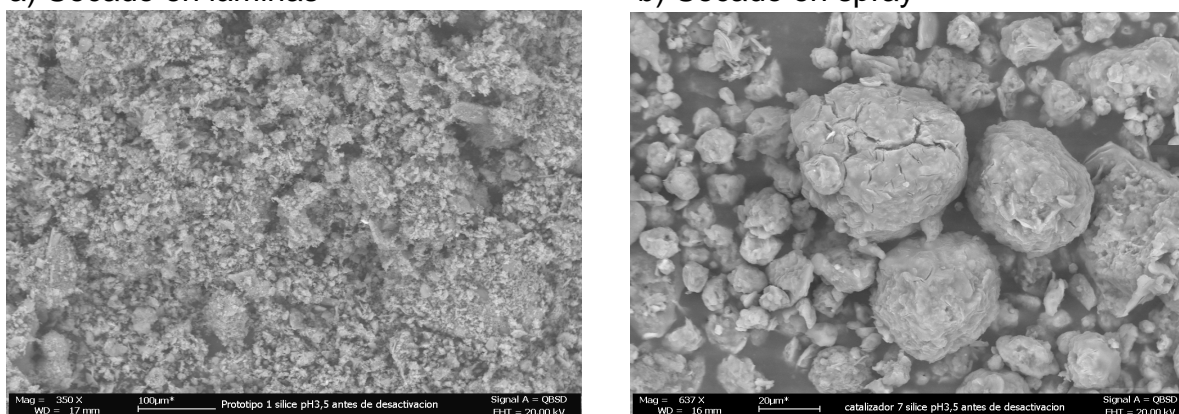
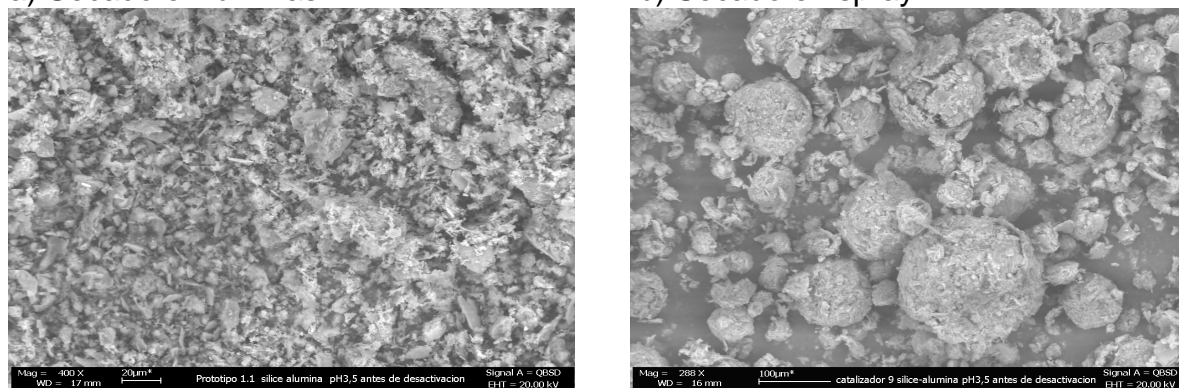


Figura 7. Micrografías de partículas de catalizador de sílice-alúmina a pH 3.5
a) Secado en láminas b) Secado en spray

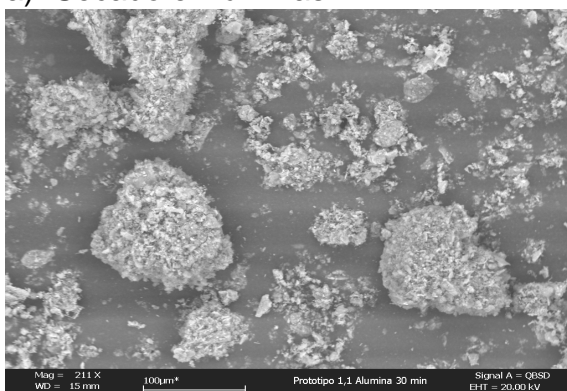


En las Figura 6 y 7 se observa que las partículas obtenidas por secado en spray, de los prototipos a base de sílice y sílice-alúmina, presentan una forma esferoidal a diferencia de las obtenidas en el secado sobre láminas, las cuales no muestran la formación de partículas individuales sino la aglomeración de finos y no se distingue forma alguna.

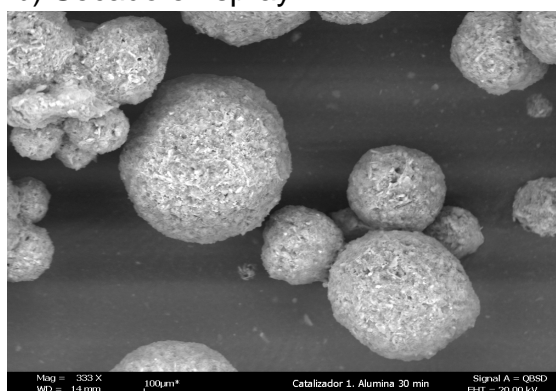
El tamaño de partícula promedio del prototipo a base de sílice y de sílice-alúmina secado en spray es 22,18 μm y 57,97 μm respectivamente.

Figura 8. Micrográficas de partículas de catalizador de alúmina peptizada durante 30 minutos

a) Secado en láminas



b) Secado en spray



En la Figura 8 se observa que el secado en spray es efectivo para formar partículas esféricas, aunque también es notable que se alcanzan a aglomerar las partículas entre ellas. Se observa que la forma de las partículas del catalizador a base de alúmina peptizada secadas en láminas está muy alejada de la esfericidad y es evidente su destrucción y poca uniformidad.

El tamaño de partícula promedio del prototipo a base de alúmina peptizada secado en spray es 35,77 μm .

3.4 ANÁLISIS DE REPETIBILIDAD

Se escoge el prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 secado en spray para validar la metodología de preparación de este catalizador. Este prototipo presenta la mayor protección de la zeolita antes y después de la desactivación hidrotérmica, altos rendimientos en el ensayo MAT y buena estabilidad hidrotérmica.

Tabla 23. Análisis de repetibilidad para el prototipo fresco a base de sílice-alúmina pH 3.5

PROTOTIPO DE SILICE-ALÚMINA pH 3.5	Área Total (m^2/g)	Área Microporosa (m^2/g)	Área Externa (m^2/g)
1	163	132	31
2	160	133	27
3	169	132	37
4	170	135	35
5	165	133	32
Promedio	165	133	32
Desviación estándar (σ)	4	1	4
Intervalo de confianza 95% (media \pm intervalo confianza)	165 \pm 3	133 \pm 1	32 \pm 3
Incertidumbre (2σ)	\pm 8	\pm 2	\pm 8

Tabla 24. Análisis de repetibilidad para el prototipo desactivado a base de sílice-alúmina pH 3.5

PROTOTIPO DE SILICE-ALÚMINA pH 3.5	Área Total (m ² /g)	Área Microporosa (m ² /g)	Área Externa (m ² /g)
1	72	60	12
2	77	64	13
3	79	64	15
4	75	61	14
5	81	65	16
Promedio	77	63	14
Desviación estándar (σ)	3	2	2
Intervalo de confianza 95% (media \pm intervalo confianza)	77 \pm 3	63 \pm 2	14 \pm 1
Incertidumbre (2σ)	\pm 6	\pm 4	\pm 4

Analizando los resultados de áreas superficiales, antes y después de la desactivación (Tabla 23, Tabla 24), podemos concluir que la metodología utilizada para preparar el catalizador a base de sílice-alúmina pH 3.5 es reproducible.

3.5 COMPARACIÓN CON CATALIZADORES COMERCIALES

Se realizaron preparaciones variando el contenido de zeolita en 20%, 30% y 40% en el prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5. Se comparó el área superficial y los rendimientos del ensayo MAT con dos catalizadores comerciales A y B.

Tabla 25. Comparación de áreas superficiales del prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 a 20, 30 y 40% de zeolita con dos catalizadores comerciales A y B, antes de la desactivación hidrotérmica

PROTOTIPO DE SILICE-ALÚMINA pH 3.5	Área Total (m ² /g)	Área Microporosa (m ² /g)	Área Externa (m ² /g)
Matriz	35	0	35
20% Zeolita	163	132	31
30% Zeolita	240	204	36
40% Zeolita	312	271	41
Catalizador A	402	219	183
Catalizador B	254	198	56

Se observa el incremento de área microporosa y de área externa a medida que se aumenta la cantidad de zeolita en el catalizador. Con esto se alcanzan valores semejantes y mayores de área microporosa comparados con los catalizadores comerciales A y B. El área externa de los prototipos se incrementa pero no alcanza el valor de los catalizadores comerciales.

Los prototipos a base de sílice-alúmina pH 3.5 y los catalizadores A y B, son desactivados a las mismas condiciones (ver sección 2.4).

Tabla 26. Comparación de áreas superficiales del prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 a 20, 30 y 40% de zeolita con dos catalizadores comerciales A y B, después de la desactivación hidrotérmica

PROTOTIPO DE SÍLICE-ALÚMINA pH 3.5	Área Total (m²/g)	Área Microporosa (m²/g)	Área Externa (m²/g)
Matriz	12	0	12
20% Zeolita	72	60	12
30% Zeolita	81	67	14
40% Zeolita	62	50	12
Catalizador A	296	205	91
Catalizador B	211	156	55

Se observa que las áreas superficiales se incrementan en función del contenido de zeolita hasta un 30%, por encima de este valor se observa una disminución de éstas. Tal parece que la relación zeolita:matriz (40:60) expone demasiado la zeolita, mientras que la relación (30:70) presenta los resultados más altos de áreas microporosa y externa.

El porcentaje de retención de área microporosa del catalizador A es 93,6% y del catalizador B es 78,8%, mientras que el porcentaje de los prototipos a base de sílice-alúmina es menor del 45%. Esto refleja que la estabilidad hidrotérmica de los prototipos es menor comparada con los catalizadores comerciales. En la Tabla 26 se observa que el catalizador A tiene un porcentaje de retención de área externa del 50%, mientras que en los prototipos es menor del 40%.

Se realiza el ensayo MAT a los catalizadores comerciales y al prototipo a base de sílice-alúmina desactivados. El ensayo se realiza a las mismas condiciones de operación (ver sección 2.4).

Tabla 27. Comparación de rendimientos MAT del prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 a 20, 30 y 40% de zeolita con dos catalizadores comerciales A y B, después de la desactivación hidrotérmica

RENDIMIENTOS (%m)	SÍLICE-ALÚMINA pH 3.5				CATALIZADORES COMERCIALES	
	MATRIZ	20%	30%	40%	A	B
Gas seco	0,42	1,36	1,69	2,36	3,84	3,42
GLP	1,46	11,92	13,39	16,67	24,43	23,17
Gasolina C₅-221°C	8,52	53,31	51,03	48,38	48,59	48,50
ALC: 221–343°C	40,43	22,40	21,56	20,72	11,73	13,49
Fondos: 343+°C	48,46	7,97	8,18	8,06	3,23	3,60
Coque	0,71	3,04	4,15	3,80	8,17	7,82
Conversión (X)	11,11	69,63	70,26	71,22	85,04	82,92

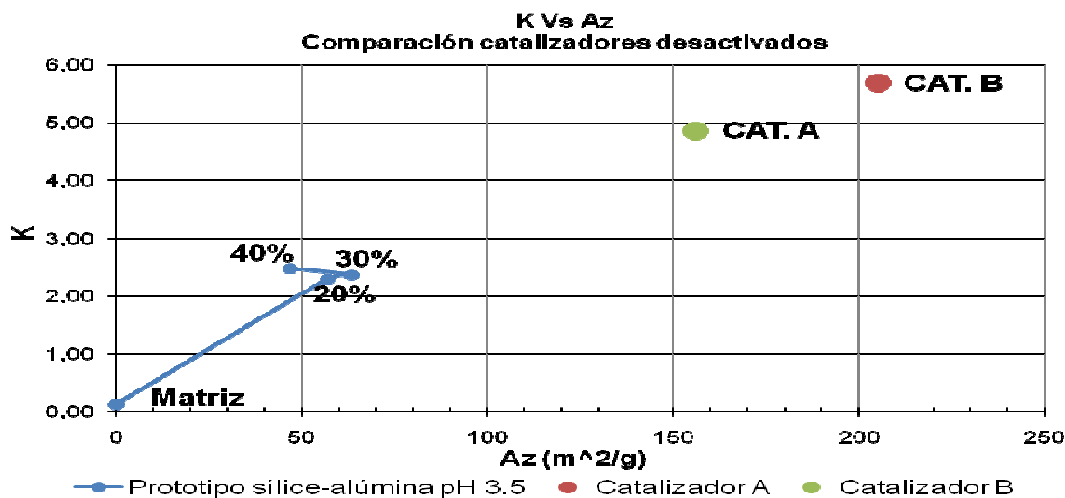
En la Tabla 27 se observa que un aumento del porcentaje de zeolita en los prototipos no genera un aumento significativo en la conversión. El rendimiento de

la gasolina es semejante o mayor que el de los catalizadores comerciales, debido posiblemente al tipo de zeolita usada en la preparación de los prototipos.

Se observa que un aumento del porcentaje de zeolita en el prototipo de catalizador genera un aumento en la producción de gas seco y GLP, y una disminución en la producción de gasolina y ALC.

Los catalizadores comerciales tienen una mayor conversión comparados con el prototipo de sílice-alúmina pH 3.5. Esto se debe a los mayores valores de áreas superficiales presentados en la Tabla 26. En los catalizadores A y B se observa una mayor producción de gas seco, GLP y coque a expensas de la gasolina y el ALC.

Figura 9. Coeficiente de actividad (K) versus área de Zeolita (Az) del prototipo a base de sílice-alúmina y de los catalizadores comerciales, después de la desactivación hidrotérmica



En la Figura 9 se observa que los coeficientes de actividad (K) de los prototipos a base de sílice-alúmina son menores que los coeficientes de los catalizadores comerciales. Esto se debe a que la conversión obtenida por estos prototipos está alrededor del 70% y los catalizadores comerciales presentan conversiones por encima del 80%. La curva de la variación del contenido de zeolita en los prototipos está ubicada hacia la izquierda debido a la menor cantidad de área microporosa expuesta.

La variación del 30% de zeolita presenta los más altos valores de área microporosa expuesta, además presenta un rendimiento del 70%. Para las metodologías propuestas de preparación de catalizadores, el prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 con una relación zeolita:matriz de 30:70 presenta los resultados de áreas superficiales, estabilidad hidrotérmica y del ensayo MAT más cercanos a los catalizadores comerciales.

CONCLUSIONES

Durante la preparación de los prototipos a base de sílice se observó la formación de área microporosa. Esta microporosidad no favorece el craqueo catalítico y no tiene estabilidad hidrotérmica.

En el caso de la metodología de preparación del prototipo a base de alúmina peptizada, se prefiere evitar el contacto prolongado de la zeolita con el ácido durante el proceso de peptización y manejar un pH por encima de 3.0. La matriz de este prototipo presenta los valores más altos de área externa y mayor estabilidad hidrotérmica. Se observó la activación para el craqueo catalítico de esta matriz a las condiciones de desactivación hidrotérmica. Se evidencia la necesidad de utilizar zeolitas más estables para esta preparación debido a que esta matriz ofrece la menor protección a la zeolita frente a la desactivación.

El prototipo a base de sílice-alúmina presenta los valores más altos de tamaño de unidad de celda, mostrando un efecto favorable por parte de la matriz que amortigua el efecto de la desaluminización en la estructura de la zeolita. Este prototipo muestra la mayor área de zeolita expuesta y el mayor porcentaje de retención de área microporosa. Se demostró que la metodología de preparación del prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 es reproducible.

El secado en spray, a diferencia del secado sobre láminas, produce partículas de forma esferoidal y aumenta la estabilidad hidrotérmica de los catalizadores.

El contenido de sodio en los catalizadores de craqueo catalítico es determinante para su estabilidad hidrotérmica. Un lavado efectivo es necesario en la metodología de preparación de los prototipos a base de sílice y sílice-alúmina para disminuir la cantidad de sodio.

La distribución de tamaño de poro de los prototipos depende del tipo de secado, del tamaño de las partículas y de los componentes del catalizador. Una vez formado el sólido, la distribución varía poco al efectuarse la desactivación hidrotérmica.

El aumento en la proporción zeolita:matriz incrementa la conversión. Con este incremento se ve favorecida la producción de GLP y gas seco, junto con una disminución de la gasolina y el ALC.

El aumento de la cantidad de zeolita en el catalizador por encima del 30% puede dejarla muy expuesta y susceptible a la destrucción.

BIBLIOGRAFÍA

1. YOUNG, George. Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology; Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 76. Elsevier Science Publisher B.V. 1993. pp. 257-292
2. SCHERZER, Julius. Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology; Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 76. Elsevier Science Publisher B.V. 1993. pp. 145-182
3. SCHERZER, Julius. Designing FCC catalysts with high-silica Y zeolites. Applied catalysis, Vol. 75. Elsevier Science Publisher. 1991. pp. 1-32
4. BHATIA, Subhash. Zeolite catalysis principles and applications. CRC Press, Inc. 1990. pp. 1-14.
5. MAHER, Philip; McDANIEL, Carl. Zeolite z-14us and method of preparation thereof. U.S. Patent No. 3.293.192. (1966).
6. PINE, L.A.; MAHER, P.J.; WACHTER, W.A. Journal Catalysis, Vol. 85. 1984. pp. 48.
7. PLANK, Charles; ROSINSKI, Edward. Catalytic conversion of hydrocarbons with a crystalline alumino-silicate in a silica-alumina matrix. U.S. Patent No.3.271.418. (1966)
8. WINYALL, Milton. Applied Industrial Catalysis. Vol. 3. Leach, Bruce, ed. Academic Press, Inc. New York. 1984. pp. 43-61
9. OSTERMAIER, John; ELLIOTT, Curtis. Process for preparing an attrition resistant zeolite hydrocarbon conversion catalyst. U.S. Patent No. 3.957.689. (1976)
10. GATES, Bruce; KATZER, James; SCHUIT, G.C. Chemistry of Catalytic Processes. McGraw-Hill Book Company. USA. 1979. pp. 46-49
11. SECOR, Robert; Van NORDSTRAND, Robert; PEGG, David. Fluid cracking catalysts. U.S. Patent No. 4.010.116. (1977).
12. OBERLANDER, Richard. Applied Industrial Catalysis, Vol. 3. Leach, Bruce, ed. Academic Press, Inc. New York. 1984. pp. 63-110

13. WOLTERMANN, Gerald M., MAGEE, John S., GRIFFITH, Stephen D. Commercial preparation and characterization of FCC catalysts. Fluid Catalytic Cracking Science and Technology. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 76. Elsevier Science Publisher B.V. 1993. pp. 125-133
14. LAPINSKI, Mark. Catalytic cracking process with Y zeolite catalyst comprising silica binder containing silica gel. U.S. Patent No. 5.788.834. (1998)
15. WACHTER, William; NGUYEN, Vinh T. Mesoporous FCC catalyst formulated with Gibbsite and rare earth oxide. U.S. Patent No. 6.022.471. (2000)
16. STAMIREN, Denis; O'CONNOR, Paul; LAHEIJ, Eric; VADOVIC, Charles. FCC catalyst, its preparation and use. International Publication Number WO 2006/067154. (2006)
17. Manual de procedimientos de operación de laboratorios ICP
18. VANSANT, Etienne; Van Der VOORT, Pascal; VRANCKEN, Karl. Characterization and chemical modification of the silica surface. Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 93. Elsevier Science Publisher B.V. 1995. pp. 15-28
19. SATTERFIELD, Charles N. Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. McGraw-Hill, Inc. 1991. pp. 114-120
20. SCHERZER, Julius. GRUIA, A.J. Hydrocracking science and Technology. Marcel Dekker, Inc. Vol 66. USA. 1996. pp. 27
21. AUGUSTO e SILVA, João Guilherme. Curso de Operadores - Craqueo Catalítico. Fábrica Carioca de Catalisadores S.A.
22. WACHTER, William. Highly attrition resistant mesoporous catalytic cracking catalysts. U.S. Patent No. 5.221.648 (1993)

ANEXOS

ANEXO A. Metodologías experimentales de preparación de prototipos de catalizadores de FCC

1. PREPARACIÓN DE PROTOTIPOS A BASE DE SÍLICE COMO LIGANTE

- a. El silicato de sodio (Relación másica $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.08$) es diluido de una concentración de 29.4% en peso de SiO_2 hasta un contenido de 10% en peso, para mejorar la manipulación de la suspensión^[13].
- b. Se adiciona ácido nítrico (20% en peso) para neutralizar el sodio presente en la solución de silicato de sodio inicial, con intensa agitación. Esto con el fin de obtener un sol con un pH por debajo de 3.5 y de esta forma evitar su gelificación^[13]. El sol de sílice obtenido será el 20% del catalizador final.
- c. El caolín se adiciona al sol obtenido en el paso (b). La cantidad de caolín a adicionar será la requerida para alcanzar el 60% de la composición del catalizador final^[9].
- d. Se prepara una suspensión con la zeolita Y ajustando el pH a 4.0 por adición de HNO_3 al 20% en peso. Esto para que la zeolita sea fácilmente dispersada dentro de la suspensión ligante-caolín sin formación de grumos de gel. La zeolita se adiciona en una cantidad igual a 20% de la composición del catalizador final. Se prefiere usar una zeolita con un contenido de Na_2O menor de 1% en peso, una proporción molar de $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ mayor de 2 y un tamaño de partícula de 0.1–10 micras, lo cual provee una alta estabilidad térmica e hidrotérmica.
- e. La suspensión del paso (d) es adicionada a la mezcla obtenida en el paso (c) con intensa agitación. El contenido de sólidos suspendidos debe ser de 25% en peso, para mejorar la resistencia a la atrición y la mesoporosidad de la matriz del catalizador^[15]. El pH de la suspensión final debe estar entre 2.8 y 3.5, debido a que por debajo de 2.8 la zeolita se destruye por acción del ácido y por encima de 3.5 se genera dificultad para el manejo y dispersión de la solución por el espesamiento de esta^[9].
- f. Se hace una aspersion de la suspensión obtenida en el paso (e) sobre unas láminas calientes a temperatura de 150°C. El medio de aspersion es una jeringa. Las partículas obtenidas son raspadas con una espátula.
- g. Las partículas secas del paso (f) son lavadas con agua desionizada caliente (90°C) para remover el sodio que no está incorporado en la zeolita^[9] y que se encuentra en la forma de nitrato de sodio.
- h. El catalizador obtenido en el paso (g) es secado en una mufla a 150°C durante dos horas.
- i. Luego se calcina a 600°C durante dos horas.
- j. El catalizador calcinado en el paso (i) es tamizado para usar solo las partículas en el rango de tamaño de 40–150 μm . Las partículas que tienen un tamaño superior a 150 μm son maceradas para reducir su tamaño.

- k. Una muestra del catalizador fresco (calcinado) tamizado es evaluado con los siguientes análisis: área superficial, ensayo de microactividad, distribución de tamaño de poro, tamaño de unidad de celda y morfología.
- l. El catalizador fresco restante es sometido a un proceso de desactivación hidrotérmica a 760°C y 100% de vapor durante 4 hora s.
- m. El catalizador ya desactivado se somete a los mismos análisis del paso (k).

2. PREPARACIÓN DE PROTOTIPOS A BASE DE SÍLICE-ALÚMINA COMO LIGANTE

En la preparación del prototipo a base de sílice-alúmina se sigue el procedimiento de preparación del sol de sílice, seguido por un paso de adición de una solución de nitrato de aluminio. La cantidad de nitrato de aluminio que se adiciona es la calculada para dar una relación másica $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 90:10^[9]. El sol de sílice-alúmina obtenido será el 20% del catalizador final. Se adiciona más HNO_3 (si se requiere) para que la solución resultante alcance un pH por debajo de 3.5. Los pasos siguientes en la preparación de este prototipo son los mismos del procedimiento de preparación del prototipo a base de sílice (paso c al paso m).

3. PREPARACIÓN DE PROTOTIPOS A BASE DE ALÚMINA PEPTIZADA COMO LIGANTE

- a. Caolín, zeolita Y, alúmina pseudoboehmita y agua son mezclados para formar una suspensión acuosa de catalizador. El contenido de sólidos de esta suspensión tendrá una composición de 20% de zeolita, 20% de alúmina pseudoboehmita y 60% de caolín.
- b. Una solución de ácido nítrico al 20% en peso es adicionada para ajustar el pH de la suspensión a 3.0.
- c. El contenido de sólidos en la suspensión es ajustado a 25% por adición de agua desionizada.
- d. La suspensión del paso (c) es peptizada durante 15 o 30 min.
- e. Se hace una aspersion de la suspensión obtenida en el paso (d) sobre unas láminas calientes a temperatura de 150°C. El medio de aspersion es una jeringa. Las partículas obtenidas son raspadas con una espátula.
- f. El catalizador obtenido en el paso (e) es calcinado a 600°C durante dos horas.
- g. Luego es tamizado para usar solo las partículas de catalizador en el rango de tamaño de 40–150 μm . Las partículas que tienen un tamaño superior a 150 μm son maceradas para reducir su tamaño de partícula al rango requerido.
- h. Una muestra del catalizador fresco (calcinado) obtenido en el paso (g) es evaluado con los siguientes análisis: área superficial, ensayo de microactividad, distribución de tamaño de poro, tamaño de unidad de celda y morfología.
- i. El catalizador fresco restante es sometido a un proceso de desactivación hidrotérmica a 760°C y 100% de vapor durante 4 hora s.
- j. El catalizador ya desactivado se somete a los mismos análisis del paso (h).

ANEXO B. Caracterización del gasóleo liviano del crudo Cusiana

En las Tablas B1 y B2 se muestra la caracterización del gasóleo liviano del crudo Cusiana con rango de destilación de 371- 427°C.

Tabla B1. Análisis del Gasóleo liviano

	371- 427°C
API 15.6°C (60°F)	27,5
Densidad a 15.0°C (g/cc)	0,8892
Azufre (%w)	0,321
RCC (%w)	<0,10
Punto de Fluidez (°C)	36
Ins n-C ₇ (%w)	0,03
Factor K (UOP)	12,01
Temperatura 1 (°C)	40
Viscosidad a t1 (cSt)	26,28
Temperatura 2 (°C)	50
Viscosidad a t2 (cSt)	17,81
V50	22,78
Vanadio (ppm)	0,2330
Níquel (ppm)	0,0270

Tabla B2. Análisis del tipo de carbono aromático del Gasóleo liviano

Tipo de Carbono Aromático (Método Shell)	
Monoaromáticos (% w)	2,58
Diaromáticos (%w)	2,13
Triaromaticos (%w)	3,22
Tetraaromaticos + (%w)	0,26

ANEXO C. Caracterización de las materias primas

La zeolita Y-64 es una zeolita tipo amoniacal, marca UOP. La alúmina corresponde a una pseudoboehmita marca Versal La Roche 200. El caolín utilizado es Kaolin colloidal BP 80 powder.

Tabla C1. Caracterización de la Alúmina pseudoboehmita, caolín y zeolita Y-64

	ALÚMINA PSEUDOBOEHMITA	CAOLÍN	ZEOLITA Y-64
Tamaño de partícula promedio (µm)	19,17	7,78	3,49
Tamaño de unidad de celda (Å)			24,71
Aluminio (%peso)	37,67	20,82	8,84
Silicio (%peso)		20,99	26,67
Sodio (%peso)	0,21	0,21	1,43
Hierro (ppm)	98,729	7947,559	
Potasio (ppm)	19,044	4492,991	
Titanio (ppm)	8,561	3604,886	
Área superficial total (m ² /g)	317,0469	19,88	870,64
Área microporosa (m ² /g)	0	2,82	745,83
Área superficial externa (m ² /g)	317,0469	17,06	124,81

Tabla C2. Caracterización del Silicato de sodio

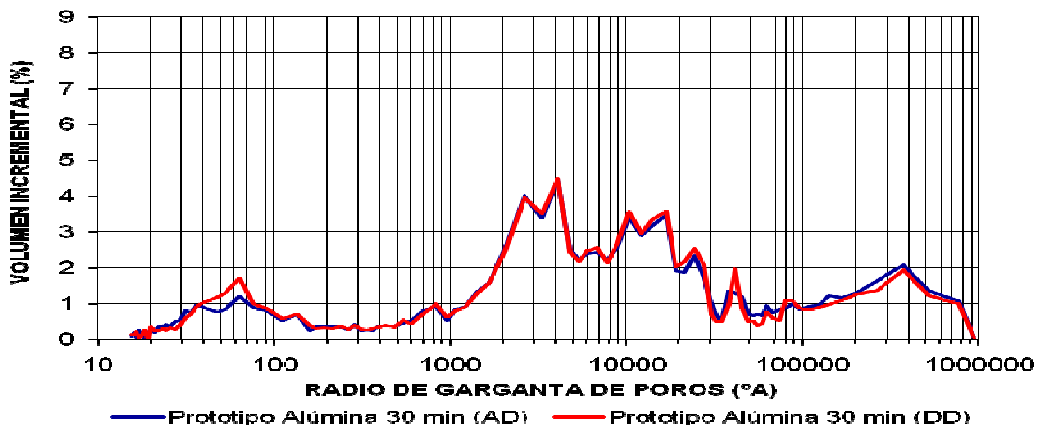
PROPIEDAD	
Gravedad específica	1,4215
Densidad (°Be)	43
Relación SiO ₂ /Na ₂ O	3,08
%Na ₂ O	9,54
%SiO ₂	29,40

Tabla C3. Caracterización del Nitrato de aluminio nonahidratado

Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	
Forma	Cristales
Pureza	99,3%
Material insoluble	0,004%
pH a 25°C solución 5%	3,5
Cloro (Cl)	<0,0005%
Sulfato (SO ₄)	<0,005%
Metales pesados	<0,0005%
Hierro (Fe)	<0,002%

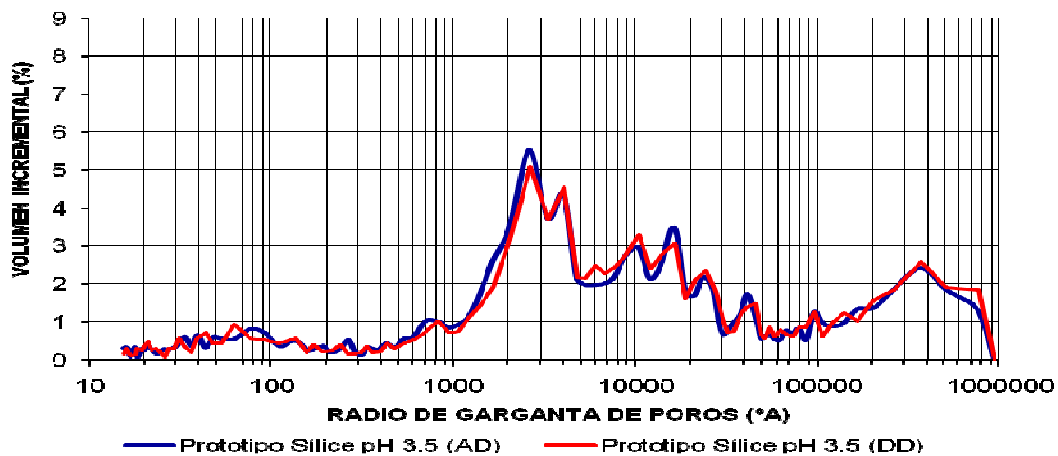
ANEXO D. Distribución del tamaño de poro para los prototipos a base de sílice, sílice-alúmina y alúmina peptizada, antes y después de la desactivación hidrotérmica

Figura D1. Distribución del tamaño de poro para el prototipo a base de alúmina peptizada durante 30 min, antes de desactivar (AD) y después de desactivar (DD)



En la zona de mesoporosidad el prototipo a base de alúmina peptizada presenta un incremento en su distribución, marcándose un pico alrededor de 60 Å. Este incremento es debido al colapso de los microporos y el consecuente aumento de mesoporosidad^[3]. Las demás zonas presentan la misma distribución antes y después de su desactivación (Figura D1).

Figura D2. Distribución del tamaño de poro para el prototipo a base de sílice pH 3.5, antes de desactivar (AD) y después de desactivar (DD)



En la Figura D2 se observa que después de la desactivación hidrotérmica el prototipo a base de sílice pH 3.5 presenta la misma distribución, sin presentar algún cambio significativo en esta.

Figura D3. Distribución del tamaño de poro para el prototipo a base de sílice – alúmina pH 3.0, antes de desactivar (AD) y después de desactivar (DD)

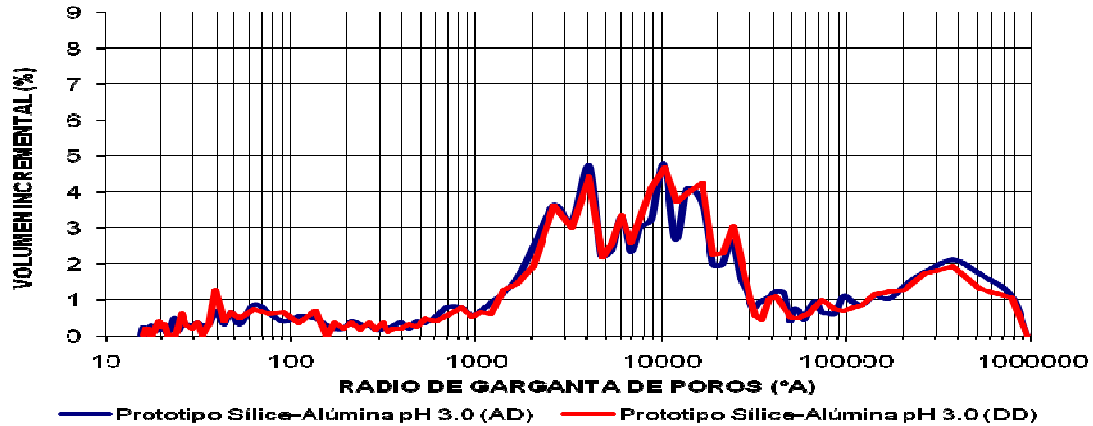
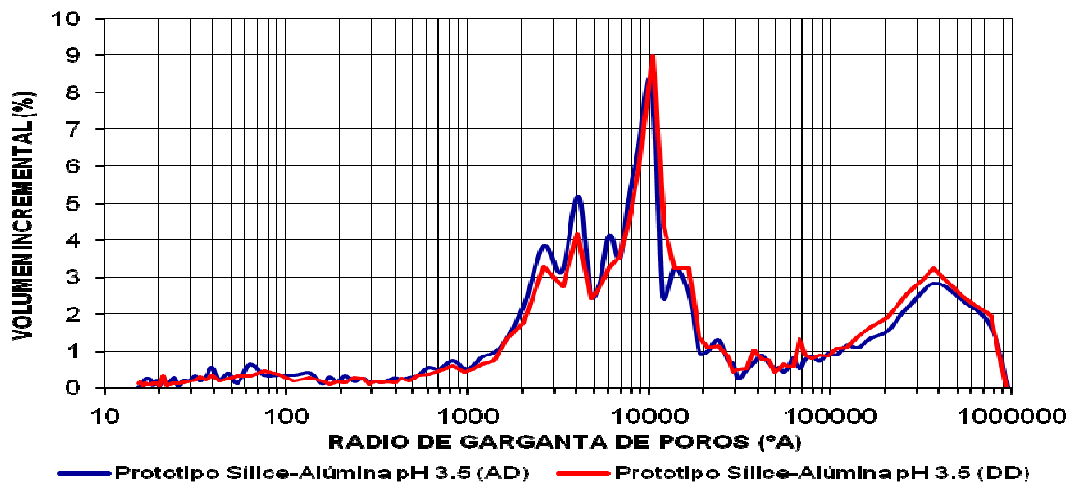


Figura D4. Distribución del tamaño de poro para el prototipo a base de sílice – alúmina pH 3.5, antes de desactivar (AD) y después de desactivar (DD)



En las Figuras D3 y D4 se evidencia que los prototipos de sílice-alúmina, tanto a pH 3.0 como pH 3.5, presentan solo ligeros cambios en la distribución de tamaño de poro luego de ser desactivados hidrotérmicamente. A pH 3.5 la intensidad de los picos es mayor hacia poros de tamaño alrededor de 10000 Å. En general, todos los prototipos presentan cambios despreciables en la distribución de tamaño de poro con excepción de la alúmina peptizada durante 30 minutos. La metodología de preparación podría ser la responsable, pues las condiciones de desactivación son las mismas para todos los prototipos.

ANEXO E. Distribución de tamaño de poro de los prototipos secados en spray

Figura E1. Comparación del tamaño de poro para el prototipo a base de sílice pH 3.5 secado en spray y secado sobre laminas después de la desactivación hidrotérmica

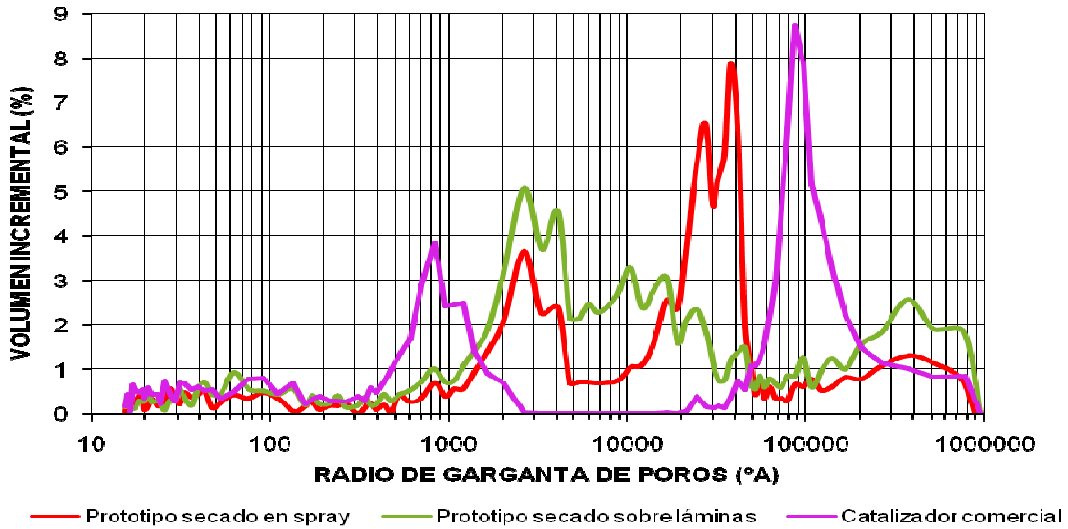
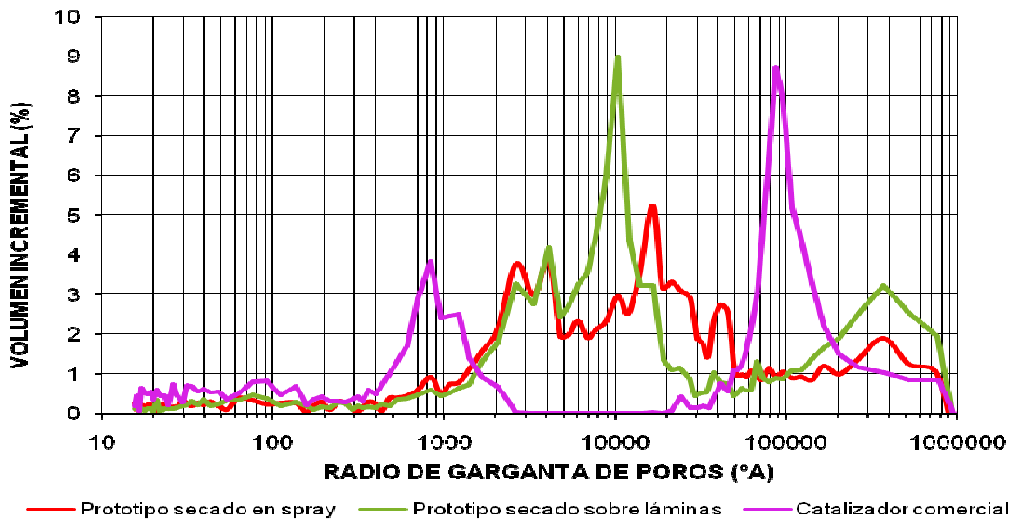
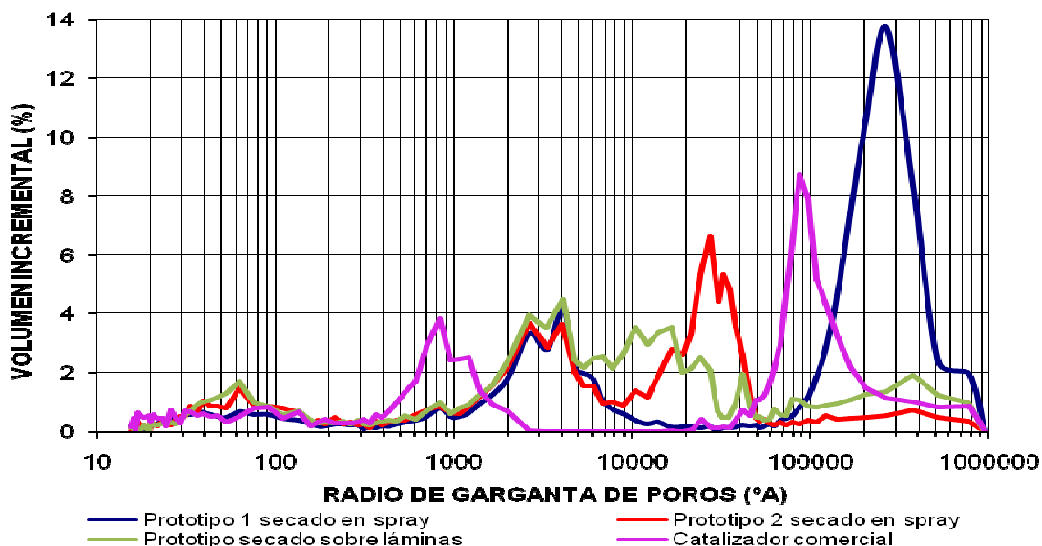


Figura E2. Comparación del tamaño de poro para el prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 secado en spray y secado sobre laminas después de la desactivación hidrotérmica



En la Figura E2, se observa que el prototipo a base de sílice-alúmina presenta distribuciones definidas hacia la zona de 10.000 Å, para ambos tipos de secado.

Figura E3. Comparación del tamaño de poro para el prototipo a base de alúmina peptizada durante 30 min secado en spray y secado sobre laminas después de la desactivación hidrotérmica



En la Figura E3, el prototipo 1 corresponde a una fracción de las partículas del prototipo a base de alúmina peptizada con un tamaño medio de 90 μm . El prototipo 2 corresponde a una fracción con un tamaño medio de 50 μm . Las partículas del catalizador comercial tienen un tamaño medio de 70 μm .

ANEXO F. Retroalimentación de las condiciones de preparación de los prototipos

Se consideran algunas de las variables de preparación para observar la influencia que tienen sobre el desempeño de los catalizadores y obtener así mejores resultados.

- Preparación de prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 con un contenido de sólidos del 20%

Tabla F1. Áreas superficiales del prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 a 20 y 25% de sólidos suspendidos, antes y después de la desactivación hidrotérmica

PROTOTIPO DE SILICE-ALÚMINA pH 3.5 (m ² /g)	20%			25%		
	AD	DD	%RA	AD	DD	%RA
Área Total	175	24	13,71	178	24	13,48
Área Microporosa	136	19	13,97	136	18	13,24
Área Externa	39	5	12,82	42	6	14,29

En la Tabla F1 se observa que la influencia de la cantidad de agua presente durante la preparación del prototipo es mínima, los valores de áreas superficiales son semejantes así como la estabilidad hidrotérmica o porcentaje de retención de áreas. El porcentaje de sólidos en la suspensión de catalizador se aconseja estar en 25% o más^[16], pero un porcentaje mayor de este dificulta el manejo de la suspensión.

- Preparación de prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 con una temperatura de secado de 200°C

Tabla F2. Áreas superficiales del prototipo a base de sílice-alúmina pH 3.5 secado en láminas a 200 y 150°C, antes y después de la desactivación hidrotérmica

PROTOTIPO DE SILICE-ALÚMINA pH 3.5 (m ² /g)	200 °C			150 °C		
	AD	DD	%RA	AD	DD	%RA
Área Total	157	25	15,92	178	24	13,48
Área Microporosa	118	17	14,41	136	18	13,24
Área Externa	39	8	20,51	42	6	14,29

El prototipo secado a 200°C presenta menores áreas superficiales antes de la desactivación. Esto se debe a que el secado se realiza de una manera más brusca para la zeolita y no permite la difusión controlada del agua que está dentro de los

microporos generando la destrucción de algunos de ellos. Después de la desactivación los valores de áreas se estabilizan a valores semejantes. Los valores de retención de áreas son mayores a 200°C, debido a la menor presencia de áreas antes de la desactivación. Es preferible contar con altas áreas de catalizador fresco que permitan mayores rendimientos desde el inicio de la reacción en la unidad de FCC y una mayor vida útil del catalizador.