

ANÁLISIS DE LA MICROPOROSIDAD DE CATALIZADORES DE FCC

por

Yazmín Y. Agámez Pertuz*¹, Luis A. Oviedo Aguiar¹, Uriel Navarro Uribe², Miguel A. Centeno³ & José A. Odriozola³

Resumen

Agámez Pertuz Y., L.A. Oviedo, U. Navarro, M.A. Centeno & J.A. Odriozola: Análisis de la microporosidad de catalizadores de FCC microporosity análisis of FCC catalysts. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (115): 271-278. 2006. ISSN 0370-3908.

La zeolita Y es un sólido microporoso que se utiliza como componente activo del catalizador en el proceso de ruptura catalítica. Se estudiaron las propiedades texturales de una zeolita comercial USY lixiviada y de una serie de catalizadores con 25, 35 y 45% de zeolita frescos y tratados a 1033 K durante 16 h con 20% de vapor de agua. Las muestras se caracterizaron por fisisorción de nitrógeno a 77 K y a partir de las isothermas obtenidas se determinó el volumen de microporo, el área externa y el área total de superficie aplicando el método de la curva - t y el modelo de Dubinin - Radushkevich (DR) con lo que se logró una combinación de las dos teorías para establecer una metodología válida para la evaluación de la microporosidad (ultra- y supermicroporos) y de la mesoporosidad. Se encontraron correlaciones entre el volumen de microporo calculado por la curva - t y el determinado por el modelo DR para los materiales frescos y tratados hidrotérmicamente.

Palabras clave: zeolita USY, adsorción de N₂, textura, volumen de microporo, área externa.

Abstract

Y Zeolite is a microporous solid which is used as active component of the catalyst for cracking catalytic process. The textural properties of a commercial USY zeolite leached and of a set catalyst with 25, 35 and 45% of zeolite fresh and treated at 1033 K in a 20% steam during 16 h were showed. Samples were characterized by nitrogen adsorption at 77 K; from the isotherms were determined micropore volume, micropore area, external surface area and total surface area by using t-plots and Dubinin-Radushkevich methods. A combination of the two theories was obtained in order to establish a valid methodology for evaluating microporosity (ultra- and supermicropore) and mesoporosity. The results indicate that quantitative correlations exist between micropore volume calculated by t-plot and the determined by DR model for fresh and hydrothermally treated materials.

Key words: USY zeolite, N₂ adsorption, texture, micropore volume, external surface.

¹ Dpto. Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

² ECOPELROL-Instituto Colombiano del Petróleo, Piedecuesta, Santander, Colombia.

³ Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla. Avda. Americo Vespucio s/n. 41092 Sevilla. España.

* A quien se debe dirigir la correspondencia: Correo electrónico: yazya23@yahoo.es

Introducción

El catalizador de FCC es un material complejo conformado por zeolita – Y dispersa en una matriz constituida por diversos aditivos que hacen difícil el proceso de caracterización, de evaluación, de selección, de escalamiento y de predicción de su comportamiento catalítico en las condiciones reales del proceso. La zeolita Y es un aluminosilicato cristalino y microporoso constituido por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ coordinados a través de puentes de oxígeno no lineales que posee un sistema de poro grande conectado a través de ventanas de diámetro de 0,8 nm y un sistema de poro (pequeño) de diámetro de 0,2 nm. Por estas propiedades y por la combinación de la acidez, de la estabilidad y de la textura es actualmente el corazón de los catalizadores de craqueo catalítico (Humphries, 1993; Avidan, 1993; Scherzer, 1991; Tonetto, 2004; Horniakova, 2001).

En las condiciones de desempeño normal del proceso de ruptura catalítica, el catalizador experimenta tratamientos rigurosos en el regenerador que modifican su comportamiento ya que el vapor de agua a altas temperaturas dealumina la estructura de la zeolita – Y con la consecuente destrucción de microporosidad, generación de material amorfo y pérdida de actividad, por lo que la determinación de los cambios en la porosidad de la fase activa durante el proceso catalítico es fundamental para la evaluación de la actividad y de la estabilidad del catalizador.

La determinación de las propiedades texturales de una zeolita o de un material que contiene microporos, donde no es aplicable la teoría BET, implica la utilización de la fisiadsorción de nitrógeno a 77 K a presiones relativas muy bajas y la selección de métodos de cálculo adecuados para que el tratamiento de los datos conduzcan a resultados confiables. En el caso de sólidos microporosos, De Boer *et al.* (1965) y Lippens *et al.* (1965) desarrollaron el método de la curva – t para la determinación del área de microporo como la diferencia entre el área total y el área de los poros grandes; asumiendo este planteamiento, Sing (1968) propuso el método de extrapolación a $t = 0$ de la parte lineal de la curva V_L en función de t , donde el intercepto es el volumen total de microporo y la pendiente es proporcional al área externa. Como la composición química de la superficie afecta el valor del espesor estadístico de la capa adsorbida (Storck, 1998), es importante calcularlo con referencia a un sólido no poroso, de composición y características químicas similares al material que se investiga.

En el presente estudio se muestra una metodología novedosa para evaluar confiablemente la microporosidad

de catalizadores de FCC, con base en la determinación del volumen de microporo por la curva – t y el modelo de Dubinin – Radushkevich (DR). Además, se encontró que el mejor procedimiento para calcular el espesor estadístico de capa adsorbida es cuando se utiliza como referencia la sílice hidroxilada no porosa estudiada por Carruthers *et al.* (1968) porque permite evaluar apropiadamente la microporosidad (ultra y supermicroporos) de las zeolitas comerciales y de los catalizadores frescos y tratados. De otra parte, se prueba que las correlaciones empíricas propuestas en la literatura (Raatz *et al.* 1987) se cumplen para materiales dealuminizados por lixiviación con HCl y desactivados por tratamiento hidrotérmico que simula las condiciones del regenerador.

Parte experimental

Materiales. La zeolita USY W.R. Grace Davidson (ZY) se lixivió con ácido clorhídrico 0,01N y 0,1N a 303 K durante 2 horas y a 333 K durante 4 horas respectivamente; en cada caso los sólidos resultantes se denominaron ZY1 y ZY2. El clorhidróxido de aluminio utilizado es un Clorhidrol Reheis Inc. en polvo con 99,9% de pureza y el caolín clay fue suministrado por W.R. Grace Davidson. La composición química de estos materiales se determinó por espectroscopía de absorción atómica (AAS).

Preparación de catalizadores. Se seleccionó la zeolita lixiviada con ácido clorhídrico 0,01N (ZY1) para asegurar que sólo se removiera parte del aluminio no estructural y se preservara la estructura cristalina. Los catalizadores que contienen 25, 35 y 45% de zeolita ZY1 (ZY25, ZY35 y ZY45 respectivamente) se prepararon agregando a una solución con 10% de clorhidróxido de aluminio, la cantidad apropiada de caolín clay y con agitación (100 rpm) se adicionó el porcentaje requerido de zeolita. La suspensión resultante se homogenizó con ultrasonido durante 15 minutos y se extendió en un recipiente de superficie amplia para someterlo a un proceso cuidadoso de eliminación del solvente a 333 K durante 12 horas. El producto seco se maceró a un tamaño de partícula de 150 micras y se calentó por 1 hora a 373 K aplicando una rampa de calentamiento de 5 K min^{-1} y se calcinó a 773 K durante 12 horas con la misma velocidad de calentamiento. Una fracción de cada uno de estos catalizadores y de la zeolita ZY1 se desactivó hidrotérmicamente a 1033 K en un flujo de aire saturado con 20% de vapor de agua durante 16 horas. Los materiales resultantes se denominaron ZY25D, ZY35D, ZY45D y ZYD respectivamente.

Evaluación textural. Las isoterms de fisiadsorción de nitrógeno a 77 K se determinaron en un sortómetro Quantacrome Autosorb-1 equipado con un transductor que

alcanza una presión relativa de 10^{-6} para desgasificar las muestras a 573 K por 12 h, antes de la adsorción. El volumen de microporo se calculó aplicando dos metodologías distintas, la teoría de la curva $-t$ y la ecuación de Dubinin – Radushkevich (DR). Los valores de t se obtuvieron a partir de la ecuación de Halsey usando la presión relativa (P/P_0) registrada para cada isoterma y de la curva característica de una sílice hidroxilada no porosa reportada por Carruthers *et al.* (1968).

Resultados y discusión

Análisis químico. La composición química de la zeolita USY comercial, USY lixiviada, USY tratada hidrotérmicamente, del caolín y del clorhidrol se presenta en la tabla 1. Los valores descritos en esta tabla muestran una remoción de 6,4% y de 40,4% del aluminio de la zeolita USY fresca (ZY) cuando se lixivia con HCl 0,01N y 0,1N respectivamente. El valor encontrado para la relación Si/Al másica en la zeolita sin tratar y en las tratadas, es característico de este tipo de materiales y concuerda con los reportados en la literatura (Navarro, 2002; Scherzer, 1993). La relación $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{AAS}}$ másica de la zeolita ZYD, como se esperaba, no cambia significativamente porque la extracción del aluminio por efecto del tratamiento hidrotérmico sólo ocurre a nivel estructural. El sólido utilizado como “matriz” es un caolín clay con un contenido de silicio y de aluminio atómico de 21,5 y de 39,4%

Tabla 1. Análisis químico de las materias primas para la preparación de los catalizadores

Muestras	% Si	% Al	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{AAS}}$
ZY	36,8	10,9	3,4
ZY1	35,7	10,2	3,5
ZY2	35,9	6,5	5,5
ZYD	35,4	10,1	3,5
Caolín clay	21,5	39,4	-
Clorhidrol	23,7	-	-

respectivamente y el clorhidrol usado como ligante presenta un contenido de aluminio de 23,7% y de 44,7% como Al_2O_3 , valor que concuerda bien con el reportado por Reheis Inc.

Evaluación textural. En la figura 1 se presentan de manera comparativa las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de las zeolitas ZY, ZY1, ZY2 y las de los catalizadores sin tratar frente a las de la zeolita ZYD y de los catalizadores sometidos a tratamiento hidrotérmico. Estos resultados muestran que de acuerdo a la clasificación IUPAC y BDDT (Sing, 1985; Brunauer, 1940), todas las isotermas son de tipo I con condensación capilar para presiones relativas superiores a 0,90; característica de adsorbentes donde el llenado de los microporos determina la forma de la isoterma y es el responsable de la fuerte adsorción a bajas presiones relativas.

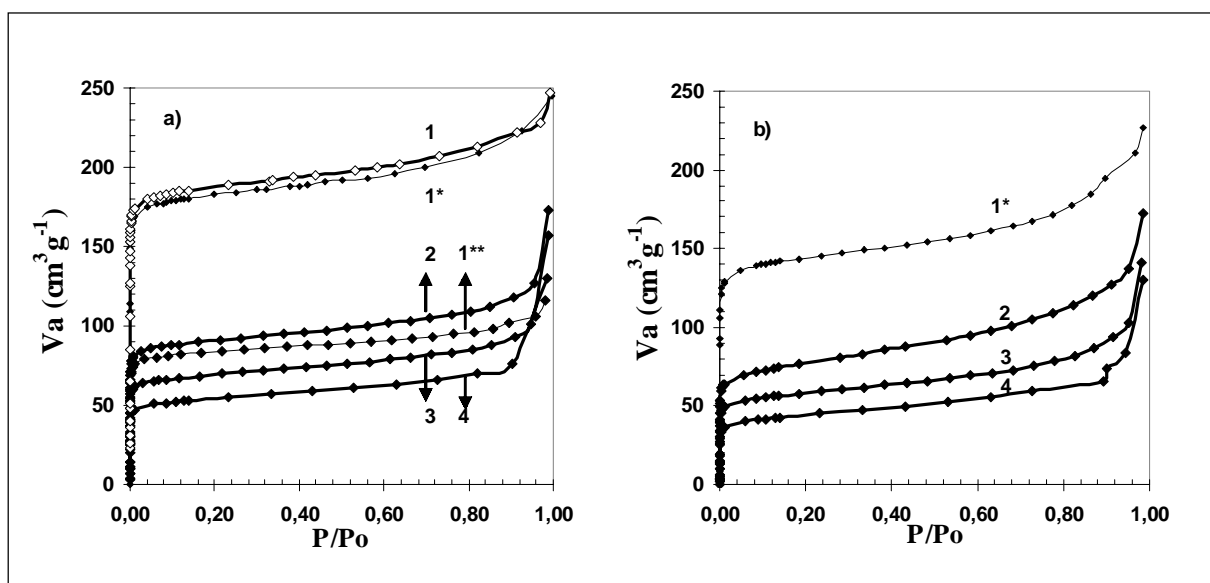


Figura 1. Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K. a) Catalizadores frescos; b) Catalizadores tratados hidrotérmicamente; 1. ZY; 1*. ZY1; 1**. ZY2; 2. 45; 3. 35; 4. 25 % de zeolita.

La isoterma 1** de la figura 1a) pone en evidencia que el tratamiento con HCl 0,1N reduce la capacidad de adsorción de la zeolita en 54,9% para una presión relativa de 0,035; las isotermas 2, 3 y 4 muestran que el material no poroso contenido en los catalizadores frescos no influencia la forma de la isoterma de adsorción debido a que los mesoporos de la matriz y del ligante no contribuyen notablemente a la adsorción. De las isotermas de la figura 1b) se deduce que la desactivación hidrotérmica con 20% de vapor de agua a 1033 K no altera la forma de las isotermas pero produce modificaciones drásticas de todos los materiales que se reflejan en una pérdida de la capacidad de adsorción de 22,0% para la zeolita ZY1 y de 18,7; de 17,6 y de 12,0% para los catalizadores con 45, 35 y 25% respectivamente.

La microporosidad de las zeolitas y de los catalizadores se determinó a partir de la curva $-t$ utilizando la ecuación de Halsey (ecuación 1) para calcular el espesor estadístico de capa adsorbida cuya expresión general es

$$t = 3,54 \left[\frac{5,00}{\ln \frac{P_0}{P}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

Esta expresión es válida para el rango de presiones relativas donde la adsorción ocurre en multicapa y donde el valor 5,00 es empírico y el exponente 1/3 se deriva de la integración del potencial de Lennard-Jones (Leofanti, 1998).

A partir de las curvas $-t$ de la figura 2 de las zeolitas ZY1, ZY2, ZYD y de los catalizadores ZY35, ZY35D y ZY45 para valores de t^H entre 0,35 y 0,60 nm se calculó el volumen de microporo, el área externa y el área superficial total de acuerdo al método de Sing (1968). Como se ilustra en la curva 1 de esta figura, en este procedimiento se examina la recta $V_L = i + m * t$; entre $0,36 \leq t \leq 0,41$; donde el intercepto de la región lineal de la curva $-t$ representa el volumen total de microporo (V_{mp}^i) y la pendiente es proporcional al área superficial externa (S_{ext}). Los parámetros texturales derivados de esta metodología de todos los sólidos estudiados se presentan en la tabla 2, de donde se infiere que la mayor adsorción de nitrógeno ocurre en la parte microporosa de los sólidos, que el área externa es relativamente pequeña, que la contribución al área total es debida fundamentalmente al material microporoso y que la extracción del aluminio de la zeolita ZY2 se manifiesta en la reducción de 54,5% de la superficie microporosa.

El análisis de los parámetros texturales de la zeolita y de los catalizadores desactivados (tabla 2) pone en eviden-

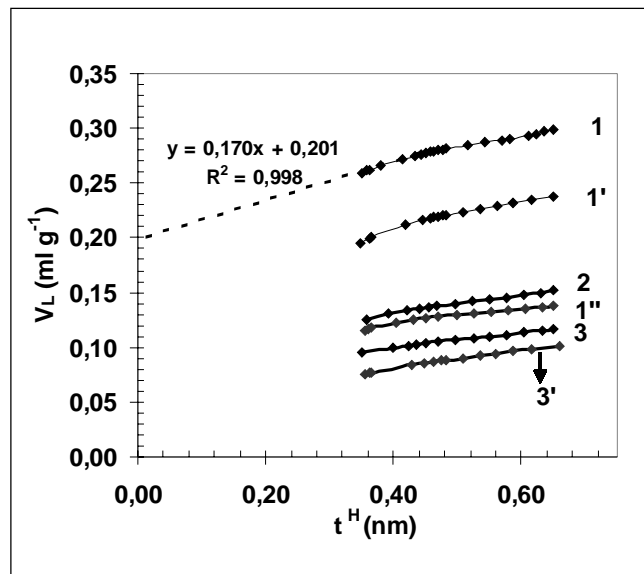


Figura 2. Curvas $-t$ calculadas con la ecuación de Halsey de: 1. ZY1; 1'. ZYD; 1''. ZY2; 2. ZY45; 3. ZY35 y 3'. ZY35D.

Tabla 2. Parámetros texturales de las zeolitas y de los catalizadores.

Muestras	V_{mp}^i (ml g ⁻¹)	S_{ext}^i (m ² g ⁻¹)	S_{ext} (m ² g ⁻¹)	Stotal (m ² g ⁻¹)
ZY	0,205	575,2	179,1	754,3
ZY1	0,201	563,8	170,0	733,8
ZY2	0,093	261,4	74,3	335,7
ZYD	0,157	440,6	133,1	573,7
ZY25	0,047	132,0	72,5	204,5
ZY35	0,072	201,9	69,3	271,2
ZY45	0,096	269,2	88,9	358,1
ZY25D	0,030	83,9	75,0	158,9
ZY35D	0,045	126,3	87,2	213,5
ZY45D	0,055	154,3	125,0	279,3

cia que el tratamiento hidrotérmico conduce a una disminución del área microporosa de 134,6; 114,9; 75,6 y 48,1 m²g⁻¹ de los materiales ZY1, ZY45, ZY35 y ZY25 respectivamente pero no afecta considerablemente el valor del área externa debido a que la microporosidad destruida se convirtió en mesoporos de diámetro amplio con una leve capacidad de adsorción y en material amorfo con muy baja retención de nitrógeno a 77 K.

Para levantar la ambigüedad al seleccionar el rango lineal de aplicación del método de K. S. Sing (en las curvas $-t$ de la figura 2) cuando no es posible establecer un límite de coexistencia de micro- y mesoporosidad, se determinó el volumen de microporo a partir de la curva $-t$ de la figura 3 obtenida usando los valores de espesor

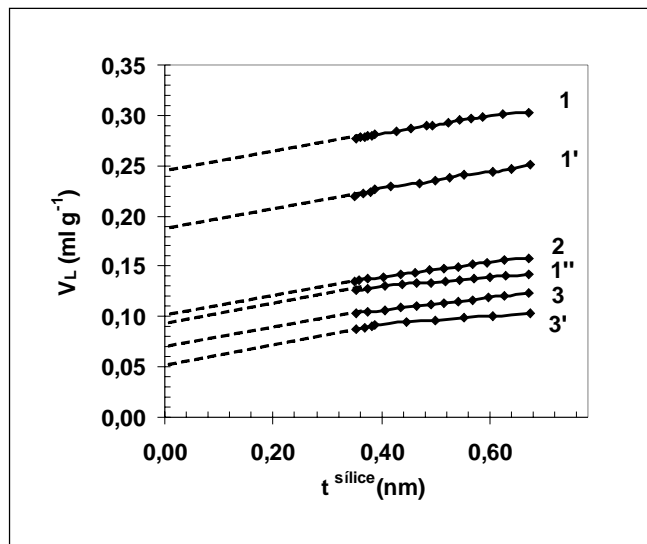


Figura 3. Curvas t calculadas con referencia a la sílice no porosa de: 1. ZY1; 1'. ZYD; 1''. ZY2; 2. ZY45; 3. ZY35 y 3'. ZY35D.

estadístico estimados con referencia a la curva característica de una sílice hidroxilada no porosa estudiada por Carruthers *et al.* (1968) de área superficial de $38,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Las gráficas de la figura 3 presentan la evolución de la retención de nitrógeno en función de los valores de t^{silice} de las zeolitas ZY1, ZY2, ZYD y de las mezclas catalíticas ZY35, ZY35D y ZY45, donde es evidente la importancia de escoger una referencia estándar adecuada para la interpretación de los datos experimentales; en este caso, se logró el desplazamiento de la región lineal hacia menores valores de t ($0,33 \leq t \leq 4,2$) cubriendo un rango mayor que el hallado aplicando la ecuación de Halsey.

El hecho de que la curva t para la zeolita y los catalizadores alcance la línea recta para valores de t^{silice} por encima de 0,33 indica que los microporos no se han llenado completamente a una presión relativa de $7 \cdot 10^{-2}$, por lo que se puede inferir que el llenado de mesoporos ocurre antes de que se termine el proceso de llenado de los microporos y en consecuencia la dificultad de separar la superficie micro- y mesoporosa.

Este comportamiento se observa para todos los sólidos estudiados donde es posible establecer con mayor precisión la zona de aplicación de la curva t y relleva la conveniencia de seleccionar un material de referencia no poroso para calcular el espesor estadístico y evaluar apropiadamente la microporosidad de los catalizadores en presencia de mesoporos. Es importante anotar que la mesoporosidad de las mezclas catalíticas proviene de la aportada por la zeolita y por el caolín clay y el clorhidrol.

Estos resultados muestran la importancia de este tipo de estudios para la caracterización de catalizadores comerciales que, como se conoce, están constituidos por el componente activo (zeolita) y por material no poroso porque demuestra la validez de la metodología seguida para establecer adecuadamente la caracterización textural de los microporos en los sólidos frescos y usados.

Las gráficas de la figura 4 muestran que para la misma presión relativa, el valor del espesor estadístico de la capa adsorbida encontrado a partir de la curva característica hallada con la ecuación de Halsey es mayor que el correspondiente hallado en la curva característica de la sílice no porosa. En los resultados obtenidos esta discrepancia

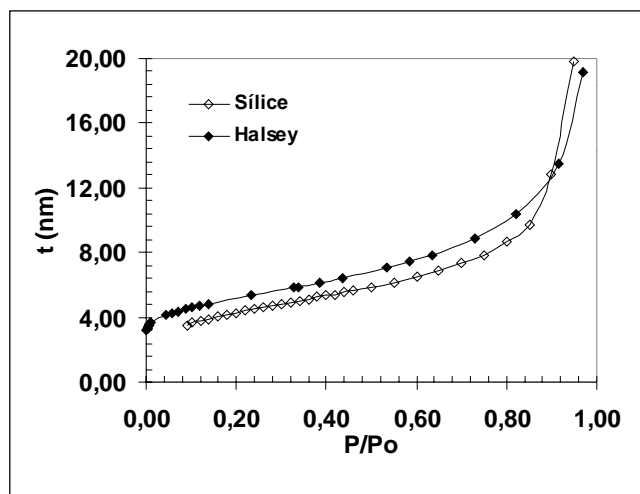


Figura 4. Curvas características de la sílice no porosa y de Halsey.

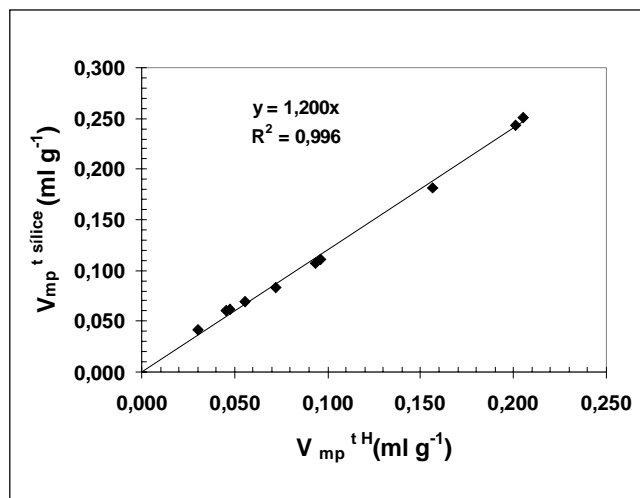


Figura 5. $V_{mp} t^{\text{silice}}$ en función de $V_{mp} t^H$.

se refleja en la figura 5 que relaciona el volumen de microporo calculado con referencia a la sílice no porosa en función del derivado de la curva $-t^H$, donde se observa una menor capacidad de adsorción de nitrógeno en los microporos cuando se utiliza el modelo de Halsey. De este resultado se infiere que para todos los materiales estudiados, independientemente del tratamiento, $V_{mp}^{t\text{ sílice}}$ es mayor que V_{mp}^{tH} en un factor de 1,2 y obedece a la ecuación:

$$V_{mp}^{t\text{ sílice}} = 1,200 * V_{mp}^{tH} \quad (2)$$

Debido a la restricción de la zona lineal de la curva $-t$ hacia presiones relativas más bajas para la cuantificación de la microporosidad se aplicó el modelo DR específico para materiales microporosos. La figura 6 se obtuvo al graficar, para cada muestra, el volumen adsorbido en el rango de presiones relativas comprendidas entre 10^{-6} a 10^{-1} de acuerdo a la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR):

$$\log V_a = \log V_{DR} - \log^2 (P_0/P) \quad (3)$$

Donde $\phi = (RT/\beta)^2$; V_a es el volumen adsorbido y V_{DR} es el volumen de microporo asumiendo que los poros se llenan con adsorbato líquido (Dubinin, 1981). En todos los casos, las gráficas DR presentan una zona lineal en el intervalo comprendido entre $3 < (\log^2 P_0/P) < 10$ y reproducen la recta propuesta por la ecuación (3) con una desviación para valores de $\log^2 P_0/P > 10$ que corresponden a presiones relativas menores que $7 * 10^{-4}$, lo cual es consistente con lo observado por Gregg *et al.* (1991). El intercepto de la región lineal se utilizó para calcular el

volumen total de microporo de las zeolitas y de los catalizadores frescos y desactivados hidrotérmicamente.

Es importante tener en cuenta que a pesar de que el modelo de Dubinin-Radushkevich fue desarrollado para materiales de porosidad homogénea, es aplicable para las zeolitas USY que, como se sabe, presenta al menos dos tipos de porosidad (Gregg *et al.* 1991).

En las figuras 7a y 7b se presentan, para todos los materiales tratados y sin modificar, correlaciones entre el volumen de microporo hallado a partir de la ecuación DR y los obtenidos usando los valores de espesor estadístico calculados con la ecuación de Halsey y con referencia a la sílice no porosa. Independiente del tratamiento aplicado a los sólidos, se encontraron correlaciones lineales del tipo:

$$V_{DR} = 0,02 + 1,30 * V_{mp}^{tH} \quad (4)$$

$$V_{DR} = 0,02 + 1,10 * V_{mp}^{t\text{ sílice}} \quad (5)$$

En ambos casos, el V_{DR} siempre es mayor porque el modelo de Dubinin - Radushkevich involucra un volumen (V_{mp}^u) que no es considerado por la curva t y que corresponde a la microporosidad de radio menor que 0,7 nm ($t < 0,35$ nm) o volumen de los ultramicroporos que se llenan a presiones relativas menores que $7 * 10^{-2}$. De esta manera para el volumen total de microporos calculado por la ecuación DR se puede plantear la expresión:

$$V_{DR} = V_{mp}^u + V_{mp}^s \quad (6)$$

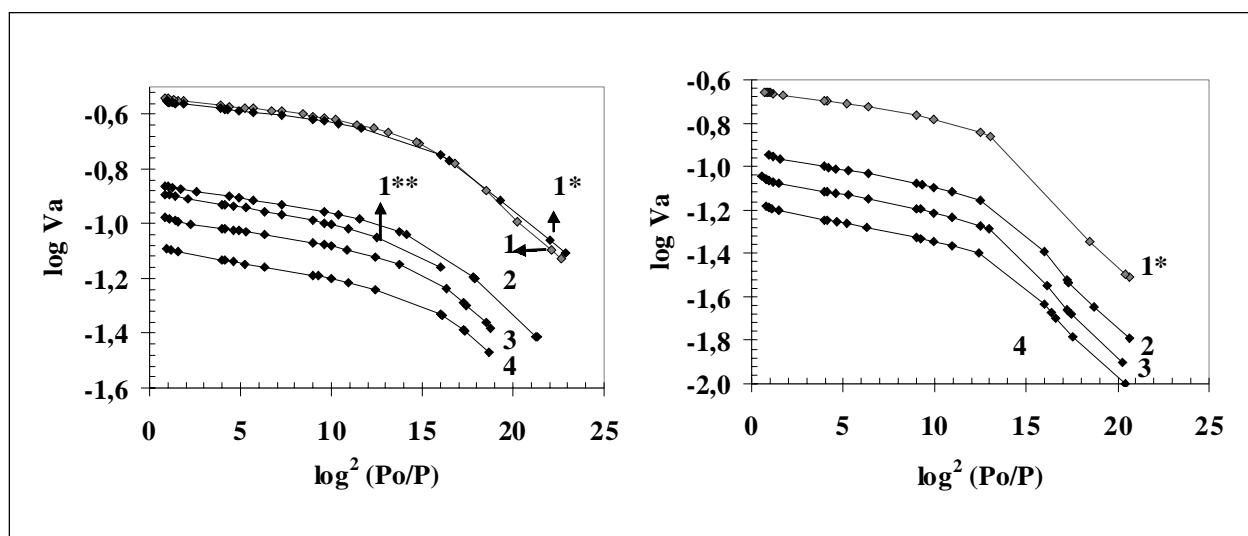


Figura 6. Curvas DR. a) Catalizadores frescos; b) Catalizadores tratados hidrotérmicamente; 1. ZY; 1*, ZY1; 1**, ZY2; 2. 45; 3. 35; 4. 25 % de zeolita.

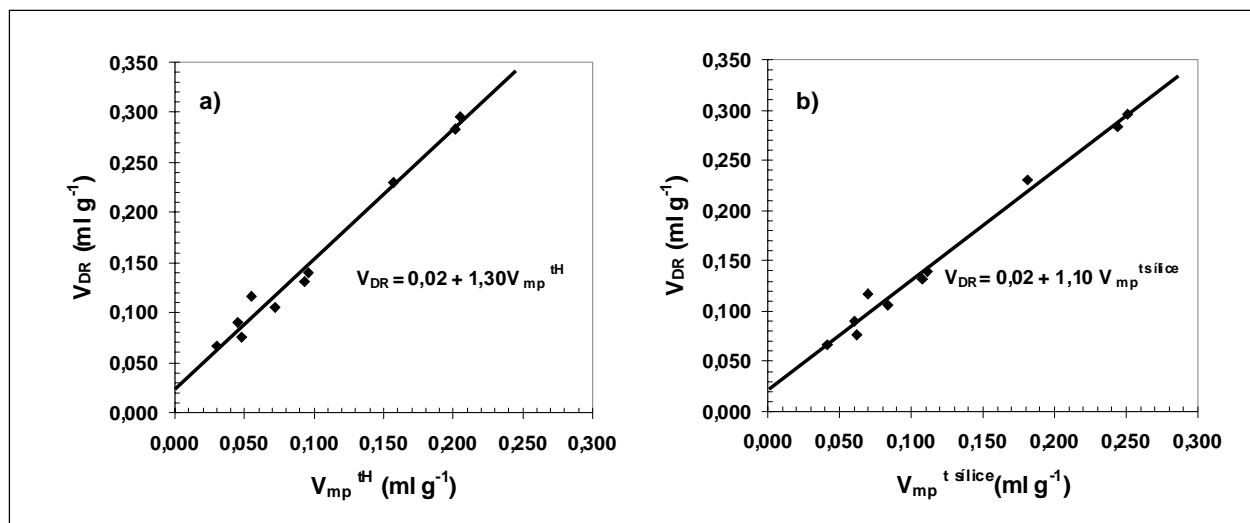


Figura 7. a) Correlación de V_{DR} versus V_{mp}^{tH} ; b) Correlación de V_{DR} versus $V_{mp}^{t sílice}$.

Donde V_{mp}^u es el volumen de ultramicroporos y V_{mp}^s es el volumen de supermicroporos de radio de poros entre 0,7 y 1,7 nm que no se han llenado a $P/P_0 = 7 \cdot 10^{-2}$.

Al examinar los resultados de las correlaciones planteadas en la figura 7 se deduce que el intercepto de las ecuaciones (4) y (5) corresponde al volumen V_{mp}^u y el volumen de supermicroporos está dado, en cada caso, por las expresiones:

$$V_{mp}^s = 1,30 * V_{mp}^{tH} \quad (7)$$

$$V_{mp}^s = 1,10 * V_{mp}^{t sílice} \quad (8)$$

Conclusiones

De los resultados obtenidos en este análisis textural se estableció que la selección de una referencia no porosa como la sílice hidroxilada para la aplicación del método de la curva - t es importante y conveniente porque permitió evaluar adecuadamente la microporosidad (ultra y supermicroporos) de las zeolitas comerciales y de los catalizadores frescos y tratados estudiadas en este trabajo; por lo que este procedimiento se constituye en materia de interés desde el punto de vista práctico para la caracterización de catalizadores frescos y usados en el proceso de craqueo catalítico.

Con este estudio se establecieron correlaciones cuantitativas de V_{DR} versus V_{mp}^{tH} y V_{DR} versus $V_{mp}^{t sílice}$ válidas para materiales frescos y tratados hidrotérmicamente; a partir de estos resultados se encontró que al combinar estos dos formulismos (curva - t / modelo DR) es posible

establecer cuantitativamente los dos términos que definen el volumen total de microporo calculado con el modelo de Dubinin - Radushkevich, con lo cual se obtiene el volumen de ultramicroporo cuya cuantificación no es accesible por los procedimientos basados en el espesor estadístico de la capa adsorbida.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Colombiano del Petróleo, al Instituto de Restauración del Ministerio de la Cultura y al Dr. Jaime Ortega, Gerente de Purificación y Análisis de Fluidos por el apoyo recibido.

Bibliografía

- Avidan A.A. 1993. Origin, development and scope of FCC catalysis. Fluid Catalytic Cracking, Studies in Surface Science and Catalysis. J.S. Maguee and M.M. Mitchell, Jr. Editors. Elsevier, Amsterdam **76**: 1-39.
- Brunauer S., L.S. Deming, W.E. Deming & E. Teller. 1940. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. J. Amer. Chem. Soc. **62**: 1723-1732.
- Carruthers J.D., P.A. Cutting, R.E. Day, M.R. Harris, S.A. Mitchell & K.S.W. Sing. 1968. Standard data for the adsorption of nitrogen at -196°C on non-porous hydroxylated silica. Chemistry and Industry. 1772-1773.
- De Boer J.H., B.G. Linsen & Th.J. Osinga. 1965. Studies on pore systems in catalysts. VI. The universal t curve. Journal of Catalysis **4**: 643-648.
- Dubinin M.M. 1981. Inhomogeneous microporous structures of carbonaceous adsorbents. Carbon **19**: 321-324.

- Gregg S. J. & K. S. W. Sing.** 1991. Adsorption, Surface Area and Porosity, Second Edition, Academic Press, London. Capitulo 4: 195-247.
- Horniakova J., M. Králik, A. Kaszonyi & D.Mravec.** 2001. A practical approach to the treatment of adsorption-desorption isotherms, acidity and catalytic behaviour of zeolite catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* **46(2-3)**: 287-298.
- Humphries A., D.H. Harris & P. O'connor.** 1993. The nature of active sites in zeolites: Influence on catalyst performance. *Fluid Catalytic Cracking, Studies in Surface Science and Catalysis*. J.S. Maguee and M.M. Mitchell, Jr. Editors. Elsevier, Amsterdam **76**: 41-81.
- Leofanti G., M. Padovan, G. Tozzola & B. Venturelli.** 1998. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* **41**: 207-219.
- Lippens B.C. & J.H. De Boer.** 1965. Studies on pore systems in catalysts. V. The t-method. *Journal of Catalysis* **4**: 319-323.
- Navarro Uribe U.** 2002. Estudio del impacto de las condiciones de desactivación para simular a nivel de laboratorio, las propiedades de catalizadores de equilibrio de ruptura catalítica. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.
- Raatz F. & H. Ajot.** 1988. Characterization of microporous catalysts by N₂ adsorption: Empirical correlations between parameters assessed by different methods. *Proceedings of the IUPAC-Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS)*, Bad Soden, FRG., K.K. Unger et al. Editors, Elsevier Amsterdam p.119-126.
- Scherzer J.** 1991. Designing FCC catalysts with high-silica Y zeolites. *Applied Catalysis* **75**: 1-32.
- Scherzer J.** 1993. Correlation between catalyst formulation and catalytic properties. *Fluid Catalytic Cracking, Studies in Surface Science and Catalysis*. J.S. Maguee and M.M. Mitchell, Jr. Editors. Elsevier, Amsterdam **76**: 145-182.
- Sing K.S.W.** 1967. Assessment of microporosity. *Chemistry and Industry*. 829-830.
- Sing K.S., D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol & T. Siemieniowska.** 1985. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure Appl. Chem.* **57**: 603-619.
- Storck S., H. Bretinger and W. F. Maier.** 1998. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis A: General*, **174**: 137-146.
- Tonetto G., J. Atias & H. de Lasa.** 2004. FCC catalysts with different zeolite crystallite sizes: acidity, structural properties and reactivity. *Applied Catalysis A: General* **270(1-2)**: 9-253.

Recibido el 1° de febrero de 2006.

Aceptado para su publicación el 10 de abril de 2006.