

**EFFECTO DE LA RELACION $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ DE LA ZEOLITA ZSM-5 USADA
COMO ADITIVO EN CATALIZADORES DE FCC, SOBRE SU RENDIMIENTO
HACIA PROPILENO.**

DAYANNA KATHERINE DUARTE TRIANA

WILLIAM ANDRÉS VICUÑA GIRALDO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2011

**EFFECTO DE LA RELACION $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ DE LA ZEOLITA ZSM-5 USADA
COMO ADITIVO EN CATALIZADORES DE FCC, SOBRE SU RENDIMIENTO
HACIA PROPILENO.**

DAYANNA KATHERINE DUARTE TRIANA

WILLIAM ANDRÉS VICUÑA GIRALDO

Trabajo de Grado presentado como requisito para optar por el título de
Ingeniero Químico.

Director

Prof. ARISTÓBULO CENTENO HURTADO

Universidad Industrial de Santander

Co-Directora

MSc. TANIA MIREYA CHANAGÁ QUIROZ

Instituto Colombiano del Petróleo

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

BUCARAMANGA

2011

A ti que eres mi fortaleza y mi refugio, eres mi Dios, en quien confío.

A mi mami, María Lucena, compañera incansable en este camino, amor incondicional, fuerza y comprensión. A ella por la dedicación, apoyo y cariño. A ella por todo lo que soy.

A mi papi, Cristóbal, por el esfuerzo y lucha de cada día. Por ser base y soporte de este logro.

A mis hermanos, Juan Diego, María Camila, Laura y Cristian, por ser alegría, esperanza, amor y motor de mi vida.

A mi abuelita, María Bruna, y a mis tías, Sandra, Nydia y Edilma por su inmenso cariño y valiosa colaboración.

A William, Érika, Carlos, Mayra, Oscar, Silvia, Juan, Natalia, Leonardo, Ana, Jhonatan, Laura, Sofía, Hector y Susana porque fueron pieza fundamental de mi crecimiento en esta etapa. Porque hicieron de este paso una experiencia enriquecedora y alocada al mismo tiempo. Porque hacen que mis sueños sean más grandes y a su lado siento que puedo lograrlos. Por estos cinco años y por todos los que ahora vienen.

A mis grandes amigos Dairo, Jefferson, Nathalia y Sebastian “Mi verdadera amistad es la que sigue a tu lado incluso cuando no tengo nada que ofrecer”

A Pipe por ser apoyo y tranquilidad, por estar siempre ahí.

Dayanna Katherine Duarte Triana

A mis padres, William Vicuña y Gloria Giraldo, porque a lo largo de mi corta vida, siempre me han apoyado; sus consejos, palabras de aliento y amor es lo que ha permitido hacer muchas cosas importantes para mí desarrollo personal y profesional.

A mi hermana Carolina, por su compañía y apoyo, además de haber sido siempre un modelo a seguir y querer superar.

A mi gran grupo de amigos, por los consejos y todos los momentos que vivimos en esta importante etapa de nuestra vida, además de estar presentes cuando más los necesito.

William Andrés Vicuña Giraldo

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a:

Los profesores Aristóbulo Centeno Hurtado y Sonia Azucena Giraldo Duarte por sus enseñanzas tanto a nivel profesional como a nivel personal.

La ingeniera Tania Mireya Chanagá Quiroz por su contribución, orientación y dedicación en la dirección de este trabajo.

El equipo de trabajo del Centro de Investigaciones en Catálisis por su orientación y valiosos aportes.

Los trabajadores de la Planta Piloto del Instituto Colombiano del Petróleo, especialmente a los miembros del Laboratorio de Catálisis por su eficaz y oportuna colaboración en la realización del proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	15
1. METODOLOGÍA	20
1.1 Preparación de Aditivos.....	20
1.2 Caracterización de las Muestras.....	21
1.2.1 Áreas Específicas.....	21
1.2.2 Distribución tamaño de partícula	21
1.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	21
1.2.4 Desorción a Temperatura Programada (TPD).....	22
1.3 Desactivación Hidrotérmica	22
1.4 Preparación de los catalizadores.....	22
1.5 Evaluación Catalítica	23
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
2.1 Caracterización de las Zeolitas.....	26
2.2 Caracterización del E-Cat y los Aditivos	27
2.3 Evaluación Catalítica	30
2.3.1 Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30
2.3.2 Efecto de la proporción de aditivo	33
3. CONCLUSIONES	39
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Diagrama de preparación de los aditivos.....	20
Figura 2. Desorción de NH ₃ a Temperatura Programada de las zeolitas.....	26
Figura 3. Distribución Tamaño de Partícula.....	27
Figura 4. Microscopía Electrónica de Barrido SEM.....	29
Figura 5. Evaluación catalítica. Efecto de la relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30
Figura 6. Evaluación catalítica. Efecto de la proporción de aditivo A23.....	34

LISTA DE TABLAS

Pág

Tabla 1. Condiciones para la evaluación en ACE.....	23
Tabla 2. Características del Gasóleo y la Carga combinada.	23
Tabla 3. Características de la Nafta Liviana.....	24
Tabla 4. Áreas de las Zeolitas.....	26
Tabla 5. Propiedades Texturales.	28
Tabla 6. Porcentaje de Retención.....	29

RESUMEN

TITULO: EFECTO DE LA RELACION $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ DE LA ZEOLITA ZSM-5 USADA COMO ADITIVO EN CATALIZADORES DE FCC, SOBRE SU RENDIMIENTO HACIA PROPILENO*

AUTORES: DAYANNA KATHERINE DUARTE TRIANA, WILLIAM ANDRÉS VICUÑA GIRALDO**

PALABRAS CLAVES: Propileno, FCC, Zeolita ZSM-5, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Aditivo.

DESCRIPCIÓN:

Se estudió el desempeño de catalizadores comerciales de FCC modificados con zeolita ZSM-5 en reacciones de ruptura catalítica fluidizada, empleando cargas reales, como una función de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de dicha zeolita y la cantidad de aditivo agregado al catalizador base. Se trató de establecer la influencia de estas variaciones sobre la selectividad hacia propileno. Se encontró que la producción de propileno aumenta cuando se incorpora la zeolita ZSM-5 al catalizador de equilibrio (E-Cat), siendo mayor el incremento cuando la relación sílice/alúmina en ésta es menor. Este resultado permite suponer que la selectividad hacia propileno está relacionada con la densidad de sitios ácidos de la zeolita ZSM-5 y no con la fuerza de los mismos. Además, se observó que, independientemente de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita, adicionando zeolita ZSM-5 a un catalizador base de FCC sin aditivos, los rendimientos de olefinas livianas como propileno y butileno se incrementan. Sin embargo el rendimiento a gasolina decrece y los productos como el ALC, el etileno, el gas seco y el coque cambian en proporciones que no son significativas.

Por otro lado, se encontró que el incremento de la cantidad de ZSM-5 incorporada al catalizador provoca un aumento en los rendimientos de propileno, sin embargo, la incorporación de altos porcentajes de aditivo muestra una tendencia hacia un rendimiento constante. Esto puede atribuirse a la selectividad de forma de la zeolita ZSM-5 que ocasiona que la adición de grandes cantidades de aditivo no mejore considerablemente el rendimiento a propileno.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado. Codirector MSc. Tania Mireya Chanagá Quiroz

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ RATIO OF ZSM-5 ZEOLITE USED AS ADDITIVE IN FCC CATALYST ON PROPYLENE YIELDS*

AUTHORS: DAYANNA KATHERINE DUARTE TRIANA, WILLIAM ANDRÉS VICUÑA GIRALDO**

KEYWORDS: Propylene, FCC, Zeolite ZSM-5, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Additive.

DESCRIPTION:

The performance of FCC commercial catalyst modified with ZSM-5 zeolite in reactions of fluid catalytic cracking was studied to enhance propylene selectivity. The evaluation was done as a function of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio and the additive amount added at based catalyst, using real feedstocks. Propylene production increases with zeolite incorporation to based catalyst (E-Cat), it being higher with minor Silica/Alumina ratios. This result leads us to believe that propylene selectivity is related to density but not strength of ZSM-5 zeolite acid sites.

The light olefins yields such as propylene and butylene increased with the addition of ZSM-5 zeolite to a based FCC catalyst without additives, regardless of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of ZSM-5 zeolite. However, the gasoline yield decreases and products like LCO, ethylene, dry gas and coke change in negligible proportions.

Moreover, increasing the amount of ZSM-5 added to catalyst causes an increase in propylene yield. Nevertheless the incorporation of high proportions of additive show a tendency toward a constant efficiency. This can be attributed to shape selectivity of ZSM-5 zeolite which causes that the addition of large additive amounts does not improve significantly propylene performance.

* B.Sc Graduation Project

** Faculty of Physicochemical Engineering. Department of Chemical Engineering. Supervisor Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado. Co-supervisor MSc. Tania Mireya Chanagá Quiroz

INTRODUCCIÓN

Este trabajo forma parte del aporte de la universidad a la industria y se constituye dentro de la nueva estrategia de crecimiento del Grupo Empresarial Ecopetrol, que en el año 2007 adquirió PROPILCO. Esta empresa se dedica a la producción de resinas de polipropileno; la principal materia prima del polipropileno es el propileno. En la actualidad aproximadamente el 30% de propileno en el mundo es suministrado por operación de unidades FCC en refinería, el 64% es producido por ruptura térmica con vapor de nafta u otras materias primas, y el resto se produce por metátesis o procesos de deshidrogenación de propano [1].

En este sentido, el proceso FCC, unidad primordial de las refinerías del Grupo Empresarial Ecopetrol, se constituye como una fuente importante para incrementar propileno; las refinerías que hacen parte del Grupo Empresarial Ecopetrol son La Gerencia Refinería de Barrancabermeja GRB y la Refinería de Cartagena REFICAR.

Acorde con las proyecciones del Grupo Empresarial Ecopetrol se espera que el suministro de propileno a PROPILCO se incremente de 375 KTA que eran demandadas en el 2008 a 500 KTA para el 2015. Bajo esta circunstancia, se requiere maximizar la producción de propileno en las unidades FCC de dichas refinerías.

Incrementar el propileno obtenido en el proceso FCC es posible teniendo en cuenta tres factores importantes: las cargas, los catalizadores y las condiciones del proceso. Seleccionar las cargas de las unidades FCC para obtener un determinado producto sería lo ideal, sin embargo, esto resulta muy complicado puesto que las unidades FCC de GRB y REFICAR tienen como propósito la producción continúa de gasolina y productos medios para abastecer la

demanda interna del país, lo cual hace necesario procesar el crudo que se va extrayendo sin tener en cuenta la composición que posee.

Por otra parte, los parámetros de operación de las unidades FCC pueden ser ajustados para maximizar la producción de propileno, aumentando la temperatura de reacción, la relación catalizador/carga (C/O) y manteniendo un bajo tiempo de contacto [2,3]. No obstante, estas condiciones involucran mayor producción de coque y por lo tanto menor eficiencia del catalizador que se traduce en menor selectividad hacia productos. Bajo este esquema, la alternativa más viable para incrementar la producción de propileno es la modificación del catalizador.

El catalizador de ruptura catalítica fluidizada es un polvo fino y poroso compuesto de óxidos de silicio y aluminio, y la función catalítica predominante es la acidez; tanto los sitios ácidos del tipo Brønsted como Lewis, están asociados con el aluminio [4]. Los componentes contenidos en la mayoría de catalizadores son: zeolita, arcilla, matriz activa y aglutinante o ligante [5].

Sin embargo, la zeolita es el ingrediente clave de la catálisis en FCC. La más ampliamente utilizada es la de estructura tipo faujasita ó zeolita Y, la cual proporciona mayor actividad catalítica. La mayoría de los catalizadores de FCC comerciales contienen entre 15-40% de zeolita Y [6].

La Zeolita Y puede ser sustancialmente modificada para alterar su actividad, selectividad y calidad de productos. Se han adicionado tierras raras para controlar la actividad de la zeolita y las reacciones de transferencia de hidrógeno y así incrementar la producción de olefinas, pero se encontró que esto sucede en detrimento de los rendimientos a gasolina [3]. Se han estudiado ampliamente otras modificaciones entre las cuales se destaca la incorporación de “aditivos” al catalizador de FCC para mejorar el rendimiento hacia un determinado producto o para reducir la cantidad de contaminantes emitidos por el regenerador [2,3,7-11]. La adición de zeolita ZSM-5 a catalizadores de FCC

es uno de los métodos eficientes para el mejoramiento del rendimiento a propileno ya que ofrece a las refinerías un alto grado de flexibilidad para optimizar la producción de salida de sus unidades FCC con una penalización de gasolina menor [2,3,4,7-12].

La diferencia general entre las zeolitas Y y ZSM-5 es su selectividad de forma. Debido a sus pequeños poros, en la zeolita ZSM-5 sólo tienen lugar reacciones de ruptura monomoleculares, ya que se restringe la entrada de hidrocarburos grandes y se permite una mayor interacción entre reactivos, intermedios de la reacción y catalizador. Las reacciones de ruptura, llevadas a cabo en los sitios ácidos, se limitan a la adsorción de olefinas, seguida de isomerización o escisión y posterior desorción a la superficie catalítica [7].

Varios autores han estudiado las reacciones que ocurren cuando la zeolita ZSM-5 es usada en ruptura catalítica. Los estudios realizados incluyen reacciones de compuestos modelo (parafinas u olefinas puras), mezcla de gasolinas y alimentaciones reales de FCC [3,4,7-12].

La eficacia de la zeolita ZSM-5 depende de varias variables [2]. Un factor elemental es la edad del aditivo. Una zeolita ZSM-5 fresca es capaz de convertir parafinas mientras que las reacciones que ocurren con una zeolita ZSM-5 desactivada son ruptura e isomerización de olefinas [7]. En cuanto a las cargas, el proceso de ruptura catalítica que procesa materias primas parafínicas y tiene un menor octanaje, recibe más beneficios utilizando la zeolita ZSM-5. La zeolita ZSM-5 ha tenido poco efecto sobre la mejora del octanaje en las unidades que procesan materias primas nafténicas u operan con un alto nivel de conversión [2].

La proporción de aditivo incorporado al catalizador es otro aspecto de alto impacto en el rendimiento a propileno. Niveles comunes de zeolita ZSM-5 son 1-12% (% en peso) del inventario de catalizador base [12]. No obstante, la cantidad de cristales de la zeolita ZSM-5 adicionada al catalizador base de

FCC es cada vez mayor con valores tan altos como 25-30% (% en peso) reportados en algunas unidades comerciales [4].

La acidez es otro factor fundamental; en la zeolita ZSM-5 depende en gran medida de su relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los átomos de aluminio negativamente cargados son la fuente de los sitios ácidos de la zeolita; la fuerza de los sitios ácidos está determinada por la medida de su aislamiento de los sitios ácidos vecinos [2]. Con la desaluminización de la zeolita ZSM-5, es decir relaciones Si/Al altas, el número de centros ácidos decrece, pero la fuerza de los sitios ácidos que quedan se incrementa. Así pues, dos efectos contrarios, la concentración de sitios ácidos y su fuerza ácida, son superpuestos, lo que hace que la máxima reactividad se alcance en cierta relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [13].

Algunos autores estudiaron el impacto de la relación Si/Al de zeolitas ZSM-5 en diferentes reacciones. Zhu et al. [14] estudiaron el impacto de la relación Si/Al en la ruptura catalítica de butileno a propileno sobre zeolita ZSM-5 en un reactor de flujo pistón a alta presión, y proponen que la selectividad hacia propileno y, en general, el rendimiento a propileno y etileno incrementan con el aumento de la relación Si/Al. Lu et al. [15] encontraron que altas relaciones Si/Al (≥ 80) son benéficas para mejorar los rendimientos de olefinas livianas ($\text{C}_2=$, $\text{C}_3=$, $\text{C}_4=$) sobre catalizadores de zeolita HZSM-5 dopados con Fe y Cr.

En contraste con estas conclusiones, Han et al. [16] observaron que al disminuir la relación Si/Al de 75 a 20, el rendimiento a olefinas $\text{C}_3=$ y $\text{C}_2=$ se incrementaba de 29.3% a 37.5%. Buchanan [10], por su parte, comparó aditivos con relaciones Sílice/Alúmina de 55 y 405, utilizando una carga de hexeno y octeno puros, y encontró que la relación Propileno/Butileno en los productos finales de FCC para el aditivo de zeolita ZSM-5 de 450 era significativamente más baja que para el aditivo de 55.

Por su parte M.A. Ali et al. [17] sintetizaron zeolitas ZSM-5 con relaciones Silicio/Aluminio entre 10 y 100 en reacciones para la síntesis de Metil Ter-Butil Eter (MTBE) concluyendo que la actividad incrementa con el aumento del contenido de aluminio en la zeolita.

Miller and Hsieh reportan resultados de una unidad piloto de FCC comparando el uso de aditivos de zeolita ZSM-5 de relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 40:1 y 525:1; Kuehler utiliza aditivos con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 40:1, 550:1, 850:1. En ambos casos, a relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ bajas, las olefinas livianas muestran aumentos y la gasolina disminuye [9].

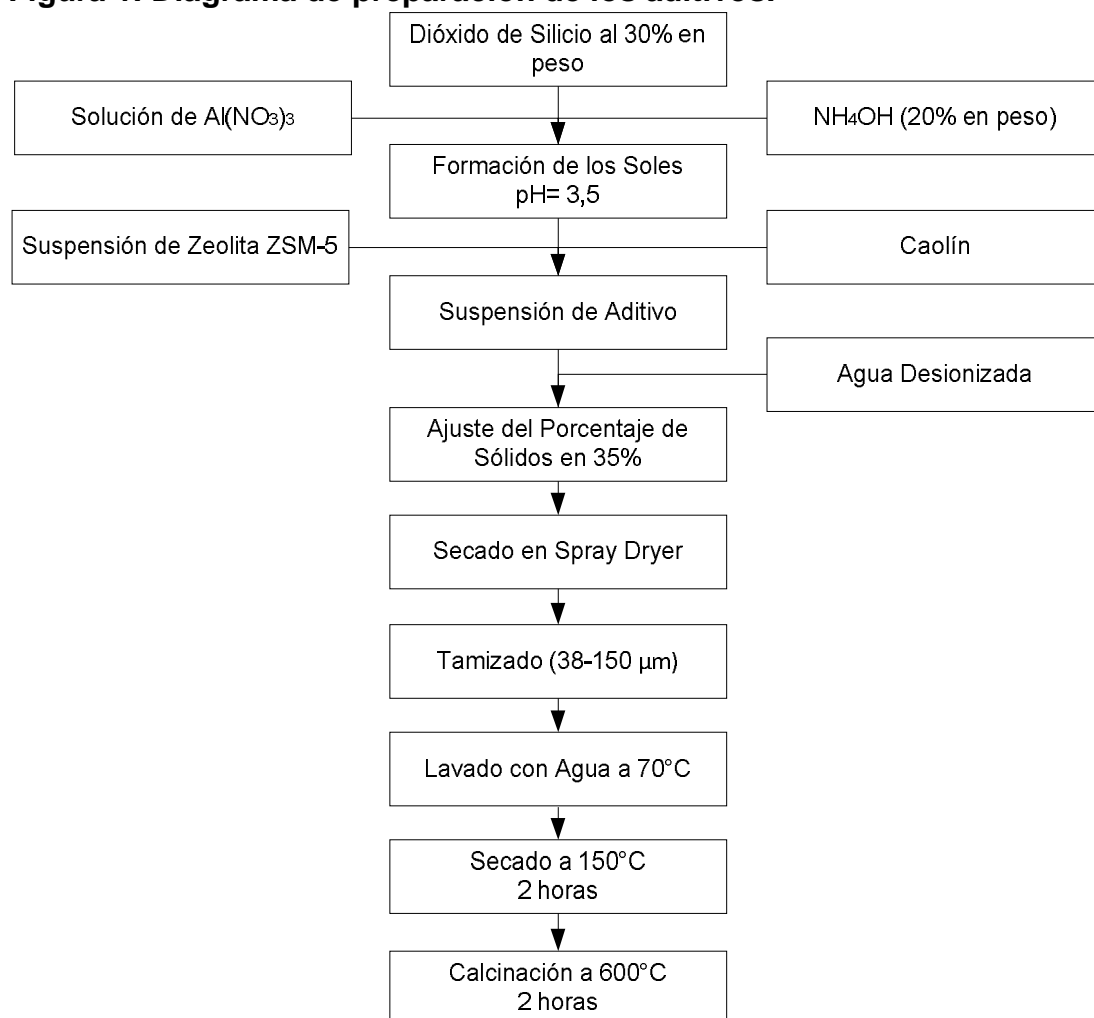
Teniendo en cuenta que se requiere maximizar la producción de propileno en las unidades FCC de las refinerías del Grupo Empresarial Ecopetrol y basados en los aspectos mencionados acerca de la zeolita ZSM-5, en este trabajo se propone estudiar el desempeño de catalizadores comerciales de FCC modificados con aditivo de zeolita ZSM-5 en reacciones de ruptura catalítica fluidizada, empleando cargas reales de la GRB, como una función de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de dicha zeolita y la cantidad de aditivo agregado al catalizador base, para establecer que efectos causan estas variaciones sobre la distribución de productos de la reacción, específicamente la selectividad hacia propileno.

1. METODOLOGÍA

1.1 Preparación de Aditivos

Se prepararon tres aditivos, cada uno con una zeolita ZSM-5 de diferente relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (23, 50 y 80). Fueron sintetizados por el método sol-gel, donde la matriz del catalizador consiste de un componente natural inerte (caolín) y un componente sintético, en este caso sílice-alúmina amorfa que hace la función de ligante. La formulación de los aditivos fue: 40% de zeolita ZSM-5, 40% de caolín y 20% de sílice-alúmina.

Figura 1. Diagrama de preparación de los aditivos.



Fuente: Los Autores.

La sílice-alúmina amorfa involucra la preparación de un sol de sílice (dióxido de silicio) seguido de la adición de una sal de aluminio (nitrato de aluminio). Dicha solución se mantuvo a un pH de 3,5 para evitar su gelificación. Posteriormente se incorporó el caolín y la zeolita ZSM-5 se dispersó en la matriz. Para la formación de las partículas de catalizador la mezcla preparada se secó en un “Spray Dryer” (secado por atomización) [18]. Finalmente, los aditivos fueron tamizados, lavados, secados y calcinados. Los aditivos preparados se identificaron con una A, de aditivo, seguido de un número que representa la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita ZSM-5, así: A23, A50 y A80.

1.2 Caracterización de las Muestras

1.2.1 Áreas Específicas

Las áreas específicas de los aditivos se determinaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno usando un equipo Gemini 2375, siguiendo las normas ASTM D4365-95 y ASTM D3663-03. Las áreas mesoporosas y microporosas se determinaron a partir de las ecuaciones de Harkins y Jura [19]. Esta medición se realizó antes de desactivación (AD) y después de desactivación (DD).

1.2.2 Distribución tamaño de partícula

Se empleó un analizador de tamaño de partícula MASTERSIZER de Malvern Instruments, equipado con un rayo láser de baja intensidad. Siguiendo el Procedimiento Técnico de Ensayo PTE 119-015 [20].

1.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis de morfología y composición elemental se realizó con un microscopio electrónico Leo 1450VP, equipado con espectroscopía de rayos X por energía dispersa (EDX) OXFORD INCA, operado en el modo alto vacío.

1.2.4 Desorción a Temperatura Programada (TPD)

Técnica usada para caracterizar la acidez de superficies. Determina calidad y fuerza de los sitios ácidos de la muestra. Para la desorción de amoníaco a temperatura programada se utilizó un Micromeritics TPD/TPR 2900 Instrument con detector de conductividad térmica (TCD).

1.3 Desactivación Hidrotérmica

Con el fin de simular las condiciones del regenerador de la unidad FCC y de este modo reproducir las propiedades de un catalizador de equilibrio, los aditivos preparados fueron desactivados a una temperatura de 760°C, por 4 horas, con 100% vapor. La unidad de Desactivación Hidrotérmica empleada está constituida por un panel de control, dos hornos, un sistema de reacción, sistema de inyección de H₂O y otros equipos auxiliares. Posterior a este proceso, los aditivos fueron nuevamente caracterizados mediante análisis de áreas superficiales.

1.4 Preparación de los catalizadores

Inicialmente 4 catalizadores fueron usados para el estudio. El catalizador base fue un catalizador comercial de equilibrio (E-Cat) de una unidad FCC de la Refinería de Barrancabermeja, previamente caracterizado. El E-Cat fue calcinado a 600°C durante 2 horas antes de ser usado. Los otros 3 catalizadores fueron mezclas de 85% (en peso) de E-Cat y 15% (en peso) de cada uno de los aditivos preparados, A23, A50 y A80. En esta primera etapa el objetivo de la evaluación catalítica fue observar el efecto de la relación SiO₂/Al₂O₃ sobre el rendimiento a propileno.

De acuerdo con los resultados de la evaluación inicial se determinó que uno de los tres aditivos favorece la selectividad hacia propileno en mayor medida. Así pues, se prepararon 7 catalizadores más cuyo objetivo fue evaluar el efecto de la proporción E-Cat -Aditivo. Los catalizadores fueron mezclas de E-Cat y el

aditivo que resultó ser más selectivo hacia propileno en diferentes proporciones. Los catalizadores preparados se identificaron con una E, de E-Cat, seguido de un número que representa el porcentaje de aditivo, y posteriormente el nombre del aditivo adicionado, así: E15A23, donde el 15% del catalizador es aditivo A23 y el 85% restante corresponde a E-Cat.

1.5 Evaluación Catalítica

La evaluación catalítica se realizó en una Unidad Avanzada de Evaluación de Ruptura (Advanced cracking evaluation, ACE), modelo ACE R+ diseñada por Xytel y tecnologías Kayser. Desarrolla pruebas de selectividad en pequeña escala con un reactor de lecho fijo fluidizado [5] empleando un software IFIX de la compañía Interllution. Las condiciones de operación del ACE empleadas son típicas de las refinerías colombianas y se describen en la Tabla 1. Para cada catalizador se utilizaron tres cargas reales de una unidad FCC: nafta liviana, gasóleo y una carga combinada (gasóleo y DMO); las características de las cargas se describen en las Tablas 2 y 3.

Tabla 1. Condiciones para la evaluación en ACE.

Cargas	Nafta Liviana	Gasóleo	Gasóleo+DMO
Temperatura del Riser (°C)	570	540	540
Relación C/O ^(*)	6	6	6

^(*) C/O: Catalizador / Carga

Fuente: Los Autores.

Tabla 2. Características del Gasóleo y la Carga combinada.

Propiedad	Gasóleo	Gasóleo+DMO
Densidad 15°C (g/ml)	0,9256	0,9349
Azufre (ppm)	8740	10500
Nitrógeno (ppm)	500	620
Carbón Conradson (% peso)	0,9	1,68

Saturados (% peso)	64,5	57,33
Aromáticos (% peso)	30,5	36,5
Resinas (% peso)	5	6,17
Destilación Simulada (°C)		
Punto de Ebullición Inicial	348	411
5%	562	580
20%	691	716
50%	803	850
90%	982	-
Punto de Ebullición Final	1223	1049

Fuente: Los Autores.

Tabla 3. Características de la Nafta Liviana.

Carga	Nafta Liviana
Propiedades	Valores
Densidad 15°C (g/ml)	0,7403
Azufre (ppm)	1040
RON	81,1
MON	87,45
Análisis PIANO (% peso)	
Parafinas	5,38
Isoparafinas	25,514
Aromáticos	25,025
Naftenos	10,175
Olefinas	32,807
No-Identificados	0,945
C12+	0,154
Total	100

Fuente: Los Autores.

Los productos gaseosos fueron analizados usando un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A. El coque fue determinado por un analizador

infrarrojo de gases Servomex 1440. El rendimiento (% en peso) de los productos líquidos se determinó por destilación simulada en un cromatógrafo Agilent Technologies 6890 de acuerdo con la norma ASTM D-7213. La composición de la gasolina fue establecida usando un equipo Agilent Technologies 6890 de acuerdo con la norma ASTM 7729 configurado para reportar la distribución de parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos (PIANO).

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 Caracterización de las Zeolitas

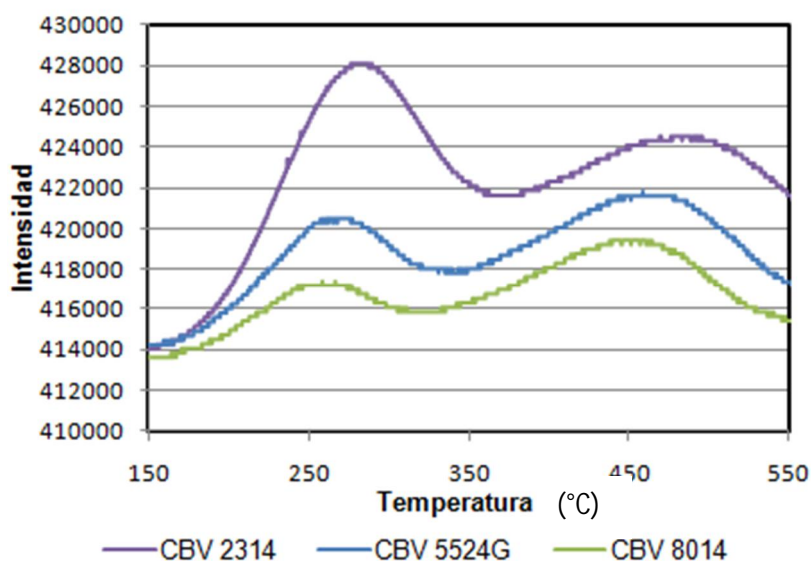
Los nombres comerciales de las zeolitas ZSM-5 empleadas son: CBV 2314, CBV 5524G y CBV 8014, con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 23, 50 y 80, respectivamente. El análisis de áreas específicas de la Tabla 4 muestra que las áreas total y de mesoporo aumentan con el incremento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Contrario a esto, el área de microporo es mayor cuando la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ decrece.

Tabla 4. Áreas de las Zeolitas

ZSM-5	Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Área Microporo	Área Mesoporo	Área Total
CBV 2314	23	319	129	448
CBV 5524G	50	274	183	457
CBV 8014	80	261	213	474

Fuente: Los autores.

Figura 2. Desorción de NH_3 a Temperatura Programada (TPD) de las zeolitas.

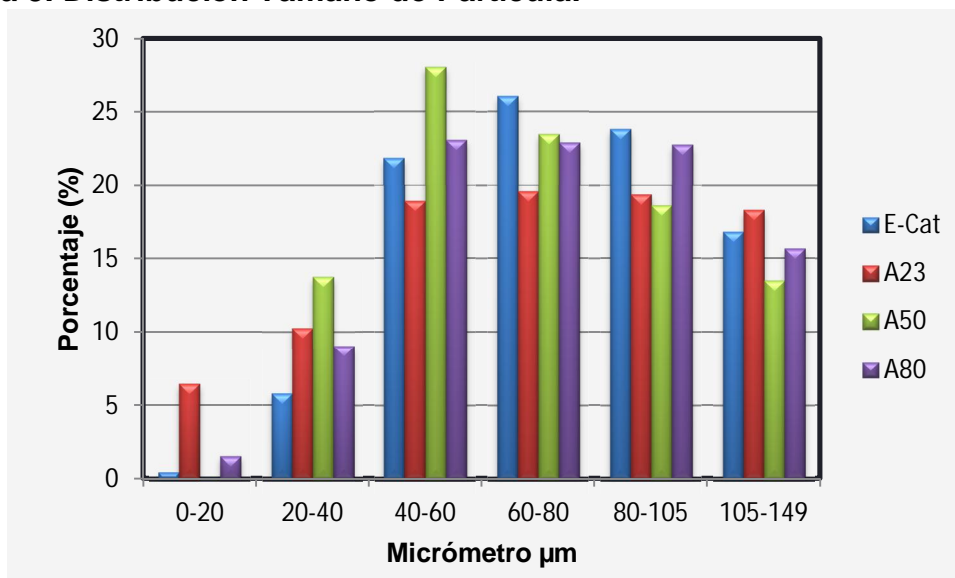


Fuente: Los autores.

La Figura 2 muestra una distribución de acidez típica de la zeolita ZSM-5 obtenida por desorción de amoníaco de las tres muestras. Se observan dos picos de desorción bien definidos: un pico de baja temperatura entre 200-300°C y un pico de alta temperatura de 370-550°C, que corresponden a sitios ácidos débiles y fuertes respectivamente [11]. La zeolita ZSM-5 que exhibe mayor acidez es la CBV 2314 de menor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, aunque posee más cantidad de sitios ácidos débiles que fuertes. Mientras que las zeolitas con relaciones mayores presentan más sitios fuertes que débiles. Esto se explica por el mecanismo denominado “*Next-Near Neighbors*”, que expone que entre menor cantidad de aluminios (debido a una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ alta) en la red cristalina de la zeolita, más alejados se encuentran los aluminios unos de otros, la fuerza ácida de los sitios va a ser mayor, aunque la acidez total se ve disminuida [21]. Este comportamiento se puede corroborar con los resultados obtenidos por Lu et al. [15].

2.2 Caracterización del E-Cat y los Aditivos

Figura 3. Distribución Tamaño de Partícula.



Fuente. Los autores.

En la Figura 3 se muestra la distribución tamaño de partícula de un catalizador de equilibrio estándar y la de los tres aditivos preparados. La tendencia de la

distribución es similar en todos los casos. Los aditivos poseen mayor cantidad de partículas finas (0-40 μm) en comparación con el catalizador estándar, y discrepancias menores en partículas de mayor tamaño. Estas diferencias están asociadas a la pérdida de finos que sufre el catalizador de equilibrio durante el proceso FCC.

En la Tabla 5 se presentan las áreas microporosas, mesoporosas y totales del catalizador de equilibrio y de los aditivos antes y después del proceso de desactivación hidrotérmica.

Tabla 5. Propiedades Texturales.

Aditivo	Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Á. Microporosa (m^2/g)		Á. Mesoporosa (m^2/g)		Á. Total (m^2/g)	
		AD	DD	AD	DD	AD	DD
A23	23	117	98	85	81	202	179
A50	50	100	88	125	104	224	192
A80	80	94	104	132	87	227	191
Catalizador de equilibrio		90		37		127	

AD: antes de desactivación; DD: después de desactivación

Fuente. Los autores.

Se observa que, antes del proceso de desactivación hidrotérmica, con el incremento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, aumentan las áreas total y de mesoporo y disminuye el área de microporo, tal como ocurrió con las zeolitas ZSM-5 puras. Después de la desactivación, las áreas tanto microporosas como mesoporosas disminuyen debido a la desaluminización de la zeolita causada por las altas temperaturas y el vapor de agua.

La Tabla 6 muestra el porcentaje de retención de los aditivos preparados, siendo destacable que en su mayoría superan el 80% de retención, indicando alta estabilidad térmica e hidrotérmica. El bajo contenido de Al en la zeolita ZSM-5 reduce la posibilidad de que la estructura colapse durante el tratamiento con vapor. Es por esta razón que la estabilidad de la red cristalina mejora con el incremento de la relación Si/Al [13].

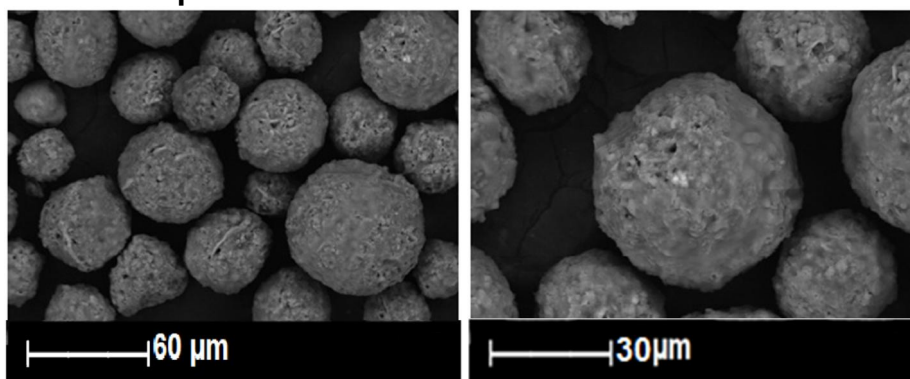
Tabla 6. Porcentaje de Retención

Aditivo	Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	PORCENTAJE DE RETENCIÓN		
		Área microporosa (%)	Área mesoporosa (%)	Área total (%)
A23	23	84	96	89
A50	50	89	83	86
A80	80	111	66	84

Fuente. Los autores.

En la Figura 4 se observan las micrografías de partículas de aditivo obtenidas por secado en “*Spray Dryer*”. Exhiben formas esferoidales indicador del éxito en el método de secado.

Figura 4. Microscopía Electrónica de Barrido SEM.



Izquierda: aspecto general; Derecha: detalle partícula

Fuente: Los autores.

2.3 Evaluación Catalítica

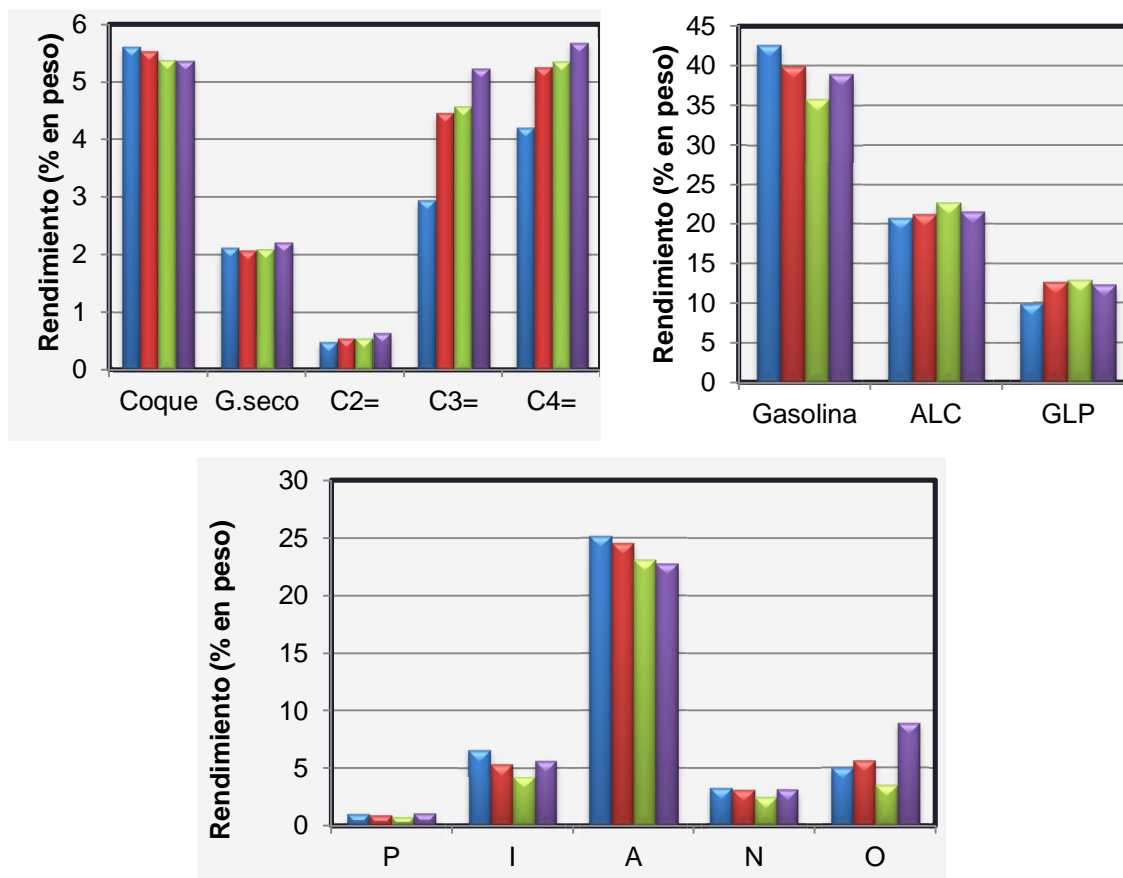
2.3.1 Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

El objetivo de la primera evaluación catalítica fue observar el efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita ZSM-5 sobre el rendimiento a propileno. La Figura 5 muestra los rendimientos de propileno, gasolina y otros compuestos, obtenidos con el E-Cat y 3 catalizadores modificados con 15% de aditivo, evaluados con diferentes cargas.

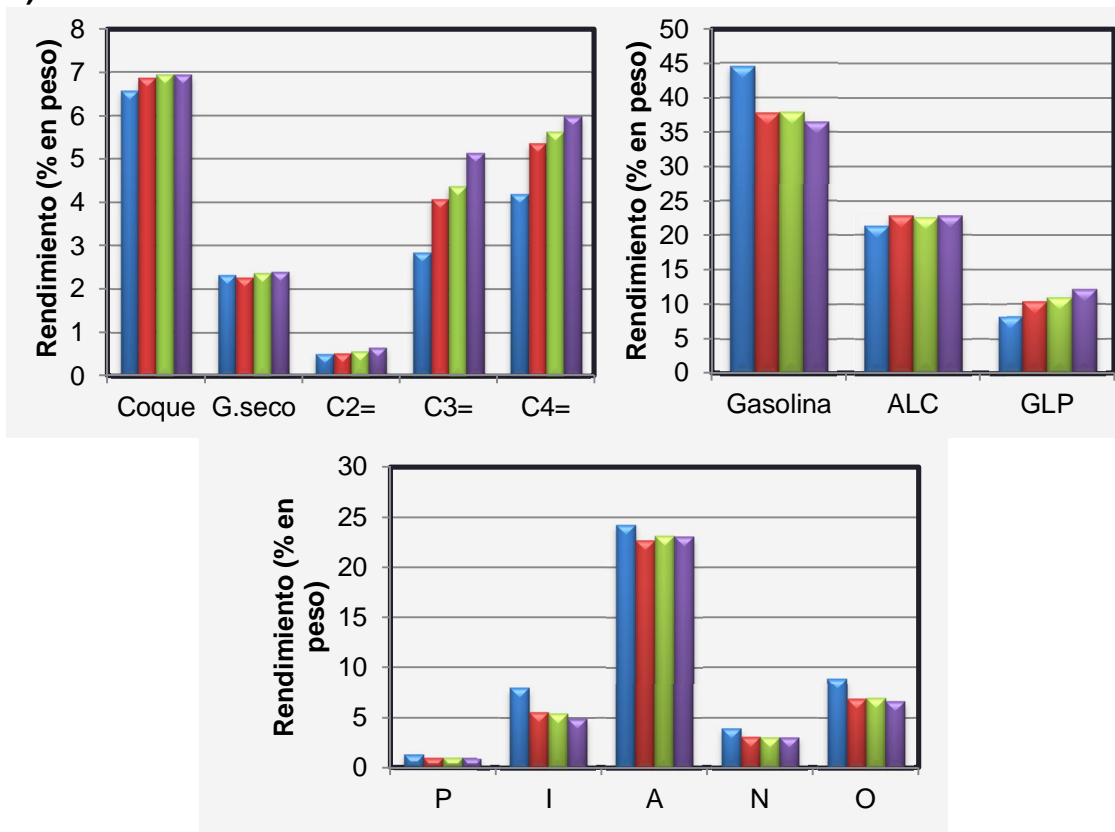
Figura 5. Evaluación catalítica. Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

■ E-Cat ■ E15A80 ■ E15A50 ■ E15A23 ■ Nafta

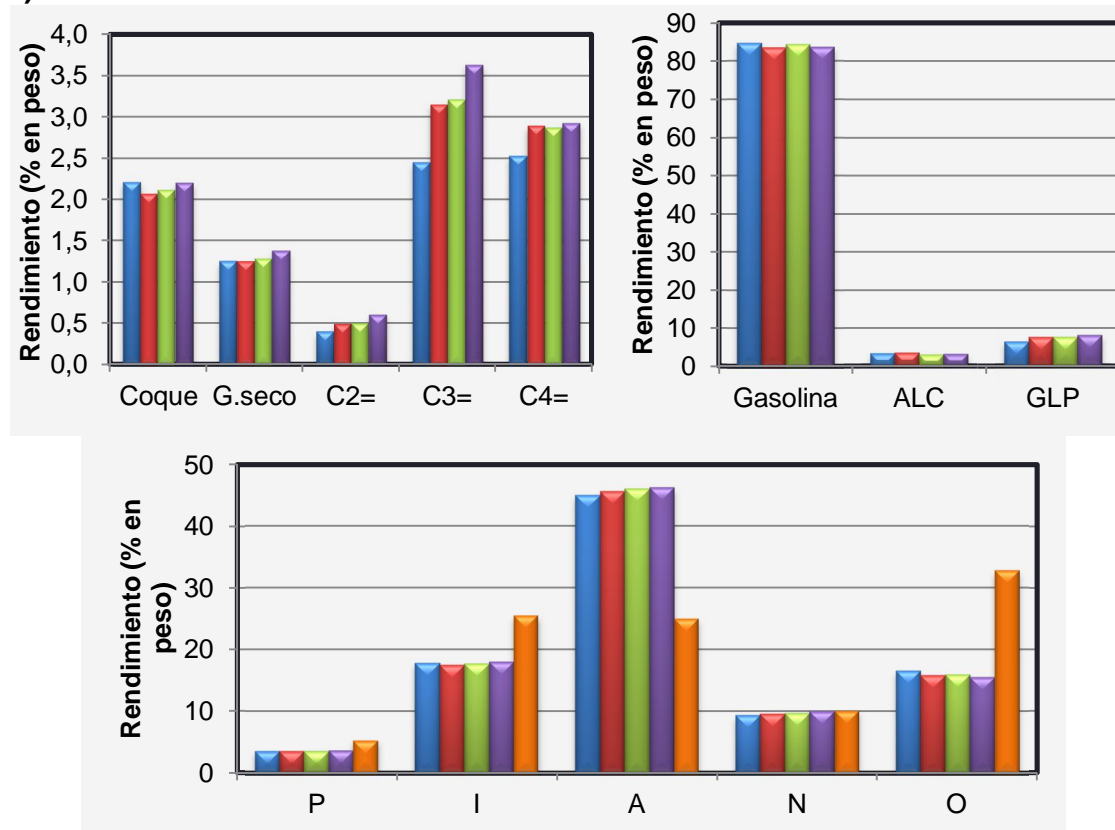
a) Gasóleo



b) Gasóleo + DMO



c) Nafta Liviana



Fuente: Los autores.

En la Figura 5 se observa que independientemente de la carga, el propileno aumenta cuando se incorpora un aditivo al E-Cat, siendo mayor el incremento con el aditivo de menor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, el A23. De lo anterior se puede inferir que, a las condiciones de estudio, la selectividad hacia propileno está más estrechamente relacionada con la densidad de sitios ácidos y no con la fuerza de los mismos. Jung et al. [22] encontraron que la proporción de sitios ácidos fuertes influye en la conversión pero no en la selectividad.

Las olefinas $\text{C}_4=$ también exhiben un aumento en catalizadores con aditivo, especialmente con el aditivo A23. El etileno muestra leves aumentos cuando disminuye la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del aditivo. Por otra parte, el coque y el gas seco no presentan diferencias significativas de un aditivo a otro. En todos los casos, la inclusión de un aditivo hace que los rendimientos de la gasolina disminuyan y de GLP aumenten, pese a esto, los tres aditivos muestran rendimientos que no distan mucho unos de otros. En cuanto al ALC, los cambios al adicionar aditivo de zeolita ZSM-5 no son significativos y no difieren dependiendo el aditivo.

Diversos autores [9,10,16,17,23] reportaron comportamientos similares, donde adicionando zeolita ZSM-5 a un catalizador base de FCC sin aditivos, los rendimientos de olefinas livianas como propileno y butileno se incrementan. Sin embargo, los rendimientos de gasolina y ALC decrecen y los productos de ruptura térmica como el etileno, el gas seco y el coque cambian en menos de 1%. Los resultados obtenidos en este trabajo, corroboran lo observado por Han et al. [16] y diversos investigadores [9,10,17,23]. No obstante, difieren de lo reportado por Zhu et al. [14] y Lu et al. [15] debido, posiblemente, a diferencias en el desarrollo experimental; Zhu et al. usaron una molécula modelo de butileno y emplearon altas presiones y Lu et al. doparon los catalizadores con metales.

La Figura 5 también presenta la composición de la fracción de la gasolina (parafinas, iso-parafinas, aromáticos, naftenos y olefinas PIANO) para las tres

cargas. En la Figura 5 c) en el PIANO de la nafta liviana, las barras naranjas representan la composición de la carga; se observa que después de la ruptura catalítica los naftenos permanecen constantes, hubo un declive en las parafinas, iso-parafinas y olefinas compensado con el incremento de aromáticos en el rango de la gasolina, pero estos cambios no se ven influenciados con la adición de zeolita ZSM-5. Conghua et al. [24] encontraron que la ruptura de nafta produce declive en el rendimiento a olefinas en el rango de la gasolina y un enriquecimiento de aromáticos en el producto líquido.

Empleando las cargas de gasóleo y gasóleo+DMO, los PIANOs muestran que las parafinas y los naftenos no presentan cambios significativos al adicionar un aditivo de zeolita ZSM-5 al E-Cat mientras que las iso-parafinas y los aromáticos disminuyen; por su parte las olefinas en el rango de la gasolina aumentan cuando la carga es un gasóleo y disminuyen al emplear la carga combinada. Esto se debe a que los pequeños poros de la zeolita ZSM-5 limitan la accesibilidad de moléculas grandes presentes en la carga combinada.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se determinó que el aditivo con menor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, en este caso el A23, incrementa en mayor medida el rendimiento a propileno.

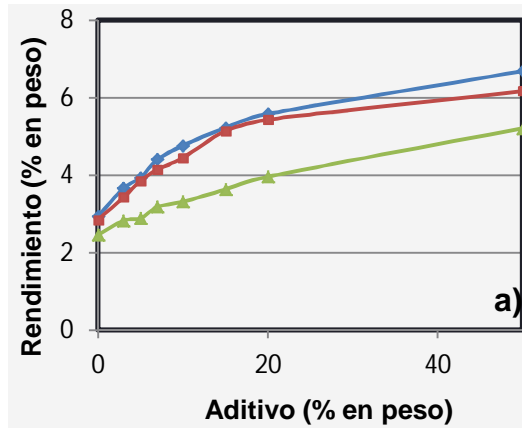
2.3.2 Efecto de la proporción de aditivo

En la segunda etapa de la evaluación catalítica se deseaba observar el efecto de la proporción E-Cat -Aditivo sobre el rendimiento a propileno. En la Figura 6 se muestran los rendimientos de propileno y otros compuestos, del E-Cat y 7 catalizadores en los que se modificó el porcentaje en peso de aditivo A23 agregado, evaluados con diferentes cargas.

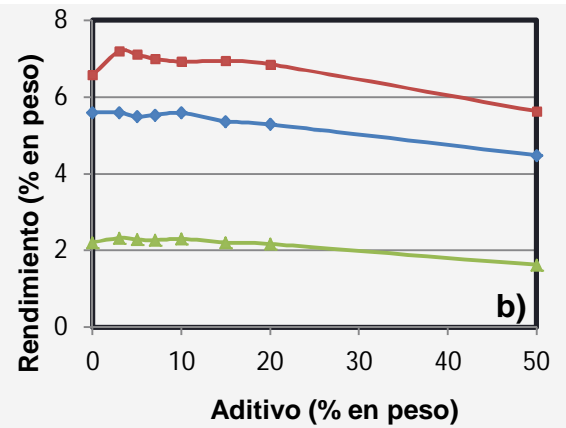
Figura 6. Evaluación catalítica. Efecto de la proporción de aditivo A23.

—●— Gasóleo —■— Gasóleo+DMO —▲— Nafta Liviana

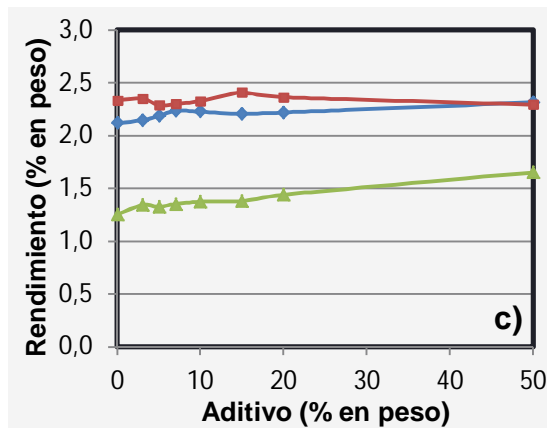
a) Propileno.



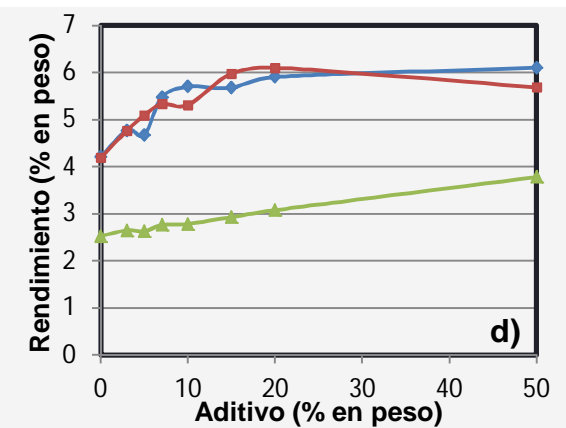
b) Coque.



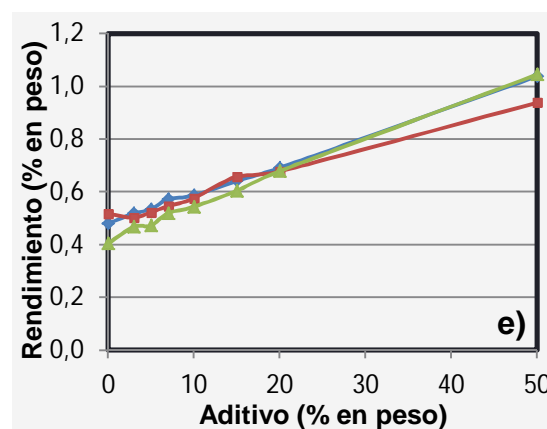
c) Gas Seco.



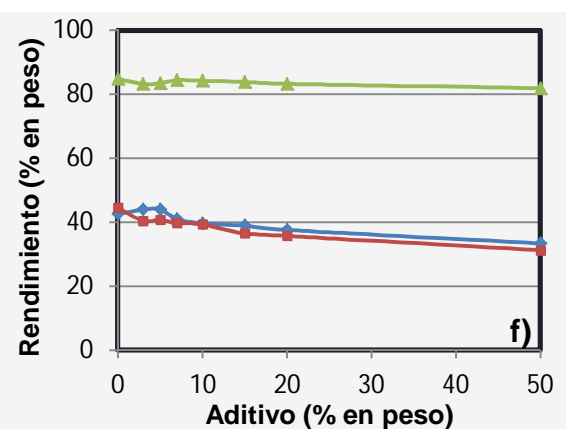
d) Olefinas C4 (gaseosas).



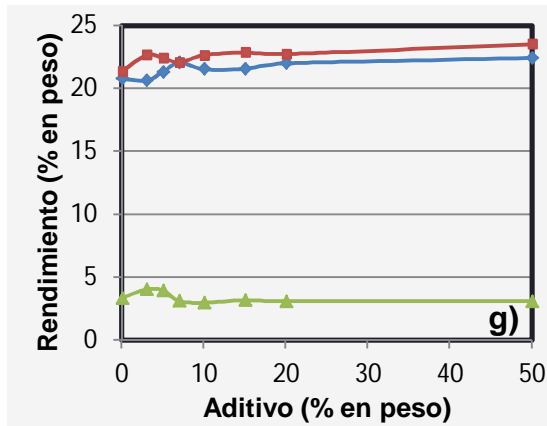
e) Etileno.



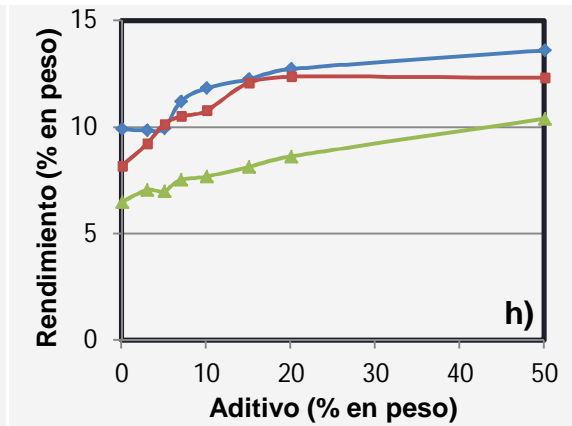
f) Gasolina.



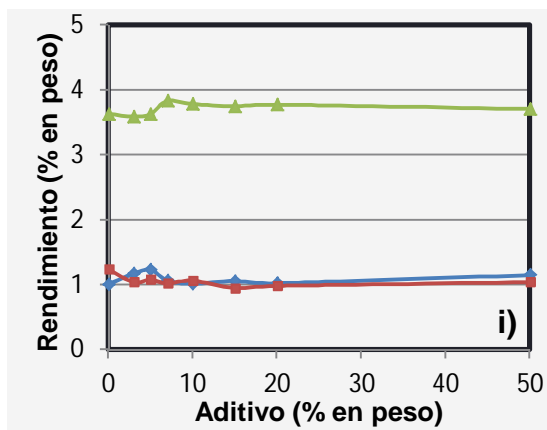
g) ALC.



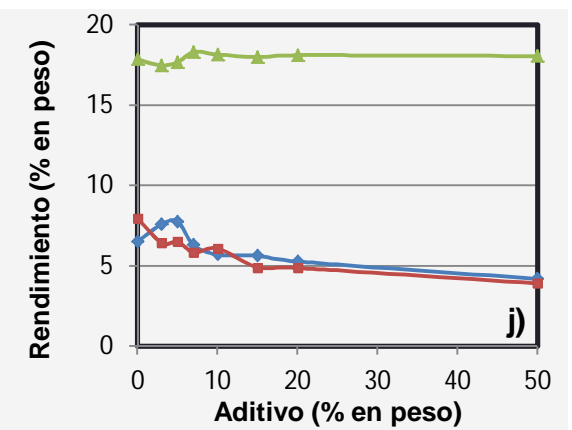
h) GLP.



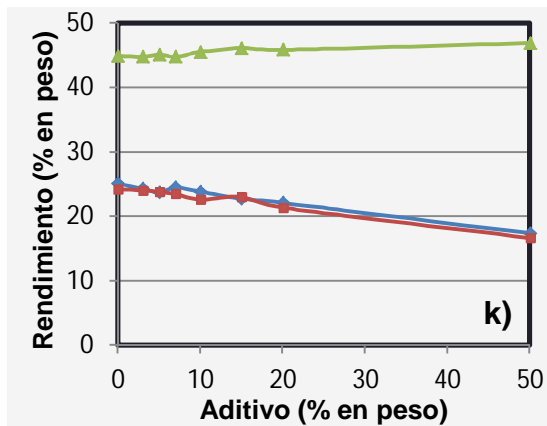
i) Parafinas.



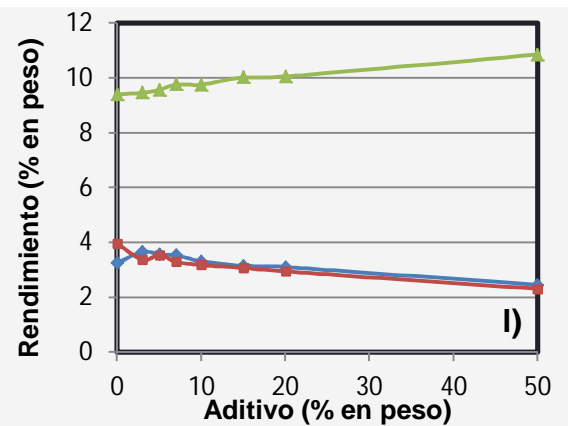
j) Isoparafinas.



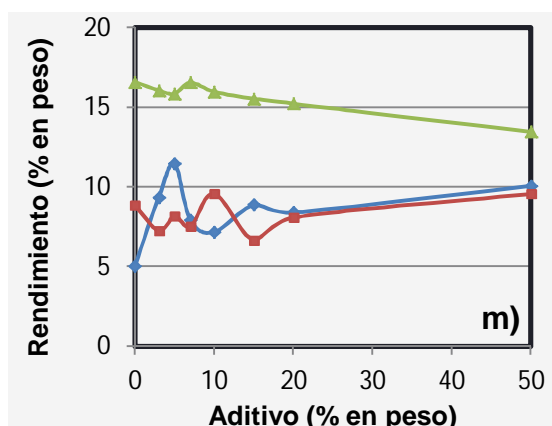
k) Aromáticos.



l) Naftenos.



m) Olefinas



Fuente: Los Autores.

En la Figura 6 se observa que a medida que aumenta el porcentaje de aditivo A23 en el E-Cat el rendimiento a propileno aumenta, sin embargo, estos aumentos son más pronunciados a porcentajes bajos; con la adición de altos porcentajes de aditivos los incrementos son menos marcados. Esto puede atribuirse a la selectividad de forma. En este caso los pequeños poros de ZSM-5 no permiten el craqueo de moléculas grandes, que en cambio si son craqueadas en los poros de la Zeolita Y presente en el E-Cat. Así pues, mayores cantidades de ZSM-5 implican menos Zeolita Y y por lo tanto habrán más moléculas grandes que la zeolita ZSM-5 no craquea. Dicho comportamiento es independiente de la carga. El rendimiento es mayor con la carga de gasóleo, debido principalmente a que esta carga posee mayor cantidad de hidrocarburos saturados, los cuales son craqueados para producir propileno. El rendimiento a etileno exhibe un comportamiento lineal, semejante en las tres cargas, que es directamente proporcional al aumento de la cantidad de aditivo; Aitani et al. [25] reportó resultados similares.

El ALC y el gas seco tienen una tendencia constante independiente de la cantidad de aditivo que se agregue al E-Cat, la baja influencia de la zeolita ZSM-5 en estos productos fue reportado por Aitani et al. [25].

El rendimiento a coque disminuye a medida que la cantidad de aditivo aumenta, esto se debe a que la zeolita ZSM-5 tiene una baja tendencia a formar coque comparada con la zeolita Y, dado que sus poros son más estrechos y limitan la formación de grandes cantidades de coque [26]. En la nafta liviana no se vieron rendimientos de coque significativos mostrando poca tendencia a su formación.

En el caso de la nafta, el GLP y las olefinas C4 aumentan con la adición de grandes cantidades de aditivo A23 al E-Cat, esto se debe a la ruptura de olefinas en el rango de gasolinas. En el gasóleo y la carga combinada el comportamiento es similar hasta un porcentaje de 20% de aditivo adicionado, para porcentajes mayores los rendimientos son constantes; ocurre ruptura de hidrocarburos saturados, que se evidencia en la disminución del rendimiento a gasolina y que posiblemente se deba a que la zeolita ZSM-5 por su selectividad de forma permite que las olefinas y parafinas de cadena lineal C6-C12 entren y sean preferiblemente craqueadas a propileno y buteno [3].

Los resultados obtenidos con las cargas de gasóleo y gasóleo+DMO son análogos a los reportados por Hui et al. [23] quienes encontraron que la ruptura de crudos forma productos primarios de ruptura como la gasolina, que continúa craqueándose para producir olefinas livianas como el propileno y el butileno, que son llamados productos secundarios de ruptura. El catalizador base con zeolita ZSM-5 mejora la selectividad de la reacción para formar productos secundarios; como el rendimiento a olefinas livianas se incrementa, el rendimiento de los productos primarios de ruptura como la gasolina disminuye.

Las parafinas, iso-parafinas, aromáticos y olefinas de la nafta liviana no se ven influenciados con la adición de zeolita ZSM-5 ni siquiera en proporciones muy elevadas; los naftenos presentan aumentos significativos en el rendimiento a medida que aumenta el porcentaje de aditivo, debido principalmente a la ciclización de saturados, se observa que para porcentajes menores a 20%, los naftenos de la gasolina después del proceso de ruptura catalítica son menores

que la cantidad de naftenos presentes en la carga, mientras que a porcentajes mayores éstos superan a los contenidos en la carga.

Finalmente, hay que destacar que con la adición de aditivo de zeolita ZSM-5 al E-Cat se mejora la selectividad de la reacción para formar productos secundarios de ruptura como el propileno y olefinas livianas. Sin embargo, con la adición de altos porcentajes de aditivo al E-Cat, los rendimientos de propileno y otros productos no se ven mejorados considerablemente.

3. CONCLUSIONES

En reacciones de FCC en condiciones de operación de las refinerías colombianas, el rendimiento a propileno aumentó cuando se incorporó la zeolita ZSM-5 como aditivo al catalizador de equilibrio (E-Cat), siendo mayor el aumento cuando la relación sílice/alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) fue la menor trabajada. En este caso una relación de 23.

Se pudo establecer que a las condiciones de este estudio, la selectividad hacia propileno depende más de la densidad de los sitios ácidos de la zeolita ZSM-5 que de la fuerza ácida de los mismos.

Se observó que la influencia del aumento de la cantidad de aditivo es positiva solamente a bajos porcentajes de aditivo. Se puede presumir que esto es debido a la selectividad de forma de la zeolita ZSM-5.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. O'CONNOR Paul. Catalytic cracking: the future of an evolving process. En: Studies in Surface Science and Catalysis. Septiembre, 2007, Vol. 166, p. 227–251
2. SADEGHBEIGI Reza. Fluid Catalytic Cracking Handbook. Design, Operation and troubleshooting of FCC Facilities. 2 ed. Houston. USA: Gulf Publishing Company, 2000. 84-96 p.
3. GOLDEN Scott, PULLE Rich, DEAN Christopher. Catalyst Change, Downstream improvements increase FCC propylene yields. En: Oil & Gas Journal. Octubre, 2004, Vol. 102, Issue 37.
4. SIDDIQUI M.A.B., AITANI A.M., SAEED M.R., AL-YASSIR N., AL-KHATTAF S.. Enhancing propylene production from catalytic cracking of Arabian Light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives. En: Fuel. Septiembre, 2011, Vol. 90, p. 459–466.
5. Guía para el Ruptura Catalítico Fluidizado. 1 ed. W.R. Grace & Co.-Conn, 1996. 115-119 p.
6. SCHERZER Julius. Designing FCC catalysts with high-silica Y zeolites. En: Applied catalysis, Agosto, 1991, Vol. 75. p. 1-32
7. HOLLANDER den M.A., WISSINK M., MAKKEE M., MOULIJN J.A. Gasoline conversion: reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalysts. En: Applied Catalysis A: General. Enero, 2002, Vol. 223, p. 85-102
8. DEGNAN T.F., CHITNIS G.K., SCHIPPER P.H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. En: Microporous and Mesoporous Materials. Agosto, 1999, Vol. 35-36, p. 245-252

9. BUCHANAN J.S., OLSON D.H., SCHRAMM S.E. Gasoline selective ZSM-5 FCC additives: effects of crystal size, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, steaming, and other treatments on ZSM-5 diffusivity and selectivity in cracking of hexene/octene feed en el manual de FCC. En: Applied Catalysis A: General. Junio, 2001, Vol. 220, p. 223-234
10. BUCHANAN J.S. The chemistry of olefins production by ZSM-5 addition to catalytic cracking units. En: Catalysis Today. Enero, 2000, Vol. 55, p. 207–212.
11. SANTA ARANGO Alejandra María, ESCOBAR GARCÉS Carlos Mario, AGUDELO VALDERRAMA José Luís, GUZMÁN MONSALVE Alexander, PALACIO SANTOS Luz Amparo, ECHAVARRÍA ISAZA Adriana. Oligomerization of propene over ZSM-5 modified with Cr and W. En: Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. Enero, 2010, Vol. 54. p 57-65
12. ADEWUYI Y.G. Compositional changes in FCC gasoline products resulting from high-level additions of ZSM-5 zeolite to RE-USY catalyst. En: Applied Catalysis A: General. Febrero, 1997, Vol. 163, p. 15-29
13. RAHIMI N., KARIMZADEH R. Catalytic cracking of hydrocarbons over Modified ZSM-5 Zeolites to produce light olefins: a review. En: Applied Catalysis A, General. Marzo, 2011, doi:10.1016/j.apcata.2011.03.009
14. ZHU X., LIU S., SONG Y., L. XU. Catalytic cracking of C4 alkenes to propene and ethene: Influences of zeolites pore structures and Si/Al₂ ratios. En: Applied Catalysis A: General. Julio, 2005, Vol. 288. p 134–142.
15. LU J, ZHAO Z, XU C, DUAN A, WANG X, ZHANG P. Catalytic cracking of isobutane over HZSM-5, FeHZSM-5 and CrHZSM-5 catalysts with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios. En: Journal of Porous Materials. Mayo, 2007, Vol. 15. p 213-220.

- 16.**HAN S.Y., LEE C.W., KIM J.R., HAN N.S., CHOI W.C., SHIN C.H., PARK Y.K..
Selective formation of light olefins by the cracking of heavy naphtha over acid catalysts. En: Studies in Surface Science and Catalysis. Junio, 2004, Vol.153. p.157-160
- 17.**ALI M.A., BRISDON B., THOMAS W.J. Synthesis, characterization and catalytic activity of ZSM-5 zeolites having variable silicon-to-aluminum ratios. En: Applied Catalysis A: General. Octubre, 2003, Vol. 252, p. 149–162.
- 18.**DUARTE DUARTE Diana Paola, GÓMEZ VARGAS Ludwing Enrique. Trabajo de grado de Ingeniero Químico. Preparación de Catalizadores de FCC a Nivel de Laboratorio y Comparación con Catalizadores FCC Comerciales. Trabajo de Grado de Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander. Facultad De Ingenierías Físico-Químicas. Escuela De Ingeniería Química, 2007.
- 19.**HARKINS W. D. y JURA G. An adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the area occupied by nitrogen molecules on the surfaces of solids. En: Journal of Chemical Physics. Septiembre, 1943, Vol. 11, núm. 9, p. 431.
- 20.**Manual de procedimientos de operación de laboratorios ICP
- 21.**MAGEE John S., MITCHELL Maurice M. Studies in Surface Science and Catalysis. Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. Catalysis. Vol. 76. Elsevier Science Publisher B.V. 1993. 153 p.
- 22.**JUNG Je Sik, KIM Tae Jin, SEO Gon. Catalytic Cracking of n-Octane over Zeolites with Different Pore Structures and Acidities. En: Korean J. Chem. Eng. Marzo, 2004, Vol. 21. p 777-781

- 23.**HUI Feng, CHUNYI Li, HONGHONG Shan. In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite. En: Applied Clay Science. Enero, 2009, Vol. 42, p. 439–445.
- 24.**CONGHUA Liu, YOUQUAN Deng, YUANQING Pan, YUSHENG Gu, BOTAO Qiao, XIONGHOU Gao. Effect of ZSM-5 on the aromatization performance in cracking catalyst. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Julio, 2004, Vol. 215, p. 195–19
- 25.**AITANI A., YOSHIKAWA T., INO T. Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition. En: Catalysis Today. Julio, 2000, Vol. 60, p 111–117.
- 26.**CERQUEIRA H.S., CAEIRO G., COSTA L., RAMÔA RIBEIRO F. Deactivation of FCC catalysts. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Septiembre, 2008, Vol. 292, p. 1–13

BIBLIOGRAFÍA

ADEWUYI Y.G. Compositional changes in FCC gasoline products resulting from high-level additions of ZSM-5 zeolite to RE-USY catalyst. En: Applied Catalysis A: General. Febrero, 1997, Vol. 163, p. 15-29

AITANI A., YOSHIKAWA T., INO T. Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition. En: Catalysis Today. Julio, 2000, Vol. 60, p 111–117.

ALI M.A., BRISDON B., THOMAS W.J. Synthesis, characterization and catalytic activity of ZSM-5 zeolites having variable silicon-to-aluminum ratios. En: Applied Catalysis A: General. Octubre, 2003, Vol. 252, p. 149–162.

BUCHANAN J.S. The chemistry of olefins production by ZSM-5 addition to catalytic cracking units. En: Catalysis Today. Enero, 2000, Vol. 55, p. 207–212.

BUCHANAN J.S., OLSON D.H., SCHRAMM S.E. Gasoline selective ZSM-5 FCC additives: effects of crystal size, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, steaming, and other treatments on ZSM-5 diffusivity and selectivity in cracking of hexene/octene feed en el manual de FCC. En: Applied Catalysis A: General. Junio, 2001, Vol. 220, p. 223-234

CERQUEIRA H.S., CAEIRO G., COSTA L., RAMÔA RIBEIRO F. Deactivation of FCC catalysts. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Septiembre, 2008, Vol. 292, p. 1–13

CONGHUA Liu, YOUQUAN Deng, YUANQING Pan, YUSHENG Gu, BOTAO Qiao, XIONGHOU Gao. Effect of ZSM-5 on the aromatization performance in cracking catalyst. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Julio, 2004, Vol. 215, p. 195–19

DEGNAN T.F., CHITNIS G.K., SCHIPPER P.H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. En: Microporous and Mesoporous Materials. Agosto, 1999, Vol. 35-36, p. 245-252

DUARTE DUARTE Diana Paola, GÓMEZ VARGAS Ludwing Enrique. Trabajo de grado de Ingeniero Químico. Preparación de Catalizadores de FCC a Nivel de Laboratorio y Comparación con Catalizadores FCC Comerciales. Trabajo de Grado de Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander. Facultad De Ingenierías Físico-Químicas. Escuela De Ingeniería Química, 2007.

GOLDEN Scott, PULLE Rich, DEAN Christopher. Catalyst Change, Downstream improvements increase FCC propylene yields. En: Oil & Gas Journal. Octubre, 2004, Vol. 102, Issue 37.

Guía para el Ruptura Catalítico Fluidizado. 1 ed. W.R. Grace & Co.-Conn, 1996. 115-119 p.

HAN S.Y., LEE C.W., KIM J.R., HAN N.S., CHOI W.C., SHIN C.H., PARK Y.K.. Selective formation of light olefins by the cracking of heavy naphtha over acid catalysts. En: Studies in Surface Science and Catalysis. Junio, 2004, Vol.153. p.157-160

HARKINS W. D. y JURA G. An adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the area occupied by nitrogen molecules on the surfaces of solids. En: Journal of Chemical Physics. Septiembre, 1943, Vol. 11, núm. 9, p. 431.

HOLLANDER den M.A., WISSINK M., MAKKEE M., MOULIJN J.A. Gasoline conversion: reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalysts. En: Applied Catalysis A: General. Enero, 2002, Vol. 223, p. 85-102

HUI Feng, CHUNYI Li, HONGHONG Shan. In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite. En: Applied Clay Science. Enero, 2009, Vol. 42, p. 439–445.

JUNG Je Sik, KIM Tae Jin, SEO Gon. Catalytic Cracking of n-Octane over Zeolites with Different Pore Structures and Acidities. En: Korean J. Chem. Eng. Marzo, 2004, Vol. 21. p 777-781

LU J, ZHAO Z, XU C, DUAN A, WANG X, ZHANG P. Catalytic cracking of isobutane over HZSM-5, FeHZSM-5 and CrHZSM-5 catalysts with different SiO₂/Al₂O₃ ratios. En: Journal of Porous Materials. Mayo, 2007, Vol. 15. p 213-220.

MAGEE John S., MITCHELL Maurice M. Studies in Surface Science and Catalysis. Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. Catalysis. Vol. 76. Elsevier Science Publisher B.V. 1993. 153 p.

Manual de procedimientos de operación de laboratorios ICP

O'CONNOR Paul. Catalytic cracking: the future of an evolving process. En: Studies in Surface Science and Catalysis. Septiembre, 2007, Vol. 166, p. 227–251

RAHIMI N., KARIMZADEH R. Catalytic cracking of hydrocarbons over Modified ZSM-5 Zeolites to produce light olefins: a review. En: Applied Catalysis A, General. Marzo, 2011, doi:10.1016/j.apcata.2011.03.009

SADEGHBEIGI Reza. Fluid Catalytic Cracking Handbook. Design, Operation and troubleshooting of FCC Facilities. 2 ed. Houston. USA: Gulf Publishing Company, 2000. 84-96 p.

SANTA ARANGO Alejandra María, ESCOBAR GARCÉS Carlos Mario, AGUDELO VALDERRAMA José Luís, GUZMÁN MONSALVE Alexander, PALACIO SANTOS Luz Amparo, ECHAVARRÍA ISAZA Adriana. Oligomerization of propene over ZSM-

5 modified with Cr and W. En: Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. Enero, 2010, Vol. 54. p 57-65

SCHERZER Julius. Designing FCC catalysts with high-silica Y zeolites. En: Applied catalysis, Agosto, 1991, Vol. 75. p. 1-32

SIDDIQUI M.A.B., AITANI A.M., SAEED M.R., AL-YASSIR N., AL-KHATTAF S.. Enhancing propylene production from catalytic cracking of Arabian Light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives. En: Fuel. Septiembre, 2011, Vol. 90, p. 459–466.

ZHU X., LIU S., SONG Y., L. XU. Catalytic cracking of C4 alkenes to propene and ethene: Influences of zeolites pore structures and Si/Al₂ ratios. En: Applied Catalysis A: General. Julio, 2005, Vol. 288. p 134–142.