

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FISICO-MATEMATICAS**



**INVESTIGACION DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LA ZEOLITA  
NATURAL CLINOPTILOLITA COMO CATALIZADOR PARA LA OBTENCION  
DE COMPUESTOS ALQUILAROMATICOS**

**POR:  
RICARDO OBREGON GUERRA**

**Como requisito parcial para obtener el grado de  
DOCTOR EN INGENIERIA FISICA INDUSTRIAL**

**AGOSTO DE 2005**

2005

FD  
Z 6 65  
F C F M  
2 0 0 5  
. 0 2

INVESTIGACION DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LA ZEOLITTA  
WATJURNAL OPTILORITIA COMO CATALIZACION PARA LA OBTENCION  
DE COMPUESTOS ALQUILAROMATICOOS

R. O. G.  
R. O. G.



1020151108

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS FISICO-MATEMATICAS



INVESTIGACION DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LA ZEOLITA  
NATURAL CLINOPTILOLITA COMO CATALIZADOR PARA LA OBTENCION  
DE COMPUESTOS ALCILAROMATIDOS

POR:  
RICARDO OBREGON GUERRA

Como requisito parcial para obtener el grado de  
DOCTOR EN INGENIERIA FISICA INDUSTRIAL

AGOSTO DE 2005

773499

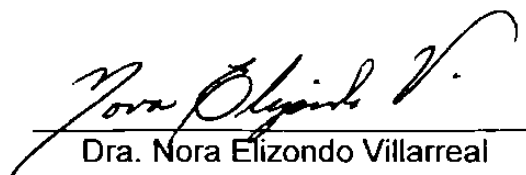
TD  
Z6651  
FCFM  
2005  
.02



FONDO  
TESIS

**INVESTIGACIÓN DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LA ZEOLITA  
NATURAL CLINOPTILOLITA COMO CATALIZADOR PARA LA OBTENCIÓN  
DE COMPUESTOS ALQUILAROMÁTICOS.**


Aprobación de la tesis

  
Dra. Nora Elizondo Villarreal  
Asesora y Director de Tesis

  
Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses  
Secretario

Dr. Azael Martínez de la Cruz  
Sinodal

Dr. Víctor Coello Cárdenas  
Sinodal

  
Dr. Héctor Martín Guerrero Villa  
Sinodal

ING. Rubén Niño de Rivera García  
Coordinador de la Escuela de Graduados en Ciencias

## DEDICATORIA

Gracias por tu amistad que con gusto conservo;  
por tus palabras y consejos siempre de aliento;  
por hacerme ver mis debilidades y errores a tiempo;  
por estar conmigo en los malos y buenos momentos;  
por tu comprensión.

A ti, que sin pedir nada a cambio me ayudaste  
a seguir creyendo que amor y amistad  
no solamente son conceptos y palabras  
si no entrega noble y desinteresada.

Mi esposa MARTHA E. MORALES

A mis hijos seres magníficos que me ha enseñado a gozar todo, a reír y a ser feliz.

PAOLA Y DANIEL

Mis padres por su gran apoyo

ISIDRO OBREGON

Ma. MAGDALENA GUERRA

## AGRADECIMIENTOS

Para la Dra. Nora Elizondo Villarreal, mi agradecimiento por el apoyo y asesoría que me brindo en el presente trabajo, sin lo cual no hubiera sido posible.

Y a todas las personas que directamente o indirectamente contribuyeron a la realización de la misma.



## TABLA DE CONTENIDO

Índice de Figuras. . . . .	I
Índice de Tablas. . . . .	IV
Resumen. . . . .	V

### Capítulo I

INTRODUCCIÓN. . . . .	1
1.1 Generalidades . . . . .	2
1.2 Cinética Química . . . . .	4
1.2.1 Catálisis. . . . .	5
1.3 Las Zeolitas. . . . .	8
1.3.1 Las zeolitas como Catalizadores. . . . .	13
1.4 Antecedentes. . . . .	16
1.5 La Zeolita Clinoptilolita como Catalizador. . . . .	22
1.6 El Mecanismo de la Reacción . . . . .	24
1.7 El Objetivo. . . . .	27
1.7.1 Objetivo Particular. . . . .	27

### Capítulo II

DESARROLLO EXPERIMENTAL. . . . .	29
2.1 El Sistema Catalítico. . . . .	30
2.2 El Reactor Catalítico. . . . .	30
2.3 Técnicas de Caracterización. . . . .	37

2.4	Método Catalítico Experimental . . . . .	38
	2.4.1 Preparación Catalítica . . . . .	38
	2.4.2 Método Experimental para la Investigación de la Actividad y la Selectividad del Catalizador. . . . .	40
2.5	Sistema Analítico . . . . .	41

### Capítulo III

	RESULTADOS Y DISCUSIÓN. . . . .	43
3.1	Caracterización . . . . .	44
3.2	Desproporción del Tolueno . . . . .	47
3.3	Alquilación del Tolueno con Etanol . . . . .	57
3.4	Alquilación del Tolueno con Etanol sobre la Zeolita Clinoptilolita Modificada con Silicio. . . . .	72

### Capítulo IV

	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS. . . . .	79
	BIBLIOGRAFÍA. . . . .	88

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Representación de las reacciones catalíticas en la superficie del catalizador. . . . .	7
Figura 2	(a) Dos tetraedros $\text{SiO}_4$ o de $\text{AlO}_4^-$ unidos por compartición de vértices. (b) Anillo de 6 tetraedros que contiene dos átomos de Al y cuatro de Si. (c) Versión abreviada del mismo anillo de 6 tetraedros. . . . .	10
Figura 3	Catálisis selectiva de forma, a) catálisis selectiva de reactivo, b) catálisis selectiva de producto, c) catálisis selectiva de estado de transición. . . . .	14
Figura 4	Esquema para la generación de centros ácidos de Bronsted y Lewis en la zeolita. . . . .	15
Figura 5	Estructura de la zeolita clinoptilolita a) se presentan los canales de 10 y 8 tetraedros de la zeolita, b) canales de 8 tetraedros de la zeolita. . . . .	23
Figura 6	Esquema del sistema catalítico el cual consiste de a) sistema de alimentación de los reactivos con flujo constante, b) reactor catalítico, c) sistema de enfriamiento con flujo de agua a temperatura ambiente, d) sistema de enfriamiento con mezcla de hielo y agua, e) recolector de productos líquidos, f) tanque de nitrógeno para establecer una atmósfera inerte en el sistema. . . .	31
Figura 7	Reactor tubular. . . . .	33
Figura 8	El equipo utilizado en este análisis fue un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 II. . . . .	41

Figura 9	Patrón de difracción de rayos x de la clinoptilolita natural. . . . .	44
Figura 10	Difractogramas de la zeolita clinoptilolita natural a diferentes temperaturas, a) Temperatura ambiente, b) 377° C, c) 600° C y d) 950° C. . . . .	45
Figura 11	Imagen de la clinoptilolita por SEB con un tamaño de cristal entre 2 a 15 $\mu\text{m}$ . . . . .	46
Figura 12	Se presenta la conversión del tolueno, el contenido del grupo de xileno y la selectividad del para-xileno en función de la temperatura sobre la zeolita natural clinoptilolita (ZCM). . . . .	51
Figura 13	a) Conversión del tolueno en función del tiempo en la desproporción del tolueno, b) la selectividad del <i>p</i> -X en función del tiempo en la desproporción del tolueno sobre la zeolita natural clinoptilolita (ZCM) . . . . .	55
Figura 14	Dependencia de la conversión del tolueno y la producción del grupo de xileno sobre la zeolita natural clinoptilolita (ZCM). . . . .	60
Figura 15	Dependencia de la conversión del tolueno y la producción del grupo de etiltolueno y la selectividad del isómero del <i>p</i> -ET, con respecto a la temperatura sobre la zeolita natural clinoptilolita (ZCM). . . . .	61
Figura 16	Dependencia de la conversión del tolueno, la selectividad del grupo de etiltolueno y la selectividad del isómero del <i>p</i> -ET con respecto a la velocidad espacial másica de alimentación. . . . .	63
Figura 17	Relación de la selectividad del grupo de etiltolueno y la selectividad del isómero del <i>p</i> -ET con respecto a la velocidad espacial másica de alimentación. . . . .	64
Figura 18	Relación de la velocidad de reacción con respecto al flujo volumétrico. . . . .	66

Figura 19	Relación de la conversión del tolueno, el grupo de xileno y el grupo de etiltolueno con respecto a la relación molar. . . . .	70
Figura 20	Relación del grupo de ET y el isómero <i>p</i> -ET con respecto a la relación molar. . . . .	71
Figura 21	Condiciones que hay que satisfacer para tener una elevada selectividad del <i>p</i> -x. . . . .	72
Figura 22	Relación de la conversión del tolueno, la producción del grupo xileno y la selectividad del isómero <i>p</i> -xileno <i>p</i> -X, con respecto a las diferentes muestras. . . . .	75
Figura 23	Comportamiento de la selectividad del grupo de ET, la selectividad del isómero <i>p</i> -ET con respecto a los diferentes catalizadores. . . . .	76

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Clasificación estructural de las zeolitas . . . . .	12
Tabla 2	Condiciones experimentales de trabajo en el cromatógrafo de gases HP 5890 II, con la columna Bentone 34 para el análisis de la fase orgánica. . . . .	42
Tabla 3	Composición química de la clinoptilolita natural. . . . .	46
Tabla 4	Resultados de la conversión y la selectividad de la desproporción del tolueno sobre la zeolita natural clinoptilolita (ZCM). . . . .	50
Tabla 5	Resultados de conversión y selectividad de la alquilación del tolueno con etanol sobre la zeolita clinoptilolita ácida (ZCM). . . . .	59
Tabla 6	Resultados de la conversión y los productos de la reacción de alquilación del tolueno con etanol a diferentes velocidades espacial másicos de alimentación (WHSV) en el catalizador ZCM. . . . .	62
Tabla 7	Conversión y distribución de productos en la reacción de alquilación de tolueno con etanol sobre la muestra ZCM variando la relación molar. . . . .	69
Tabla 8	Conversión y productos de la reacción de alquilación del tolueno con etanol sobre ZCM, ZCM1, ZCM2, ZCM3 y ZCM4. . . . .	74

## RESUMEN

El principal derivado del para-xileno es ácido tereftálico (TPA), y el dimetiltereftalato (DMT). La aplicación más importante del ácido tereftálico y el dimetiltereftalato es la producción de tereftalato de polietileno usado principalmente en la industria textil. Sin embargo, otras aplicaciones como la fabricación de poliésteres insaturados y el tereftalato de polibutileno (PBT), están adquiriendo cada vez mayor importancia en la industria de los plásticos.

Este trabajo se realizó en un sistema catalítico con reactor de lecho fijo diferencial y el catalizador utilizado fue la zeolita natural clinoptilolita decationizada (ZCM). Se trabajó en un intervalo de temperatura de 350° C a 500 ° C, a una velocidad de alimentación de 2 a 11 mL/h y una relación molar de 2:1, 3:1, 4:1 y 5:1 de tolueno/etanol. Se prepararon diferentes catalizadores (ZCM1, ZCM2, ZCM3 y ZCM4) con diferentes cantidades de silicio (0.2, 0.6, 1, y 1.5 mL) El catalizador se regeneró después de cada prueba catalítica a una temperatura de 550° C con aire por 5h y con nitrógeno por 3h. La fase orgánica de los productos de la reacción se analizó por cromatografía de gases en una columna empacada de bentone 34.

El catalizador del tipo zeolita natural clinoptilolita ZCM-4, modificada químicamente resultó ser muy selectiva y activa catalítica mente con un 22.9% de conversión del tolueno, en la alquilación del tolueno. Alcanzando una selectividad del 57.6% del isómero *p*-xileno.

La conversión del tolueno en la alquilación del tolueno obtenida sobre la zeolita natural clinoptilolita decateonizada ZCM no presentó una influencia determinante con respecto a los parámetros del proceso temperatura, relación molar y velocidad espacial másico de alimentación.

El comportamiento de la producción del grupo de ET y la selectividad del isómero *p*-ET se, comportan inversamente, es decir que a medida que aumenta la selectividad del *p*-ET, decrece el contenido del grupo ET.



# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUCCIÓN**

## 1.1 GENERALIDADES

En catálisis a escala nanométrica los estudios han revelado que las propiedades catalíticas de partículas pequeñas dependen de sus tamaños e imperfecciones. Se está tratando de comprender la base de estos efectos, para controlarlos y preparar catalizadores que mediante las transformaciones fisicoquímicas sean eficientes y selectivos. Algunos de los últimos resultados en catálisis a escala nanométrica se han reportado en relación con la estructura y la función catalítica en zeolitas modificadas, hacen referencia a puntos cuánticos semiconductores, en los cuales las propiedades electrónicas son conocidas por cambiar con el método de modificación a escala nanométrica, y los minúsculos cambios que se hacen a la estructura o el tamaño de la partícula alteran las propiedades electrónicas de estos materiales y por lo tanto su función catalítica.

Uno de los avances más significativos dentro de los materiales inorgánicos en la segunda mitad del siglo veinte fue el descubrimiento y el desarrollo de los *materiales con estructura tridimensional que pueden comportarse como mallas moleculares*. Las *zeolitas naturales* que son minerales que pueden adsorber selectivamente compuestos dentro de su estructura, fueron descubiertas en el año de 1756, sin embargo no fue hasta 1948 que Barrer[1] reportó la primera síntesis de un análogo de zeolita natural. Las zeolitas son aluminosilicatos

crystalinos microporosos cuya estructura tridimensional está construida de unidades tetraédricas de  $(\text{SiO}_4)$  y  $(\text{AlO}_4)^{-1}$ . Cada tetraedro se une a través de sus átomos de oxígeno compartiéndolos con el siguiente tetraedro formando redes tridimensionales, en las que iones y moléculas pequeñas pueden entrar y salir a través de la red de la zeolita, pudiendo de esta manera ser separados de acuerdo a su tamaño, por lo cual estos materiales son conocidos también como mallas moleculares.

Las zeolitas sintéticas como catalizadores han revolucionado los procesos de la industria del petróleo tales como la producción de gasolina por cracking catalítico a partir de hidrocarburos más pesados, proceso que depende considerablemente de la actividad catalítica de las zeolitas; la producción selectiva de para-etiltolueno ( $p$ -ET), para-xileno ( $p$ -X), mediante las reacciones de alquilación y desproporción de tolueno respectivamente, etc.

El catalizador más importante en el proceso de craking de hidrocarburos es el formado por alúmina dispersa en una matriz de sílica. Los primeros catalizadores utilizados fueron aluminosilicatos amorfos naturales, llamados bentonitas. Las bentonitas se sustituyeron por catalizadores de sílica-alúmina amorfos, pero obtenidos sintéticamente. En 1960 se utilizaron los catalizadores basados en aluminosilicatos cristalinos, llamados zeolitas [2,3].

## 1.2 CINÉTICA QUÍMICA

La cinética química es el estudio de la velocidad y del mecanismo por medio de las cuales una especie química se transforma en otra. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas las cuales en su conjunto constituyen el mecanismo de reacción. La velocidad se puede definir como la variación de la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o de uno de los productos que aparece, en el sistema respecto al tiempo. En la mayoría de las reacciones, la velocidad de transformación es proporcional a la concentración de reactivos elevados a una potencia. Para que una reacción se lleve a cabo, es necesario suministrar energía a las moléculas del reactivo. Las moléculas son activadas de manera que se favorezca su combinación para llegar a un cierto estado de transición, el cual al descomponerse pueda dar lugar a los productos. La barrera energética que separa los reactivos de los productos se denomina energía de activación. La velocidad de reacción depende de esa energía de activación a través de la constante de velocidad, esta constante de velocidad depende de la temperatura [4].

### 1.2.1 CATÁLISIS

Podemos definir a un catalizador como una entidad que cambia la velocidad de la reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto. Otra característica importante de algunos catalizadores es su selectividad [5].

La constante de equilibrio de una reacción global viene dada por la variación de energía libre estándar  $\Delta G^\circ$  por medio de la relación termodinámica  $\Delta G^\circ = RT \ln K$ , y por consiguiente, es independiente del mecanismo de la reacción, por lo tanto un catalizador no puede alterar la constante de equilibrio de una reacción [6].

Las reacciones catalíticas se clasifican en homogéneas y heterogéneas. Las reacciones catalíticas homogéneas suelen llevarse a cabo en fase líquida, mientras que en las reacciones catalíticas heterogéneas, los reactantes y productos se encuentran generalmente en fase gaseosa y el catalizador en fase sólida, dando un sistema gas-sólido de dos fases.

La preparación de catalizadores heterogéneos ahora ha perdido todos los aspectos empíricos. El desarrollo es científico e implica un número amplio de capacidades específicas de la química del estado sólido, la química analítica, la fisicoquímica, la cinética, la reología etc. [7].

Diseñar y sintetizar un catalizador altamente selectivo ha sido una meta intrigante y desafiante en la investigación de la catálisis. Las características deseadas de un catalizador abarcan los sitios activos con un correcto conjunto de átomos metálicos, iones metálicos, u otros componentes activos como los óxidos, carburos, etc. y una cavidad alrededor del sitio activo que pueda cambiar la configuración para facilitar la unión de un reactivo específico y la formación de un producto [8].

Un catalizador heterogéneo es un material compuesto caracterizado por (a) la relación relativa de los diferentes componentes ( especie activa, promotores físicos y/o químicos, soportes), (b) la actividad *para una reacción específica*, (c) la selectividad, (d) la regeneración, (e) las propiedades físicas como el área superficial, la distribución de poros, la estructura cristalina y (f) las propiedades químicas [9-11].

De acuerdo con los conceptos de Langmuir, Hougen y Watson [5], las reacciones que tienen lugar en la superficie de los catalizadores sólidos transcurren a través de una serie de procesos físicos y químicos que pueden representarse en las siguientes etapas (ver Figura 1),

- 1.- Difusión de reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.
- 2.- Difusión de reactantes a través de los poros del catalizador.
- 3.- Adsorción de reactantes sobre la superficie del catalizador.
- 4.- Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
- 5.- Desorción de los productos.
- 6.- Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.
- 7.- Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.

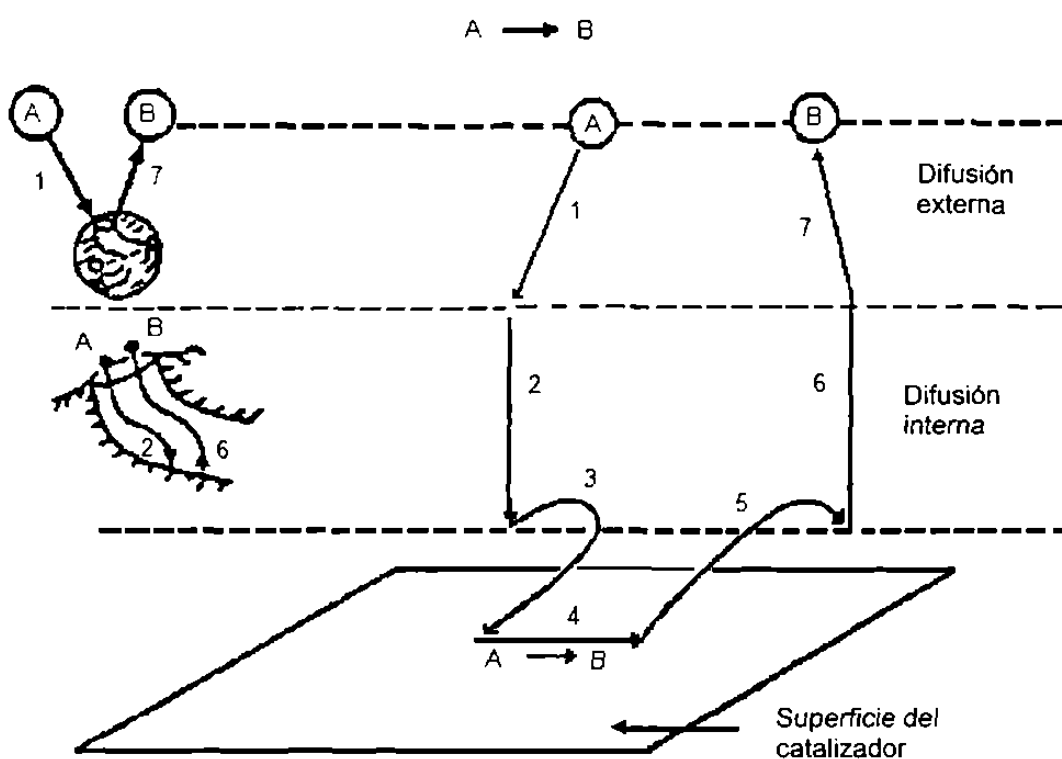


Figura 1. Representación de las reacciones catalíticas en la superficie del catalizador.

Wheeler [12], teniendo en cuenta la relación superficial y difusión a través de los poros, llegó a la conclusión de que la estructura porosa afecta a la energía de activación. El efecto de la estructura porosa se relaciona con los catalizadores que actúan selectivamente en función de la geometría de su estructura y las dimensiones de las moléculas del reactante (catálisis selectiva de forma).

### 1.3 LAS ZEOLITAS

Las zeolitas fueron descritas por primera vez como grupo de minerales por el mineralogista sueco barón Axel Cronstedt en 1756. El nombre de zeolita proviene de las palabras Zeos – hervir; lithos – piedra, es decir la palabra zeolita quiere decir piedra hirviente. Las zeolitas forman un grupo grande de aluminosilicatos hidratados que muestran similitud en composición, asociación y forma. Son aluminosilicatos cristalinos con estructura tridimensional, constituidas por tetraedros de óxidos de sílice y alúmina. Los átomos de silicio (Si) se unen entre si por compartición de un oxígeno, creando una estructura de tetraedros de  $(\text{SiO}_4)$ .

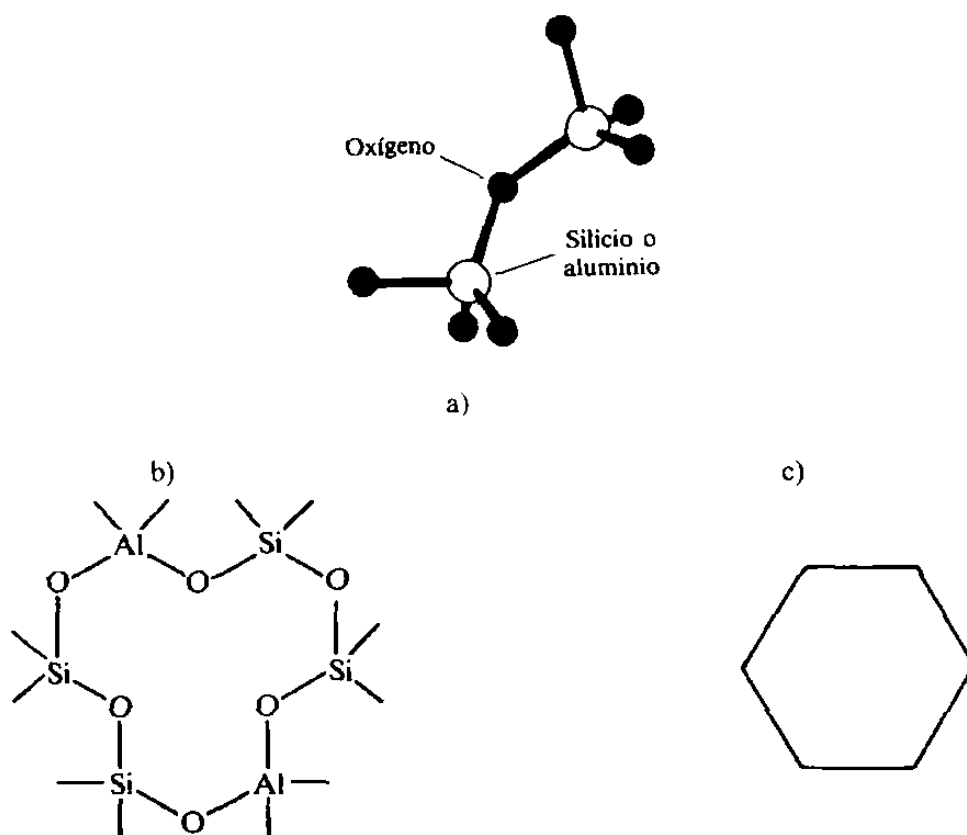
Por otro lado, el aluminio al tetracoordinarse con el oxígeno, crea una carga negativa que requiere de un catión adicional para neutralizar la carga, por ejemplo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . En la zeolita parte de los grupos  $(\text{SiO}_4)$  son remplazados por grupos  $(\text{AlO}_4)^{-1}$ . Debido al número de posibles estructuras que pueden resultar



de la sustitución de Si por Al, es posible obtener una gran variedad de zeolitas [13]. La fórmula general de la composición de una zeolita es  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O$  donde los cationes **M** de valencia **n** neutralizan las cargas negativas del esqueleto estructural del aluminosilicato, (ver Figura 2 a) [14].

Las zeolitas son cristalinas y al deshidratarlas queda una estructura porosa uniforme con canales cuyos diámetros varían de 3 a 20 Å [15]. La forma y tamaño de los canales dependen principalmente del tipo particular de zeolita, del tipo de catión presente y del tratamiento térmico al que se le somete [16,17]. Las zeolitas son objeto de interés desde hace tres décadas por su alta actividad y selectividad en una gran variedad de reacciones. En muchos casos la selectividad está asociada con la estructura del canal, lo cual permite que solamente ciertas moléculas penetren en el interior del catalizador o que solamente ciertos productos puedan escapar de su interior [13,14].

El acceso de las moléculas o iones a los canales está limitado por la *abertura de los anillos*. Los anillos pueden poseer 4, 5, 6, 8, 10 ó 12 átomos de oxígeno (en la Figura 2 b) y 2 c) se muestra un anillo de 6 como ejemplo). En algunos casos la cavidad interior puede tener diámetro mayor a la apertura; en otros casos el canal tiene diámetros uniformes parecidos a tubos.



**Figura 2.** a) Dos tetraedros  $\text{SiO}_4$  o de  $\text{AlO}_4^-$  unidos por compartición de vértices. b) Anillo de 6 tetraedros que contiene dos átomos de Al y cuatro de Si. c) Versión abreviada del mismo anillo de 6 tetraedros.

Las zeolitas de mayor interés en la reacción de alquilación del tolueno son aquellas que tienen canales de tamaño mediano y largos que contienen de 10 a 12 átomos de oxígeno en el anillo y que tienen una alta relación Si/Al. Las zeolitas con alto contenido de silicio son de carácter hidrofóbico y tienen afinidad hacia los hidrocarburos [14,18].

Las propiedades físicas y químicas de las zeolitas en gran parte están basadas en sus características estructurales. Como resultado de las investigaciones desarrolladas durante los últimos años, se tiene información

suficiente acerca de las estructuras cristalinas de muchas de las zeolitas, tanto minerales como sintéticas [13]. Las zeolitas pueden clasificarse en grupos de acuerdo a su esqueleto estructural (estructura aniónica) [13]. Las zeolitas presentan las siguientes propiedades.

- 1).- Alto grado de hidratación.
- 2).- Baja densidad y gran volumen libre.
- 3).- Estabilidad de la estructura cristalina.
- 4).- Intercambio de catión.
- 5).- Canales de dimensión molecular uniformes en el cristal deshidratado.
- 6).- Conductividad eléctrica.
- 7).- Adsorción de gases y vapores.
- 8).- Propiedades catalíticas.

Estas propiedades se relacionan con el espacio disponible en la estructura básica. La clasificación estructural propuesta por Smith [19], Fischer [20], Meier [21] y Breck [22], se basa en propiedades morfológicas. Existe una clasificación basada en la topología del esqueleto de la zeolita la cual consiste de 7 grupos diferentes que se encuentran en la tabla I. Cada uno de estos grupos de zeolitas posee una subunidad común, la cual especifica el tipo de arreglo tetraédrico. Estas subunidades también son llamadas por Meier [21] unidad de construcción secundaria (Secondary Building Units) (SBU).

**Tabla I.** Clasificación estructural de las zeolitas

Grupo	SBU
1	Simple 4-anillo, S4R
2	Simple 6-anillo, S6R
3	Doble 4-anillo, D4R
4	Doble 6-anillo, D6R
5	Complejo 4-1, $T_5O_{10}$ unidad
6	Complejo 5-1, $T_8O_{16}$ unidad
7	Complejo 4-4-1, $T_{10}O_{20}$ unidad

La naturaleza de los espacios vacíos y la interacción de los canales en las zeolitas deshidratadas son importantes en la determinación de las propiedades físicas y químicas.

Hay tres tipos de sistemas de canales identificados.

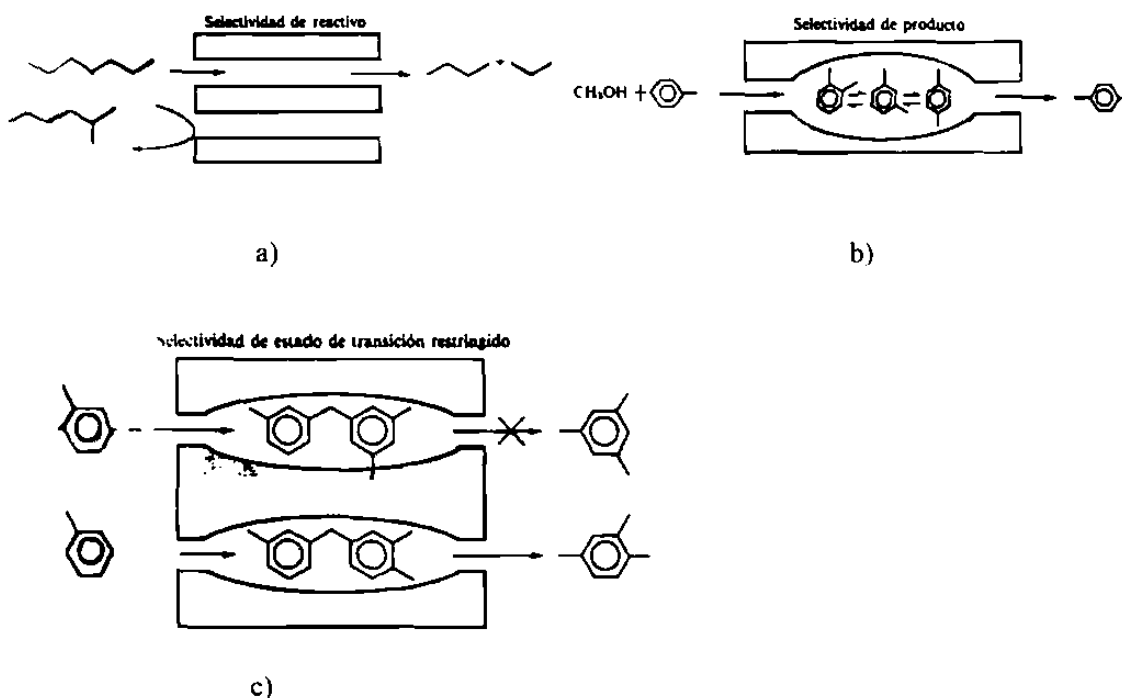
- 1).- El sistema de una dirección, el cual no permite que los canales se intercepten.
- 2).- Sistema de dos direcciones. Este sistema lo presentan las zeolitas de los grupos 5, 6 y 7.
- 3).- Sistema de tres direcciones. Existen dos tipos de sistemas con canales interconectados: a) con canales equidimensionales; los diámetros libres de todos los canales son iguales e independientes de la dirección. b) no equidimensionales; el diámetro del canal es dependiente de la dirección cristalográfica.

### 1.3.1 LAS ZEOLITAS COMO CATALIZADORES

Las zeolitas son catalizadores muy útiles que poseen varias propiedades importantes no presentadas en los catalizadores tradicionales amorfos. Las cavidades de las zeolitas ofrecen un área superficial grande, por lo que el área de contacto de los centros activos de la zeolita con los reactivos y productos es muy grande también. La acción de sus tamices moleculares puede aprovecharse para controlar las moléculas que tienen acceso a los sitios activos o que pueden abandonarlos. Esto se conoce como catálisis selectiva de forma.

Hay tres tipos de catálisis selectiva de forma:

- 1.- Catálisis selectiva de reactivo: sólo las moléculas con dimensiones menores que un tamaño crítico, pueden penetrar en los poros y alcanzar los sitios catalíticos para reaccionar ahí, (ver figura 3a).
- 2.- Catálisis selectiva de producto: sólo los productos menores que una cierta dimensión pueden abandonar los sitios activos y difundirse al exterior a través de los canales, (ver figura 3b).
- 3.- Catálisis selectiva de estado de transición: ciertas reacciones se inhiben porque el estado de transición requiere mas espacio del que se tiene disponible en las cavidades, (ver figura 3c).



**Figura 3.** Catálisis selectiva de forma, a) catálisis selectiva de reactivo, b) catálisis selectiva de producto, c) catálisis selectiva de estado de transición.

La actividad catalítica de las zeolitas decationizadas se atribuye a la presencia de los sitios ácidos debido a las unidades tetraédricas de  $(\text{AlO}_4)^{-1}$  en la red [23]. Los sitios ácidos pueden tener carácter tipo Brønsted o Lewis. Por definición los sitios ácidos de Brønsted son los sitios que pueden donar protones y los sitios ácidos de Lewis son los sitios que pueden aceptar un par de electrones [24]. Los sitios de Brønsted que son grupos hidrófilos superficiales se producen mediante un intercambio iónico. Mediante un calentamiento posterior se elimina el agua de los sitios de Brønsted, quedando un ion de Al tricoordinado que tiene propiedades de aceptor de pares de electrones; éste se identifica como sitio ácido de Lewis, (ver figura 4).

Las zeolitas pueden presentar sitios ácidos de Brönsted o de Lewis, o ambos, dependiendo como se prepare la zeolita [25-26]. Los sitios de Brönsted se pueden convertir en sitios de Lewis cuando se eleva la temperatura por encima de 600° C [15].

No todos los catalizadores zeolíticos se utilizan en la forma decationizada o ácida; también es común reemplazar los iones  $\text{Na}^+$  por iones lantánidos o por otros iones metálicos.

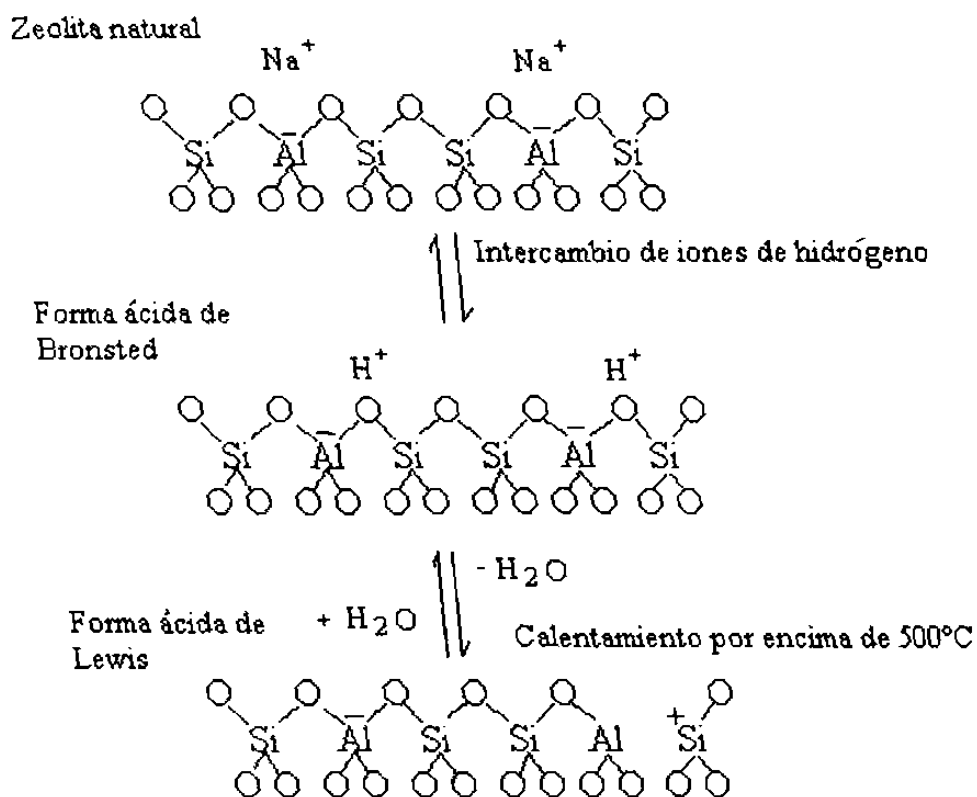


Figura 4. Esquema para la generación de centros ácidos de Bronsted y Lewis en la zeolita.

## 1.4 ANTECEDENTES

La obtención de compuestos para-alquilaromáticos, productos de la alquilación o la desproporción es considerado como la más importante reacción en la cual se utilizan las zeolitas en catálisis selectiva de forma [27]. Los isómeros del etiltolueno, especialmente el para-etiltolueno (*p*-ET), son productos muy importantes en la industria. La deshidrogenación del *p*-ET produce el *p*-metilestireno, el monómero del poli-*para*-metilestireno, un producto que presenta ventajas en comparación con el poliestireno tales como menor densidad, temperaturas más altas de transición vítrea (*t<sub>g</sub>*), y mayor resistencia [28]. El para-xileno (*p*-X) se utiliza en la fabricación de ácido tereftálico, el cual se utiliza como materia prima para la producción de fibras de poliéster como el terileno [14]; en la producción de polietileno de alta densidad, el cual se utiliza para el recubrimiento de fibras ópticas, aumentando la resistencia mecánica, la microcurvatura y la flexibilidad de las mismas [9,29-30].

La catálisis selectiva de forma fue descrita por primera vez por Weisz y Frillette en 1960 [31]. La primera explicación de la selectividad de forma fue basada en las propiedades de la difusión por Research Mobil [32-33]. El mecanismo está basado en la diferentes razones de difusión de los isómeros del xileno, sustentada por los modelos cinéticos propuestos por Wei [34] y más tarde explicados por Hashimoto, Masuda et. al [35-36].



El para-xileno se utiliza extensamente en la industria química. Puede ser sintetizado por la alquilación de tolueno con metanol usando zeolita ZSM-5 como catalizador. La proporción del para-xileno entre los otros isómeros y otros subproductos de la reacción, depende de las condiciones de la reacción [37].

La metilación del tolueno es usualmente realizada sobre zeolitas ácidas especialmente por la zeolita sintética ZSM-5, debido a la posibilidad de direccionar la reacción hacia la formación de *p*-X mediante la modificación de la zeolita por diversos agentes [38-39]. En 1996 Sotelo [40] propone un modelo cinético de la desactivación de la alquilación del tolueno con metanol sobre una zeolita ZSM-5 modificada con magnesio.

Las zeolitas con canales de 10 y 12 tetraedros en el anillo presentan cavidades con más espacio para la localización de los intermediarios y/o productos y para atrapar las moléculas permitiendo las reacciones consecutivas que conducen al equilibrio termodinámico [18]. La zeolita sintética MCM-22 con acidez media y 10 tetraedros en el anillo del canal tiene una alta actividad y una alta selectividad catalítica para la alquilación del tolueno con metanol, en 2004 Zhirong [41] modificó la MCM-22 con  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  mejorando la selectividad del *p*-X. En el 2004 Sharanappa [42] estudió el efecto de variar la concentración de compuestos aromáticos en la alimentación (*m*- y *p*- xileno) en la conversión de etilbenceno con ZSM-5, observando que independientemente de las diversas composiciones de alimentación la concentración de los isómeros de xileno, permanecieron constantes en el producto.

La desproporción del tolueno es otra reacción importante para la obtención de *p*-X, en catálisis selectiva de forma utilizando las zeolitas como catalizadores [43]. En 1999 Takehisa [44] investigó el origen de la selectividad del *p*-X en la reacción de desproporción del tolueno sobre la zeolita ácida ZSM-5, concluyendo que la alta selectividad fue causada por la alta acidez de la superficie externa o la lenta difusión. En el 2000 Flávia [45] investigó la actividad y la selectividad de la reacción de desproporción del tolueno sobre la zeolita tipo mordenita. Corma [46] en 2002 probó la actividad y selectividad de la desproporción del tolueno sobre una zeolita Beta.

Un método de síntesis para obtener *p*-ET es la alquilación de tolueno con etileno o etanol. En ambas reacciones el etileno es el agente alquilante [47]. En el caso del etanol, primero es deshidratado a etileno en presencia de un catalizador ácido [48]. En 1970 Yashima [49] intercambió iones metálicos en el catalizador de la zeolita Y, con lo que obtuvo arriba del 50% de selectividad en el producto *p*-ET. Elizondo en 1989 [50] realizó la alquilación de tolueno con etanol sobre una zeolita tipo pentasiló ZSM-11 en el intervalo de temperatura de 350 - 450° C, obteniendo los siguientes productos en la fase orgánica principalmente: benceno (B), etilbenceno (EB), xilenos (X), *para*-etiltoluenos (*p*-ET), *meta*-etiltolueno (*m*-ET) y *orto*-etiltolueno (*o*-ET). Romanovskii et al. en 1995 [51] estudió el efecto del agua en la alquilación del tolueno con etanol sobre un catalizador tipo pentasiló. Sinitsyna [52-53] estudió las condiciones del proceso de la alquilación del tolueno con etanol y la alquilación del tolueno con

una solución acuosa sobre una zeolita modificada. Walendziewski y Trawczynski en 1996 [54] realizaron la alquilación de tolueno con un catalizador ZSM-5 en un intervalo de temperatura de 325 - 400 °C y con una relación molar Tolueno a Etanol (T/E) de 2/1 obteniendo una conversión de 21% y una selectividad del 60% de *para*-etiltolueno. Umamaheswari en 2000 [55] sustituyó iones de Mn, Ni, Zn en la zeolita ZAPO-31 y estudió la actividad catalítica de la etilación del tolueno. Sridevi en el 2001 [56] impregnó AlCl<sub>3</sub> en la zeolita X y estudió la cinética de la alquilación del benceno con etanol. Jin S. Yoo [57] depositó sílica en la zeolita ZSM-5 controlando la abertura del poro y la estabilidad térmica del catalizador. Borona en el 2004 [26] estudió la selectividad de la alquilación del tolueno con etanol con respecto a la posición de los sitios ácido-base, cuando se intercambian iones alcalinotérreos en la zeolita Y.

También se han encontrado trabajos utilizando las zeolitas naturales por ejemplo: Romero [58] impregnó átomos de cesio en la zeolita Faujasita mejorando las características básicas en la metilación del tolueno sin alterar las características físicas de la zeolita. Coma en 1998 [59] utilizó la zeolita beta como catalizador en la reacción de alquilación del tolueno con etanol obteniendo una conversión del 14.8%, y una selectividad del *p*-ET de 25%, con una relación tolueno / etanol 4/1 a 573 K. Aguilar en 2000 [60] estudió la variación de la actividad y de la selectividad catalítica en la zeolita beta con diversos tamaños cristalinos, concluyendo que la reacción de alquilación de bifenol con propileno es controlada por la difusión. En el 2005 Pavla [61]

estudió la influencia de las características estructurales y de la concentración de los sitios ácidos de la zeolita beta en la conversión del tolueno y la selectividad de los isopropiltoluenos. Vos AM en el 2001 [62] realizó un estudio teórico de la reacción de tolueno catalizado por la zeolita mordenita ácida, mostrando que la energía de activación de la formación de p-xileno se encuentra aproximadamente 20 KJ/mol mas abajo que los valores correspondientes para la formación de sus isómeros. Naonobu en el 2005 [63] intercambió iones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en la zeolita mordenita sódica modificando las características fisicoquímicas, afectando la actividad catalítica de varias reacciones.

Hakze utiliza la zeolita clinoptilolita en la desproporción del cumeno [64]. Ayas en el 2000 [65] estudió la cinética de la isomerización de  $\alpha$ -pinene sobre la zeolita clinoptilolita. Oguz en 2004 [66] utilizó un catalizador tipo zeolita natural calcinada rica en clinoptilolita, en la reacción de isomerización de  $\alpha$ -pinene.

Hay muchos ejemplos en la literatura donde se muestra que la zeolita Y, la Fauyasita, la Beta, la mordenita, las zeolitas de la familia de los pentasilos como la ZSM-5, 8, 11, 12, 23, etc., se han utilizado en los procesos de alquilación de aromáticos, siendo la zeolita ZSM-5 la que presenta las mejores propiedades catalíticas [28]. Sin embargo casi no se ha encontrado en la literatura el comportamiento catalítico de la zeolita natural clinoptilolita, aplicada

en la reacción de alquilación del tolueno con etanol. Por lo que se decidió la utilización de la clinoptilolita natural en la alquilación del tolueno.

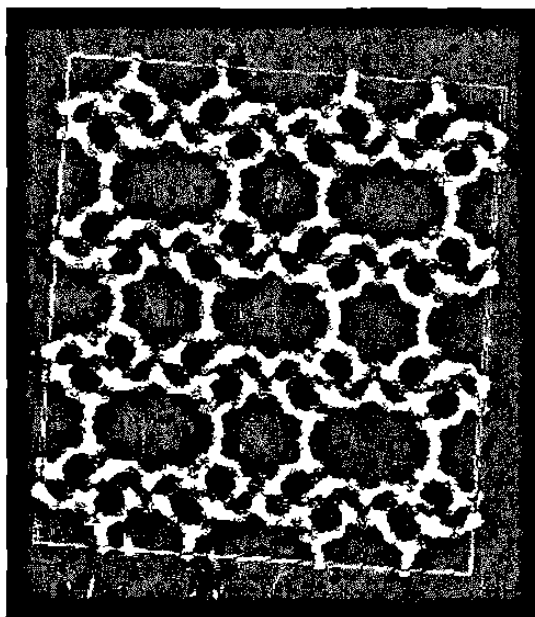
Por las características estructurales de la clinoptilolita y por ser una zeolita natural abundante en México se consideró en esta tesis como una posible buena alternativa para reemplazar a los catalizadores convencionales en la reacción de alquilación del tolueno.

## 1.5 LA ZEOLITA CLINOPTILOLITA COMO CATALIZADOR

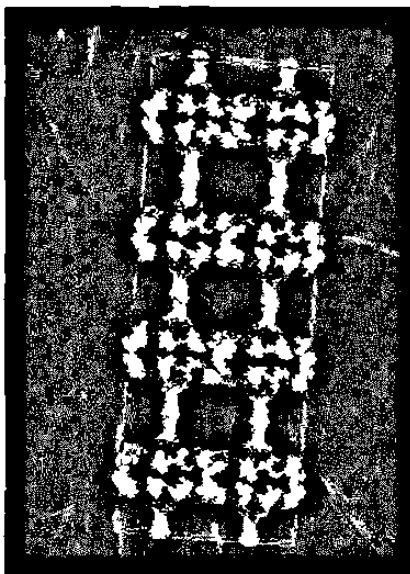
La clinoptilolita es un aluminosilicato hidratado que tiene una estructura cristalina tridimensional microporosa. Es una de las zeolitas sedimentarias más abundantes en las zonas volcánicas de México, principalmente en los estados de Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí, Sonora y Chihuahua. La zeolita natural clinoptilolita, es usada para limpiar desechos radiactivos líquidos, en la purificación de aguas de efluentes industriales [67], además sus propiedades adsorptivas también permiten su utilización en la adsorción de gases contaminantes [68-69], intercambio iónico [70], en separación de hidrocarburos [71], en catálisis selectiva [65,66] y en catálisis selectiva de forma [64, 72].

La clinoptilolita posee una fórmula ideal  $[(Na,K)_{6-2x} Ca_x](Al_6Si_{30}O_{72})_{24}H_2O$  donde  $0 \leq x \leq 3$ , cuando  $Al^{3+}$  reemplaza al  $Si^{4+}$  en los tetraedros que forman la estructura se generan cargas negativas en la misma, que son balanceadas por cationes metálicos alcalinos ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) o alcalinotérreos ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) que pueden ser intercambiables. La clinoptilolita tiene una relación Si/Al que varía de 4.25 a 5.25, con porcentaje de sodio y potasio mayor que el porcentaje de calcio ( $Na$  y  $K \gg Ca$ ). Pertenece al sistema cristalino monoclinico, al grupo espacial  $C2/m$  [11]. En la clasificación de las zeolitas SBU pertenece al grupo 7 (complex 4-4-1,  $T_{10} O_{20}$  unit) [11]. El esqueleto de la clinoptilolita consiste de 4 canales, tres canales están formados por 8 tetraedros en el anillo y un canal con 10 tetraedros en el anillo. El canal de 10 y un canal de 8 son paralelos con

el eje  $c$ , el segundo canal de 8 es paralelo con el eje  $a$ , y el tercer canal de 8 está a un ángulo de  $50^\circ$  con respecto al eje  $a$  [69].



(a)

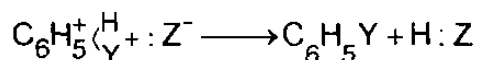
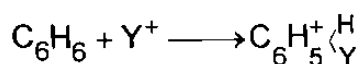


(b)

Figura 5. Estructura de la zeolita clinoptilolita a) Se representan los canales de 10 y 8 tetraedros de la zeolita en la dirección  $[001]$ , b) canales de 8 tetraedros de la zeolita en la dirección  $[100]$ . Imágenes realizadas con el Software Crystal Office 98

## 1.6 EL MECANISMO DE LA REACCIÓN

La reacción de alquilación de tolueno con etanol es una reacción de sustitución de Friedel-Crafts [73]. Esta reacción permite la unión directa de un grupo alquilo al anillo aromático. La sustitución electrofílica es un proceso por etapas que pasa por un ion carbonio intermediario [74-75]. El mecanismo de las reacciones de sustitución aromática electrofílica, suceden por un sólo mecanismo, para cualquier reactivo específico; esto puede resumirse para el reactivo YZ como sigue: el reactivo se ioniza en el catión  $Y^+$  y en el anión  $Z^-$ .



El mecanismo comprende 2 etapas: 1) El ataque de un reactivo electrofílico al anillo bencénico para formar un ion carbonio; y 2) La abstracción de un ion hidrógeno del ion carbonio por alguna base. Este mecanismo se sustenta en el carácter electrofílico de la sustitución de la partícula atacante.



En la alquilación de Friedel-Crafts, el electrófilo es típicamente un ion carbonio, el cual se genera por un equilibrio ácido-base (tipo Lewis). Se genera un ion carbonio libre y un electrófilo el cual se puede transferir con facilidad al anillo aromático [74].

El presente trabajo está orientado a la solución de un problema de la industria química como es la obtención selectiva de nuevos productos de gran valor para la fabricación de nuevos polímeros, así como gasolinas sintéticas [36].

Por lo anteriormente expuesto, se plantea la necesidad de solucionar el problema de la selectividad catalítica en la alquilación de tolueno, con un catalizador zeolítico modificado para la obtención selectiva de compuestos alquilaromáticos.

La importancia de este trabajo radica en que se plantea la necesidad de cambiar el catalizador convencional por un catalizador de zeolita natural clinoptilolita, para obtener alta selectividad de compuestos para-alquilaromáticos.

En este trabajo de tesis se propone a la zeolita natural clinoptilolita como catalizador en la reacción de alquilación del tolueno y la obtención selectiva de compuestos *para*-alquilaromáticos, por las siguientes razones:

- a) La clinoptilolita natural tiene canales con 10 tetraedros en el anillo, similares a los canales que presentan las zeolitas ZSM-5 y la ZSM-11.
- b) La selectividad está asociada a la estructura del canal de la zeolita.
- c) No hay trabajos reportados de alquilación del tolueno con etanol utilizando la zeolita clinoptilolita como catalizador
- d) Tiene alta resistencia a la temperatura, resistencia química y estabilidad mecánica.
- e) La *clinoptilolita natural* es muy abundante y de bajo precio en México.

## 1.7 OBJETIVO

Estudiar la alquilación del tolueno con etanol en una zeolita natural clinoptilolita modificada para obtener compuestos para-alquilaromáticos con alto rendimiento de la reacción y alta selectividad de los productos.

### 1.7.1 OBJETIVOS PARTICULARES

Estudiar el comportamiento de la clinoptilolita decateonizada en su forma ácida en la desproporción del tolueno.

Establecer las condiciones del proceso (la temperatura, el flujo y la relación molar) sobre la selectividad y la actividad de la clinoptilolita decateonizada en su forma ácida en la alquilación del tolueno.

Establecer las propiedades catalíticas: la actividad y la selectividad de los catalizadores *modificados a escala nanométrica con capas de silicio*.

Comparar los catalizadores modificados con el mejor catalizador convencional ZSM-5 para la obtención de compuestos para-alquilaromáticos.

**Hipótesis**

Utilizando la zeolita natural clinoptilolita y modificando los diámetros eficaces de los canales a escala manométrica es posible aumentar el porcentaje de selectividad del isómero *p*-xileno en la reacción de alquilación de tolueno con etanol, mediante el control de los caminos de la difusión molecular.

## **CAPÍTULO II**

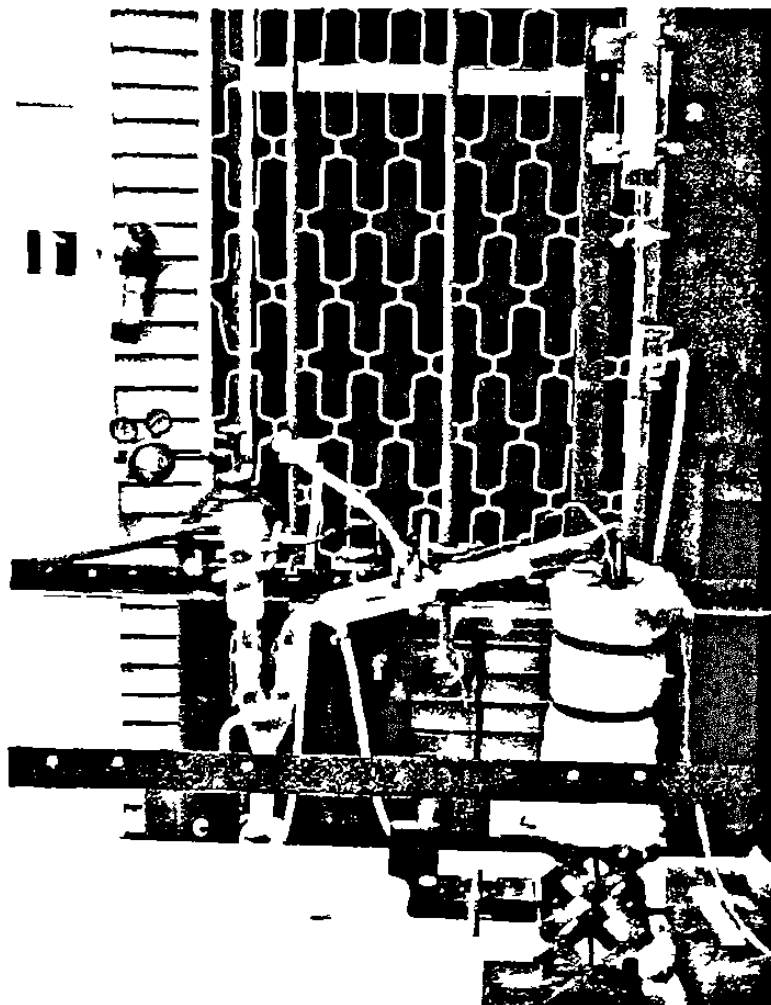
### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## 2.1 EL SISTEMA CATALÍTICO

Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un sistema catalítico heterogéneo. El sistema consiste de un reactor de cuarzo de lecho fijo, en donde se lleva a cabo la reacción, un horno tubular que se utiliza tanto para alcanzar las temperaturas adecuadas para la reacción, como para regenerar el catalizador, un sistema de alimentación del reactivo con flujo constante, un sistema de regeneración, dos sistemas de enfriamiento, uno con un flujo de agua a temperatura ambiente, y el segundo con una mezcla de hielo y agua. Entre estos dos sistemas tenemos el recolector de los productos líquidos (Ver figura 6).

## 2.2 EL REACTOR CATALÍTICO

El reactor utilizado en el experimento es un reactor de lecho fijo, flujo continuo, empacado y diferencial, los reactivos entran al reactor por un extremo y salen los productos por el otro en forma gaseosa. El reactor contiene un catalizador sólido y éste se encuentra fijo en el interior del reactor, es decir el reactor es de lecho fijo de cuarzo. En el diseño del reactor se utilizó el modelo lecho fijo, del tipo pistón, debido a que tenemos el reactivo y el producto en fase gaseosa y el catalizador se encuentra en fase sólida.



**Figura 6.** Esquema del sistema catalítico el cual consiste de a) sistema de alimentación de los reactivos con flujo constante, b) reactor catalítico, c) sistema de enfriamiento con flujo de agua a temperatura ambiente, d) sistema de enfriamiento con mezcla de hielo y agua, e) recolector de productos líquidos, f) tanque de nitrógeno para establecer una atmósfera inerte en el sistema.

Reactor de flujo continuo es aquel que opera en forma continua, normalmente opera en estado estacionario, si consideramos que la temperatura y la concentración son idénticas en todo los puntos del interior del recipiente de reacción, y si aplicamos la ecuación del balance molar [76].

Un balance molar de la especie  $j$  en cualquier instante  $t$  tenemos la siguiente ecuación:

$$\left( \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{flujo de } j \text{ hacia} \\ \text{el sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{generación de } j \\ \text{por reacción} \\ \text{química dentro} \\ \text{del sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{flujo de } j \text{ desde} \\ \text{el sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de } j \text{ dentro del} \\ \text{sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{array} \right)$$

$$F_{j0} + G_j - F_j = \frac{dN_j}{dt}, \quad 2-1$$

donde  $N_j$  representa el número de moles de la especie  $j$  en el sistema en el tiempo  $t$ . Si la velocidad de formación de la especie  $j$  varía con la posición en el volumen del sistema, entonces podemos escribir la velocidad de generación de la especie  $j$  como:

$$G_j = \int r_j dV. \quad 2-2$$

Entonces la ecuación general de balance de moles es:

$$F_{j0} - F_j + \int r_j dV = \frac{dN_j}{dt}. \quad 2-3$$

Si considerando que la temperatura y la concentración son idénticas en todos los puntos del interior del reactor, que se opera en estado estacionario, y que no hay variaciones espaciales en la velocidad de reacción entonces,

$$\frac{dN_j}{dt} = 0 \quad \text{y} \quad G_j = \int r_j dV = Vr_j. \quad 2-4$$

La ecuación de diseño es:

$$V = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j}. \quad 2-5$$



En el reactor tubular los reactivos se consumen continuamente a medida que fluye a lo largo del reactor [76]. Si suponemos que la concentración varía continuamente en la dirección axial a todo lo largo del reactor. Y considerando que la velocidad de reacción, que es una función de la concentración para todas las reacciones con excepción de las de orden cero, también varía axialmente, aplicando la ecuación de balance molar, ec. (2-1).

$$F_{j0} - F_j + \int r_j dV = \frac{dN_j}{dt}, \quad 2-1$$

para un reactor tubular operado en estado estacionario,

$$\frac{dN_j}{dt} = 0.$$

Si dividimos el reactor en diferenciales de volumen y consideramos que dentro de este diferencial de volumen la velocidad de reacción es uniforme, (ver figura 7).

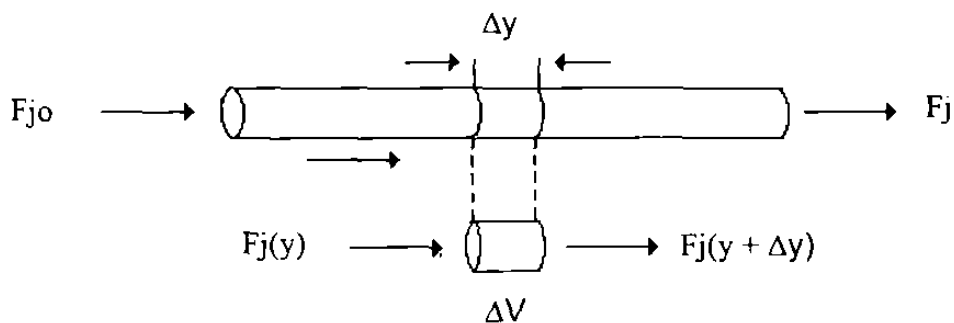


Figura 7. Reactor tubular

$$G_j = \int_V r_j dV = r_j \Delta V. \quad 2-6$$

Si representamos con  $F_j(y)$  la velocidad de flujo molar de la especie  $j$  hacia el volumen  $\Delta V$  en  $y$  y con  $F_j(y + \Delta y)$ , el flujo molar de la especie  $j$  desde el volumen que está en  $(y + \Delta y)$ , entonces la ecuación del balance molar se escribe como:

$$F_j(y) - F_j(y + \Delta y) + r_j \Delta V = 0, \quad 2-7$$

como  $\Delta V = A \Delta y$ , reacomodando y sacando limite cuando  $\Delta y \rightarrow 0$  tenemos

$$\frac{dF_j}{dy} = Ar_j, \quad 2-8$$

es más común representarlo en función del volumen  $V$ , usando la relación  $\Delta V = A \Delta y$  tenemos la ecuación de diseño para un reactor tubular.

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j. \quad 2-9$$

Reactor de lecho empacado. La principal diferencia entre los cálculos de diseño en los que interviene reacciones homogéneas y aquellas en los que intervienen reacciones heterogéneas fluido-sólido, es que en el segundo caso la *velocidad de reacción* se basa en la masa del catalizador sólido,  $W$ , y no en el volumen del reactor [76]. Para un sistema heterogéneo fluido-sólido, la *velocidad de una sustancia A* se define como:

$$-r'_A = \text{g mol de A que reaccionaron / s} \cdot \text{g de catalizador}$$

La deducción de la ecuación de diseño para un reactor catalítico de lecho empacado se efectúa de forma análoga al desarrollo de la ecuación de diseño del reactor tubular. Sustituiremos la *coordenada de volumen* por la *coordenada de masa de catalizador*  $W$ . La ecuación del balance molar es:

$$F_{j_0}(W) - F_j(W + \Delta W) + \int^W r_j dW = \frac{dN}{dt} \quad 2-10$$

Si consideramos que estamos en estado estacionario, y que no tiene gradientes radiales de concentración, temperatura ni velocidad de reacción. El balance de moles de la especie A sobre una masa de catalizador  $\Delta W$  tenemos la ecuación

$$F_{j_0}(W) - F_j(W + \Delta W) + r'_A \Delta W = 0, \quad 2-11$$

donde  $(r'_A)\Delta W \equiv$  moles de A / tiempo.

Reacomodando y tomando el límite cuando  $\Delta W \rightarrow 0$ , tenemos la ecuación de diseño para un reactor de lecho empacado.

$$\frac{dF_A}{dW} = r'_A \quad 2-12$$

Si definimos la conversión  $X_A$  como el número de moles de A que han reaccionado por mol de A alimentado al sistema. Entonces la conversión aumenta con el tiempo que los reactivos permanezcan en reactor. En el caso de los sistemas de flujo continuo, este tiempo por lo regular se incrementa al aumentar el volumen del reactor: por lo tanto, la conversión X es función del volumen del reactor V. si  $F_{A_0}$  es la velocidad de flujo molar de la especie A alimentada a un sistema que opera en estado estacionario, la velocidad con que la especie A está reaccionando dentro de todo el sistema será  $F_{A_0}X$ .

La velocidad de alimentación molar de A al sistema, menos la velocidad de reacción de A dentro del sistema es igual a la velocidad de flujo molar de salida de A de sistema  $F_A$ , entonces tenemos.

$$[F_{A0}] - [F_{A0}X] = [F_A], \quad 2-13$$

reacomodando tenemos

$$F_A = F_{A0}(1 - X). \quad 2-14$$

La velocidad de flujo molar es la concentración entrante  $C_{A0}$  (mol/dm<sup>3</sup>) por la velocidad de flujo volumétrico entrante.  $F_{A0} = C_{A0} v_0$

Sustituyendo la ecuación (14) en la ecuación (12), tenemos

$$F_{A0} \frac{dX}{dW} = -r_A'. \quad 2-15$$

**Reactor diferencial.** Los reactores diferenciales se utilizan normalmente para determinar la velocidad de reacción en función de la concentración o bien de la presión parcial [76]. El reactor consiste de un tubo que contiene una cantidad muy pequeña de catalizador. El criterio para calificar a un reactor como diferencial es que la conversión de los reactivos en el lecho es pequeña, lo mismo que el cambio en la concentración del reactivo a lo largo del lecho. Por lo tanto, la concentración de reactivo en todos los puntos del reactor es prácticamente constante y aproximadamente igual a la concentración en la entrada. Es decir se considera que no tiene gradiente, y que la velocidad de la reacción es prácticamente uniforme dentro del lecho. Utilizando un balance molar la ecuación de diseño es:

$$F_{A_0} - F_{A_e} + r_A' W = 0, \quad 2-16$$

como tenemos  $F_{A_0} X = F_{A_0} - F_A$ , como  $F_{A_0} = C_{A_0} v_0$  y despejando  $-r_A'$  tenemos:

$$-r_A' = \frac{C_{A_0} v_0 X}{W}. \quad 2-17$$

### 2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

El catalizador utilizado es una zeolita natural obtenida de la región de Puebla. La caracterización se llevó a cabo mediante las técnicas de Difracción de rayos X en polvo (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Análisis químico elemental por absorción atómica y de área superficial (BET).

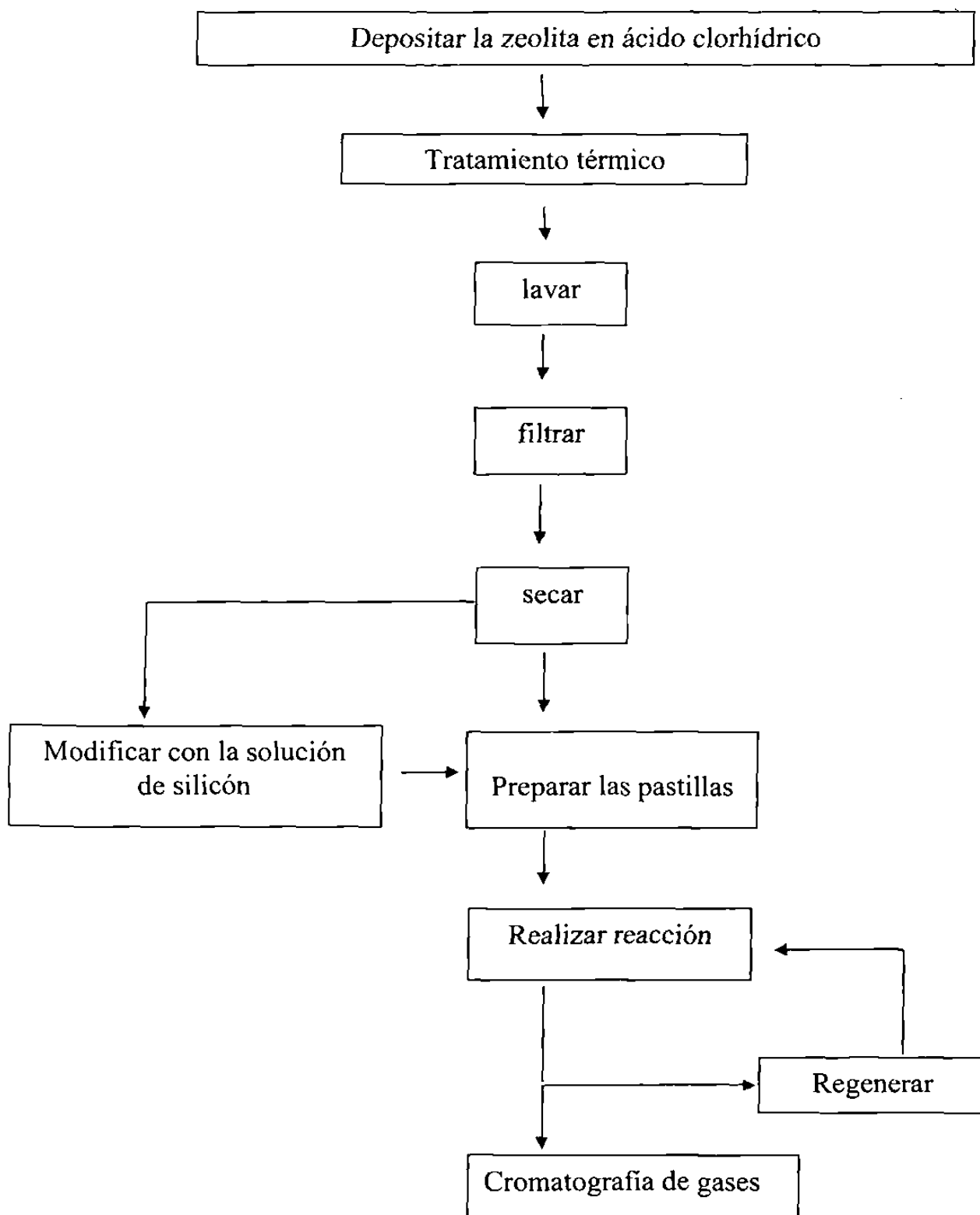
Para los estudios de difracción de las muestras, se utilizó un difractómetro Siemens D-5000 empleando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), con rejillas de Ni, el portamuestras utilizado fue de acero. Se realizaron barridos entre los ángulos  $2\theta$  de 5 a 40 °.

Para observar la morfología, tamaño y distribución de los cristales de la zeolita se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), JEOL JSM-300.

## 2.4 MÉTODO CATALÍTICO EXPERIMENTAL

### 2.4.1 PREPARACIÓN CATALÍTICA

La preparación del catalizador se realizó de acuerdo a la técnica realizada por Jerzy y Janues[54] e Ivanova[50]. La decateonización de la clinoptilolita se llevó a cabo por el siguiente método, se depositó la zeolita en un matraz con ácido clorhídrico (HCl) a 0.1N por un período de 6 días a una temperatura constante de 50° C. Al finalizar se lavó, se filtró, se dejó secar y posteriormente se recogió el catalizador en su forma ácida (ZCM). Se prepararon diferentes catalizadores, con diferentes cantidades de silicón (0.2, 0.6, 1, y 1.5 mL) en presencia de peróxido y heptano a 70° C obteniendo los siguientes catalizadores modificados (ZCM1, ZCM2, ZCM3 y ZCM4) [57,77]. El catalizador se colocó en el reactor de lecho fijo, y después se colocó en el sistema catalítico. Para regenerar el catalizador y activar los sitios ácidos antes de cada reacción se le dio un tratamiento térmico en atmósfera de aire por 5 h y con atmósfera de nitrógeno por 3 h a la temperatura de 550° C.



## 2.4.2 MÉTODO EXPERIMENTAL PARA LA INVESTIGACIÓN DE LA ACTIVIDAD Y LA SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR

Esta investigación de la actividad y la selectividad catalítica se realizó en un reactor de lecho fijo, el estudio se realizó en un intervalo de temperatura de 350, 400, 450 y 500° C. Una vez listo el catalizador se prepararon las soluciones con una relación molar tolueno / etanol de 2:1, 3:1, 4:1 y 5:1. Se trabajó con una velocidad espacial másica de alimentación (WHSV) de 0.6, 2, 2.5, 2.8 y 3.1 h<sup>-1</sup>. La reacción se llevó a cabo en un sistema gas-sólido donde el sólido es el catalizador y el gas es el reactante. Los productos líquidos de la reacción fueron analizados por cromatografía de gases y se utilizó una columna empacada con Bentone 34 para la fase orgánica [40, 46 y 55].



## 2.5 SISTEMA ANALÍTICO

El equipo utilizado en éste análisis fue un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 II (figura 8), el cual está acoplado a un detector de conductividad térmica, cuenta con una columna de Porapack Q y una columna de Bentone 34. La columna Bentone 34 separa la fase orgánica que consiste de benceno, tolueno, etilbenceno, *p*-xileno, *m*-xileno, *o*-xileno, y etiltolueno [40]. La columna Porapack Q separa la fase gaseosa compuestos de carbono de C1 a C4 como: etileno, etano, propano, propileno, n-butano, butileno y la fase acuosa que consiste de etanol y agua [78].

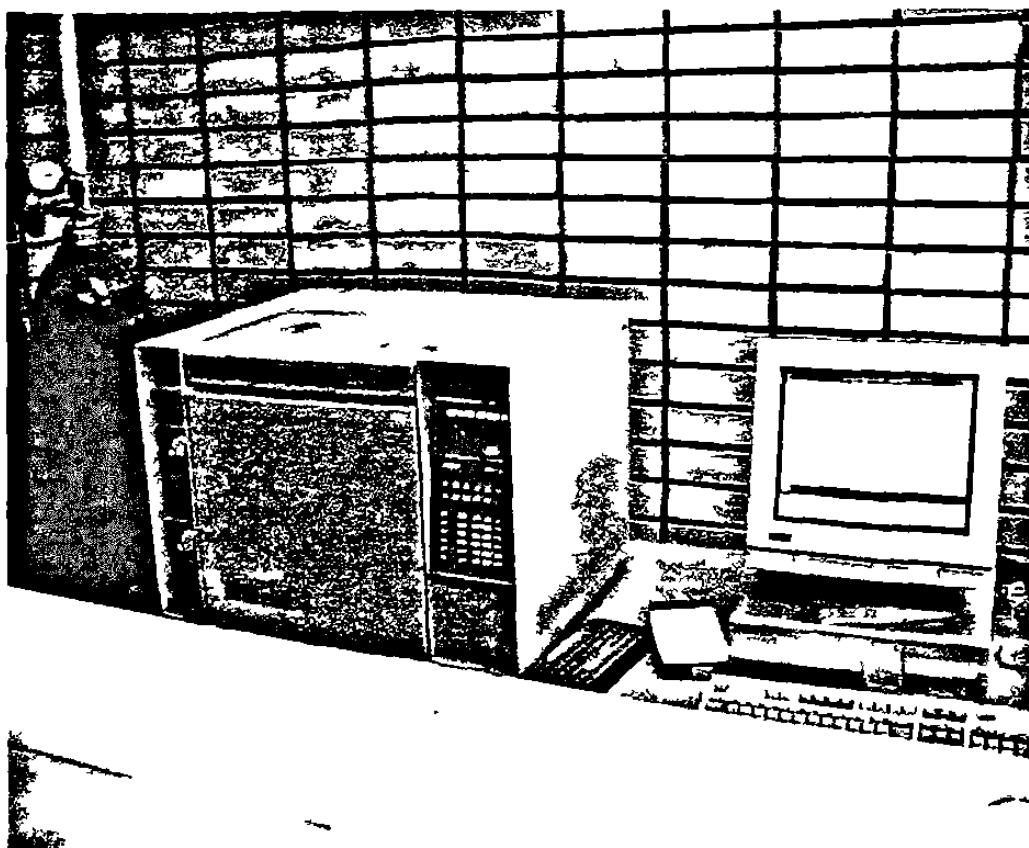


Figura 8. Cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 II.

Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron seleccionadas de acuerdo a las condiciones utilizadas por Gallegos [79]. Las características de las condiciones de operación del cromatógrafo se presentan en la tabla 2.

**Tabla 2.** Condiciones experimentales de trabajo en el cromatógrafo de gases HP 5890 II, con la columna Bentone 34 para el análisis de la fase orgánica.

TEMPERATURAS	
ELEMENTO	TEMPERATURA
INYECTOR	230° C
DETECTOR	280° C
PROGRAMA DE TEMPERATURA DE COLUMNA	
TEMPERATURA INICIAL	90° C
TIEMPO INICIAL	0 min
RAMPA DE ASCENSO DE TEMPERATURA	0
TEMPERATURA FINAL	90° C
TIEMPO FINAL	30 min
FLUJO	
GAS	HELIO
PUREZA	99.99 %
FLUJO cm <sup>3</sup> /min	50

# **CAPÍTULO III**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### 3.1 CARACTERIZACIÓN

Mediante el análisis de Difracción de rayos X por el método de polvo (DRX), se obtuvieron difractogramas de la zeolita que corresponde al patrón de difracción [80] 25-1349  $[(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_6 (\text{Si},\text{Al})_{36} \text{O}_{72} 20\text{H}_2\text{O}]$ , (ver figura 9). La zeolita es identificada como clinoptilolita, los picos más característicos están reconocidos en  $2\theta$  igual a  $9.85^\circ$ ,  $22.4^\circ$  y  $30^\circ$  [81]. Utilizando un refinamiento con el software Powdercell 2.1 obtenemos los parámetros de celda de  $a = 17.69(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.94(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.40(5) \text{ \AA}$  y  $\beta = 116.41^\circ$ .

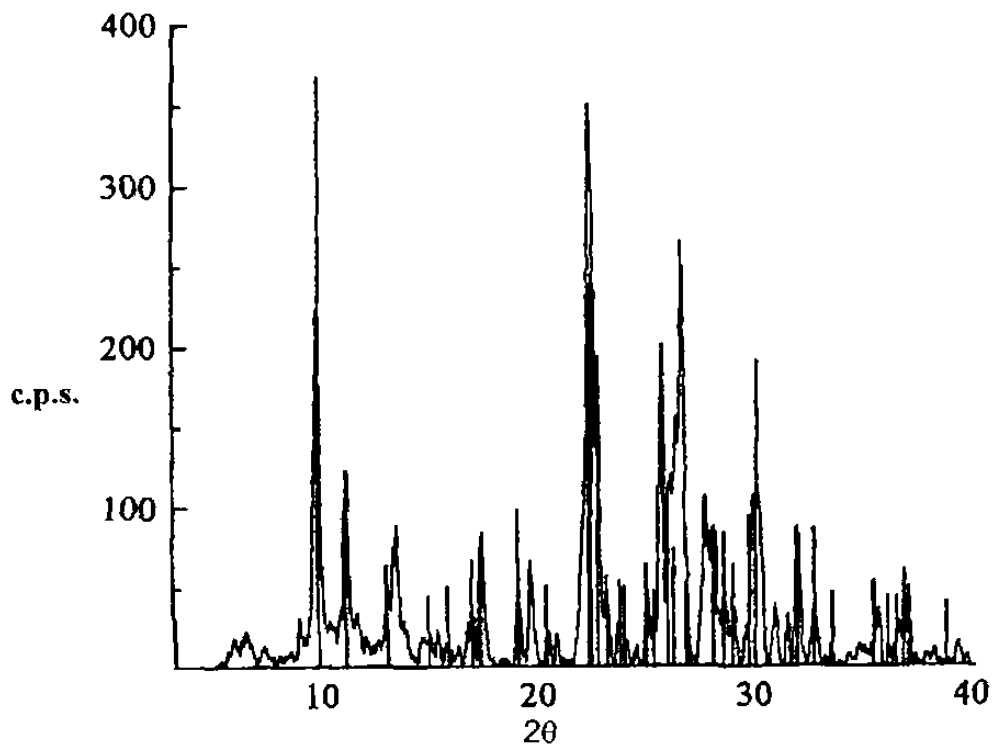


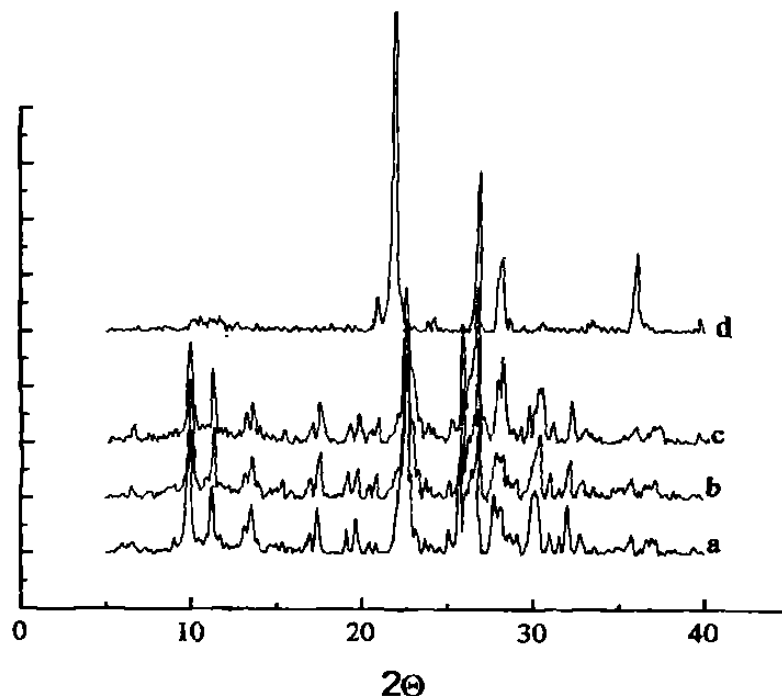
Figura 9. Patrón de difracción de rayos x de la clinoptilolita natural.

Esta identificación está soportada por las características específicas de la clinoptilolita [13,82]:

1) La relación Si/Al es mayor que 4 y el contenido de sodio (Na) y potasio (K) es mayor al contenido de calcio (Ca), en la tabla 3 se presenta el análisis químico por el método de absorción atómica.

2) La zeolita clinoptilolita es estable a los 700° C, en la figura 10a, 10b y 10c se observan los difractogramas de la clinoptilolita con diferentes tratamientos térmicos (25, 377 y 600° C), mostrando que no hay cambio de fase de la muestra, el cambio de fase se presenta arriba de los 700° C, (figura 10d).

La temperatura máxima utilizada en este trabajo fue de 550° C por lo que se trabajó con un catalizador cristalino y con un área superficial de 23.3 m<sup>2</sup>/g.

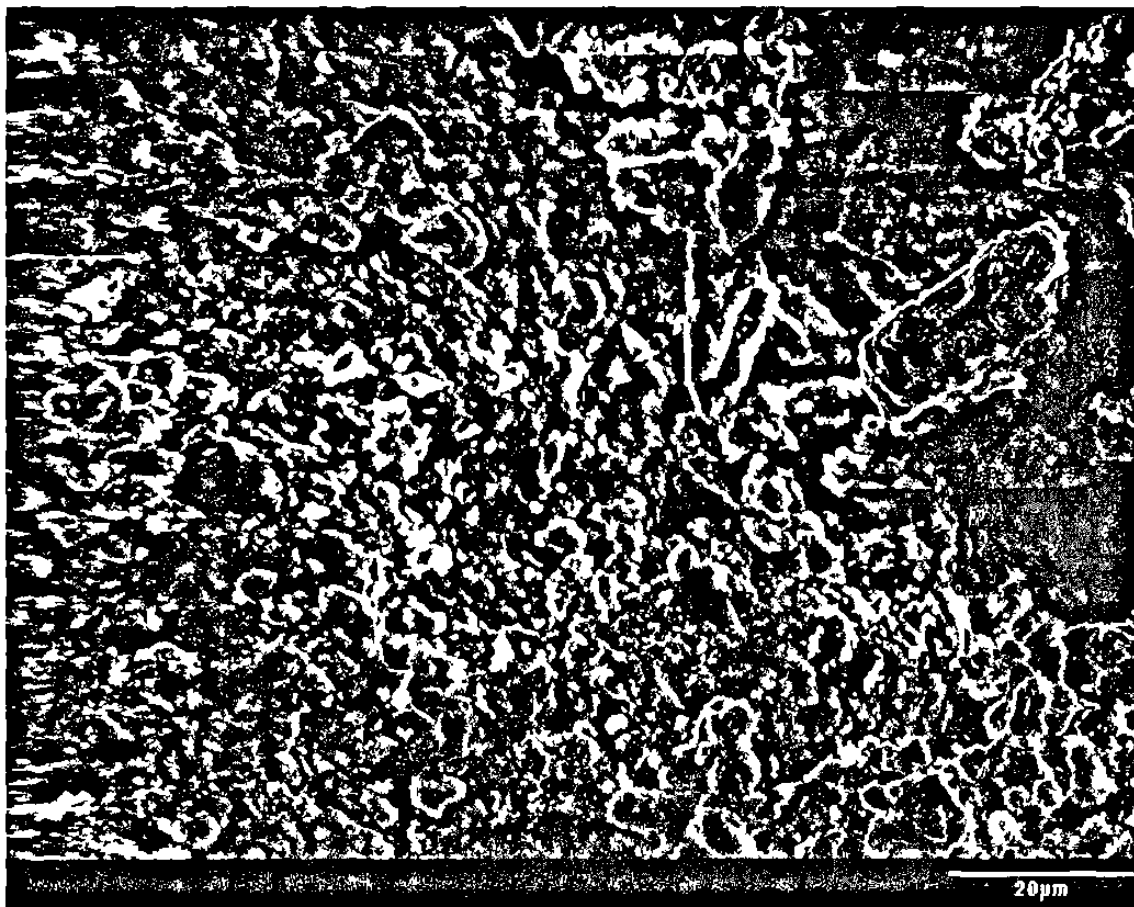


**Figura 10.** Difractogramas de la zeolita clinoptilolita natural a diferentes temperaturas, a) Temperatura ambiente, b) 377° C, c) 600° C y d) 950° C.

**Tabla 3.** Composición química de la clinoptilolita natural.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>
%	62.36	13.14	2.72	3.99	1.2	1.63	0.92	0.02	0.39	8.32	5.33

En la imagen de SEM, se observa la morfología de la zeolita, en la cual se muestra que los cristales tienen formas alargadas y con un tamaño de cristal de 2 a 15  $\mu\text{m}$  (ver figura 11), por otro lado a las zeolitas con tamaño de cristal en este rango se les atribuye la mejor eficiencia en la conversión del tolueno, obtenido en la reacción de alquilación del tolueno utilizando zeolitas como catalizador [83].

**Figura 11.** Imagen de la clinoptilolita por SEM con un tamaño de cristal entre 2 a 15  $\mu\text{m}$ .

### 3.2 DESPROPORCIÓN DEL TOLUENO

La conversión de tolueno y la selectividad de la reacción para la obtención de compuestos *para*-alquilaromáticos tanto en la alquilación de tolueno con etanol como en la desproporción del tolueno, fue estudiada de acuerdo a una serie de pruebas realizadas.

Para tratar de esclarecer, la formación de los productos deseados (*p-x*) primero se llevó a cabo la desproporción del tolueno.

La conversión de tolueno se calcula mediante la siguiente ecuación [77-79].

$$\% \text{ conversión}_T = (A_T - F_S) / A_T \times 100, \quad 3-1$$

siendo

$$A_T = \%T \times PM_T \times (F_E \times \rho_M / PM_M), \quad 3-2$$

y

$$F_S = \rho_p \times F_E \times \%W_T, \quad 3-3$$

donde:

$A_T$  es el flujo de alimentación del tolueno al reactor (g / min).

$\%T$  es el porcentaje molar de tolueno en el reactivo.

$\rho_M$  es la densidad de la mezcla (g / mL).

$F_E$  es el flujo de alimentación de la mezcla (mL / min).

$PM_M$  es el peso molecular de la mezcla (g / mol).

$PM_T$  es el peso molecular del tolueno (g / mol).

$F_s$  flujo de tolueno que sale con los productos por unidad de tiempo (g/min).

$\rho_p$  es la densidad del producto (g / mL).

$\%W_T$  es porcentaje en peso de tolueno en el análisis cromatográfico, con respecto al total del peso de la fase orgánica.

La producción selectiva del *para*-xileno (*p*-X) con respecto a los tres isómeros del xileno, esto es, la cantidad del *p*-X entre la cantidad total de los isómeros del xileno [50], se calcula como:

$$S = p\text{-X} / (p\text{-X} + m\text{-X} + o\text{-X}) \times 100, \quad 3-4$$

donde

S es la producción selectiva del *p*-X.

*p*-X es el isómero del *para*- xileno.

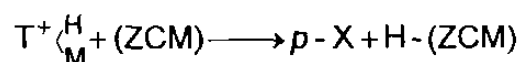
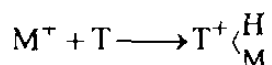
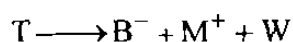
*m*-X es el isómero del *meta*- xileno.

*o*-X es el isómero del *orto*- xileno.

La desproporción del tolueno es una reacción de sustitución electrofílica de Friedel- Crafts. Las moléculas del tolueno se rompen formando benceno  $B^-$  y  $CH_3^+$ . Estas moléculas junto con el tolueno entran en los poros del catalizador donde se forma el *p*-X.



De acuerdo a Sotelo [84], se propone el siguiente mecanismo para la desproporción del tolueno:



donde:

B es benceno.

T es tolueno.

M<sup>+</sup> es metilo.

W son los subproductos.

p-X es el para-xileno.

La actividad catalítica mostrada en la zeolita clinoptilolita (ZCM) se le atribuye a la presencia de los sitios ácidos, debido al proceso de intercambio iónico, con la solución de ácido clorhídrico (HCl) [64,85], aumentando la relación Si/Al del esqueleto de la zeolita clinoptilolita debido a la pérdida de Al de la estructura aniónica, desaluminación producida por la solución ácida HCl [70,86], con un tratamiento térmico posterior se producen los sitios ácidos, modificando la densidad electrónica, permitiendo que el tolueno reaccione y se

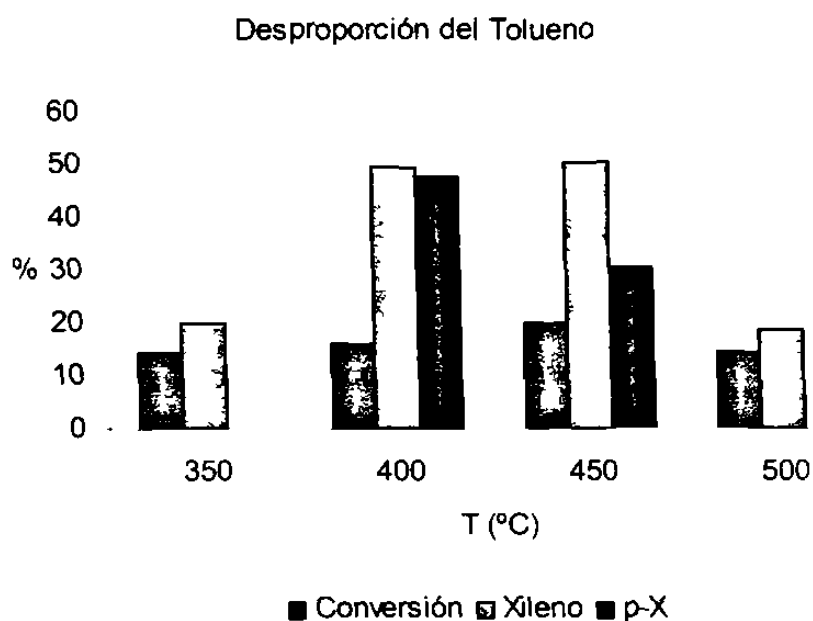
transforme en una primer etapa en benceno y el metilo  $\text{CH}_3$ - y esté pueda reaccionar con el tolueno para producir los isómeros de xileno.

Los principales productos de la desproporción del tolueno son el benceno y los isómeros del xileno. En la Tabla 4 se muestran los resultados de la conversión del tolueno, la selectividad del grupo xileno y la selectividad del isómero *p*-X, en la reacción de desproporción del tolueno variando la temperatura de 350 a 500° C utilizando el catalizador clinoptilolita ZCM.

**Tabla 4.** Resultados de la conversión y la selectividad de la desproporción del tolueno sobre la zeolita natural clinoptilolita (ZCM).

Temperatura ° C	350	400	450	500
Velocidad espacial másica (WHSV) $\text{h}^{-1}$	2	2	2	2
Conversión del Tolueno % en peso	14.3	16.2	20	14.4
Selectividad de los productos en la fase orgánica %				
Xileno	19.8	49.4	50.6	18.7
Etiltolueno	---	---	---	---
Benceno	37.8	47.1	47.6	56.2
$\text{C}^+_5$ hidrocarburos alifáticos	42.4	3.5	1.8	25.1
Hidrocarburos aromáticos colaterales	---	---	---	---
Selectividad del <i>p</i> -xileno	---	47.9	30.4	---
Selectividad de ( <i>m</i> - y <i>o</i> -) xileno	100	52.1	69.6	100
Selectividad del <i>p</i> -etiltolueno	---	---	---	---
Selectividad de ( <i>m</i> - y <i>o</i> -) etiltolueno	---	---	---	---

En la figura 12 se observa que al aumentar la temperatura aumenta la conversión presentando un máximo de 20% en 450° C con una selectividad del isómero *p*-xileno de 30.4%. Sin embargo en 400° C tenemos un 47.9% de selectividad del *p*-xileno con una conversión del 16.2 %. De acuerdo con la reacción de desproporción del tolueno  $2T \rightarrow B + X$  [45], la relación benceno / xileno es 1, lo cual concuerda con los resultados obtenidos que son aproximadamente 1 en 400 y 450° C, (ver tabla 4).



**Figura 12.** Se presenta la conversión del tolueno, el contenido del grupo xileno y la selectividad del para-xileno en función de la temperatura sobre la zeolita natural clinoptilolita (ZCM).

00151108

El problema que presenta los catalizadores del tipo clinoptilolita natural modificados en las reacciones de la alquilación del tolueno y la desproporción del tolueno es la desactivación por efecto de la coquización.

La desactivación de los catalizadores en el proceso de formación de hidrocarburos a partir de estas reacciones tiene tres causas principales:

- a) La deposición de residuos carbonáceos en el interior y la superficie externa de las zeolitas clinoptilolitas naturales modificadas (coquización).
- b) Una pérdida de actividad irreversible debido al efecto nocivo del flujo de alimentación en la estructura de la zeolita.
- c) Durante la eliminación del coque en la regeneración del catalizador, las altas temperaturas utilizadas pueden afectar a la estructura de la zeolita [87-88].

Junto con la deposición de coque en la zeolita se produce una disminución de la acidez del catalizador, la cual junto con el bloqueo de los canales es la responsable de la desactivación del catalizador. Normalmente el coque se deposita en los sitios más ácidos.

En general dentro del coque formado sobre una zeolita encontramos una parte que es soluble (formada por hidrocarburos alquilaromáticos o aromáticos policíclicos) y una parte que es insoluble (formada por compuestos con una relación H/C muy baja, cercanos a la grafitización). El envejecimiento del coque en la superficie del catalizador conlleva a un descenso progresivo de la relación de H/C [88-90].

La generación del coque se produce por oligomerización, ciclación y polimerización de los mismos productos de la reacción. Así en el caso de las zeolitas, la secuencia de formación del coque es la siguiente: olefinas, oligómeros, naftas, aromáticos y coque.

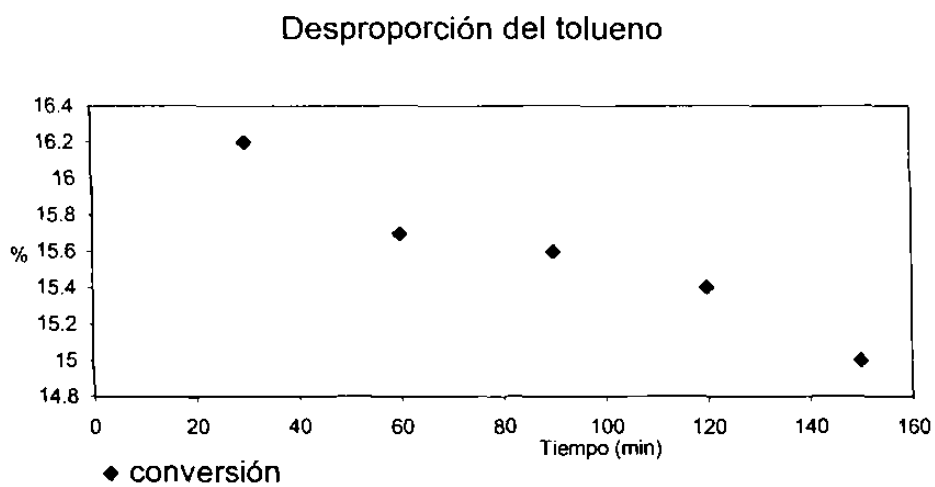
El mecanismo de la reacción de formación del coque parece ser, en un primer momento, por acción de los carbenos, esta reacción es relativamente lenta. Posteriormente parece que la reacción se establece directamente entre los reactivos con los precursores del coque aumentando la velocidad de formación del coque desactivante [88-90].

En el caso de las zeolitas la estructura de los poros internos tiene una gran influencia en la velocidad de la formación y de la acumulación del coque desactivante. Así, las estructuras con poros monodimensionales y con grandes cavidades internas de poro tienen una mayor posibilidad de acumular depósitos más grandes de coque. Las estructuras con intersección entre canales parecen tener una desactivación menor en parte por la presencia del efecto del tráfico molecular [91], que establece que moléculas de mayor tamaño, que se han generado en los canales más pequeños, puedan escapar por los canales perpendiculares de mayor diámetro.

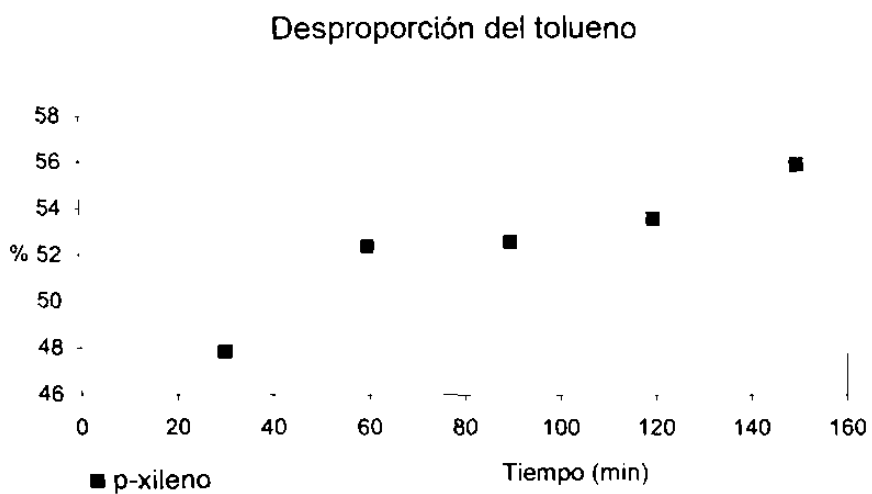
Esto permite que exista una selectividad respecto a los estados de transición en la formación del coque cuando estos provengan de una reacción bimolecular, pues el espacio interno de las intersecciones de los poros es

suficientemente pequeño como para impedir estados de transición de dos moléculas de tamaño grande (por ejemplo compuestos alquilmonoaromáticos, o poliaromáticos). Dejaifve *et al.* [92] mostraron que la deposición de residuos carbonáceos en zeolitas se producía inicialmente más en la superficie externa del catalizador que en los sitios activos dentro del catalizador. Schultz *et al.* [93] estudiando la oligomerización de las olefinas sobre la ZSM-5, propuso que los precursores de los catalizadores se generaban en el interior de la zeolita, pero que debido a la baja densidad de sitios activos en el catalizador estos precursores tienen una alta movilidad, se pueden desadsorber y emigrar a la superficie externa de la zeolita.

En la figura 13 a) se presenta la conversión del tolueno en función del tiempo en la reacción de desproporción del tolueno. La desactivación de la zeolita durante el proceso de transformación de hidrocarburos, ocurre debido a la formación de coque sobre los sitios ácidos del catalizador, debido a las reacciones paralelas o consecutivas a la reacción principal. Guisnet y Magnoux [88] proponen 2 modelos de desactivación por depósito de coque: el de los sitios cubiertos y el de bloqueo de poros, donde el efecto de la desactivación por coque, empieza más pronunciado cuando la desactivación es debido al bloqueo de los poros.



a)



b)

**Figura 13.** a) Conversión del tolueno en función del tiempo en la desproporción del tolueno b) la selectividad del *p*-X en función del tiempo en la desproporción del tolueno sobre la zeolita natural clinoptilolita (ZCM).

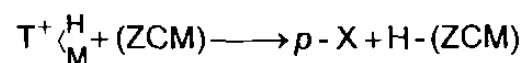
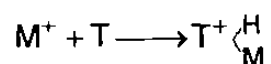
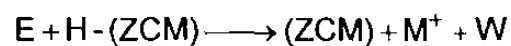
El coque se deposita en los centros ácidos externos de la zeolita, inhibiendo la isomerización del *p*-X a *m*-X y *o*-X en la salida del poro, paralelo al envenenamiento de los sitios ácidos por el coque, ocurre un bloqueo en los canales, provocando una disminución del diámetro efectivo de los canales de la clinoptilolita y evitando una difusión interna de los reactivos o productos. Esto quiere decir que a medida que transcurre el tiempo disminuye el grado de conversión del tolueno pero se incrementa la selectividad del isómero *p*-xileno, como lo muestra los resultados, (ver figura 13 b).



### 3.3 ALQUILACIÓN DEL TOLUENO CON ETANOL

Durante la reacción de alquilación del tolueno se obtiene los productos en tres fases: la fase gaseosa, acuosa y orgánica. Donde los principales productos en la fase orgánica son etiltolueno, xileno y benceno. La reacción de alquilación del tolueno con etanol es una reacción de sustitución electrofílica de Friedel-Crafts [73]. Las moléculas de tolueno y etanol se rompen, penetran en los canales de la zeolita, el tolueno se ioniza debido a los sitios ácidos de la zeolita permitiendo que el ion carbonio se una al anillo bencénico formando compuestos para-alquilaromáticos [94].

Basado en la alquilación de Friedel-Crafts y de acuerdo con Kaeding y Hunger [95-96] nosotros proponemos el siguiente mecanismo para la alquilación de tolueno con etanol, como una posible ruta de formación de xileno.



Donde:

E es etanol.

T es tolueno.

M<sup>+</sup> es metilo.

W son los subproductos.

p-X es el para-xileno.

Considerando una reacción del tipo Friedel-Crafts catalizada con zeolita y considerando una reacción bimolecular en la cual dos reactantes A y B posiblemente diferentes en el tamaño producen una serie de productos designado como P de alto peso molecular esto es:



Considerando que la etapa que controla la velocidad es la reacción de superficie en la que intervienen mecanismos de un sitio o sitio dual, esto es usando la cinética de Langmuir-Hinshelwood, y asumiendo que hay competitividad entre A, B y P por el espacio del volumen interior de la zeolita, la ecuación de velocidad se puede escribir como:

$$r = \frac{kK_A K_B [A][B]}{(1 + K_A [A] + K_B [B] + K_P [P])^2} \quad 3-6$$

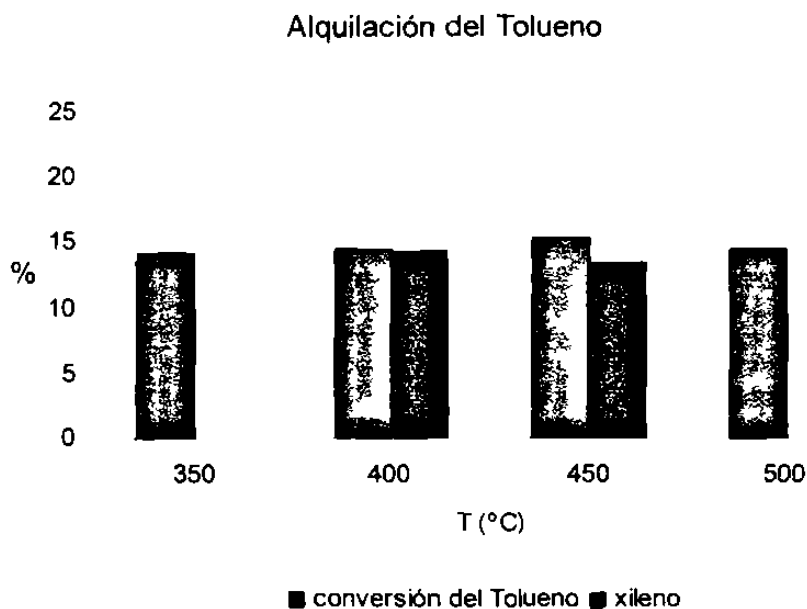
Derouane [73], relaciona la velocidad de reacción con la conversión y la relación  $K_P/K_B$ . Si  $K_P/K_B=1, 5, 10, \text{ o } 20$  el efecto de la inhibición del producto es mas notorio. En base en lo anterior encuentra que para reacciones catalizadas con zeolitas o catalizadores microporosos en una reacción bimolecular es preferible trabajar con un reactor continuo.

### Alquilación del tolueno con etanol

**Tabla 5.** Resultados de conversión y selectividad de la alquilación del tolueno con etanol sobre la zeolita clinoptilolita ácida (ZCM).

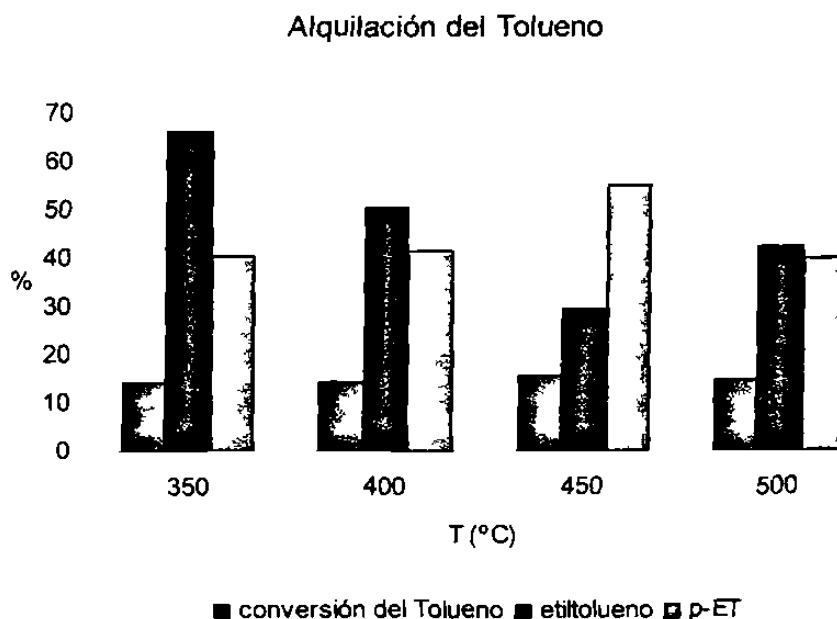
Temperatura °C	350	400	450	500
Velocidad espacial másica (WHSV) h <sup>-1</sup>	2	2	2	2
Relación T / E	3	3	3	3
Conversión del tolueno % de peso	14.2	14.5	15.5	14.6
Selectividad de los productos en la fase orgánica %				
Xileno	---	14.3	13.4	---
Etiltolueno	66.3	50.7	29.4	42.2
Benceno	6.2	10.3	0.7	33
C <sup>+</sup> <sub>5</sub> hidrocarburos alifáticos	27.5	24.6	53.9	24.8
Hidrocarburos aromáticos Colaterales	---	---	2.5	---
Selectividad del <i>p</i> -xileno	---	---	---	---
Selectividad de ( <i>m</i> - y <i>o</i> -) xileno	---	100	100	---
Selectividad del <i>p</i> -etiltolueno	40.4	41.5	55.2	39.8
Selectividad de ( <i>m</i> - y <i>o</i> -) etiltolueno	59.6	58.5	44.8	60.2

En la tabla 5 se muestran los resultados de la conversión del tolueno, la producción del grupo etiltolueno, la producción del grupo de xileno en la reacción de alquilación del tolueno con etanol a diferentes temperaturas, utilizando el catalizador ZCM. En la figura 14 no apareció el compuesto *p*-X en todo el intervalo de temperaturas, por otro lado apareció el grupo de xileno en el intervalo de 400 a 450 °C, y se presentó un máximo de 15.5 % de actividad de tolueno en 450°C.



**Figura 14.** Dependencia de la conversión del tolueno y la producción del grupo de xileno sobre la zeolita natural clinoptilolita (ZCM) con respecto a la temperatura

Por otro lado tenemos la producción del grupo de etiltolueno en todo el intervalo de temperatura, observando que al aumentar la temperatura disminuye la producción del grupo y aumenta la selectividad del isómero del *p*-etiltolueno (ver la figura 15). Se observó un máximo del isómero *p*-etiltolueno de 55.2 %, que corresponde al máximo en la conversión del tolueno a la temperatura de 450° C. Lo anterior se explica en el hecho de que al decationizar la zeolita se produjo una modificación en el camino de la difusión, por lo que las moléculas tuvieron una mayor movilidad en el interior de los canales de la zeolita.



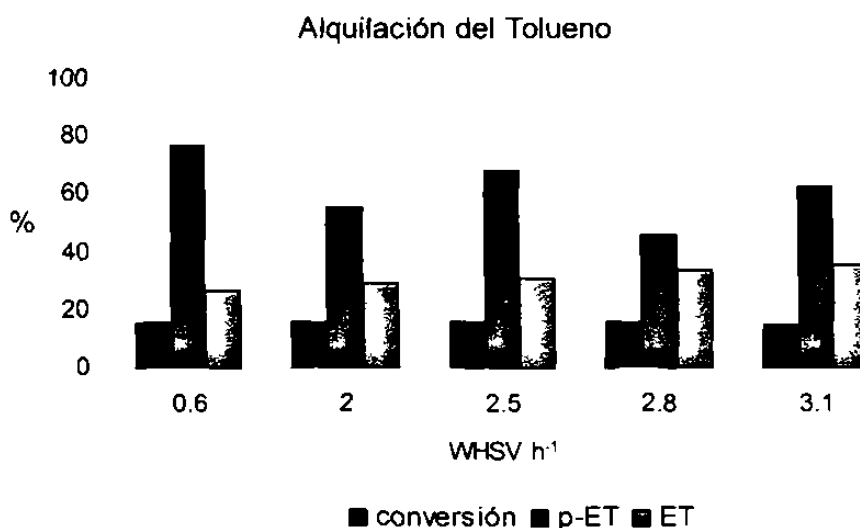
**Figura 15.** Dependencia de la conversión del tolueno, la producción del grupo de etiltolueno y la selectividad del isómero del *p*-ET, con respecto a la temperatura sobre la zeolita natural clinoptilolita (ZCM).

La tabla 6 presenta los resultados obtenidos después de las pruebas catalíticas en el proceso de alquilación del tolueno con etanol a 450° C, se muestran los resultados de la conversión del tolueno, la producción de etiltolueno y la selectividad del isómero *p*-ET, a diferentes velocidades másicas de alimentación. La velocidad espacial másica de alimentación (WHSV) no muestra una influencia determinante en la conversión del tolueno en este rango (0.6 a 3.1 h<sup>-1</sup>). La conversión del tolueno se mantiene prácticamente constante en 15.3 %, (ver la figura 16). Este resultado concuerda con los obtenidos por Elizondo [26], en una zeolita MEL (ZSM-11), en el cual la conversión del

tolueno, en la reacción de alquilación del tolueno con etanol utilizando la zeolita sintética ZSM-11, donde no se presentó una influencia determinante al variar WHSV en el rango de 2 – 120 h<sup>-1</sup>, con una relación molar tolueno / etanol de 3/1.

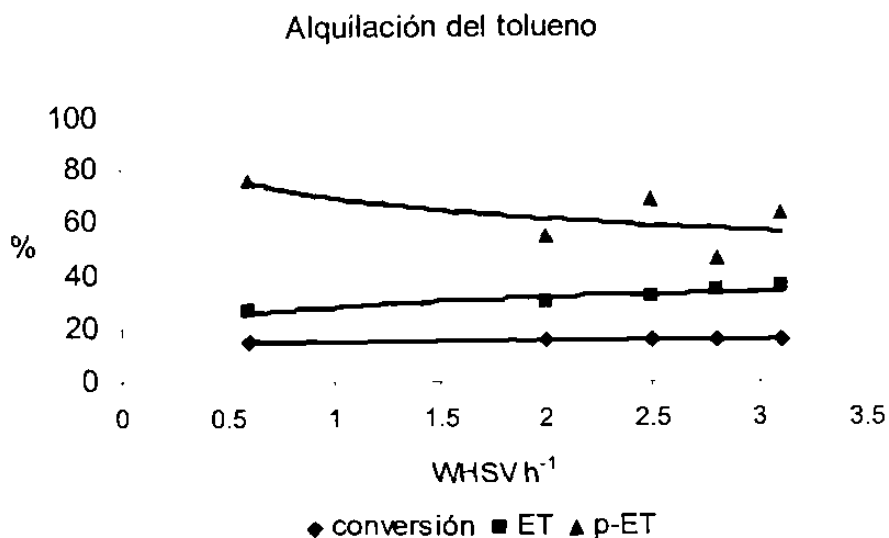
**Tabla 6.** Resultados de la conversión y los productos de la reacción de alquilación del tolueno con etanol a diferentes velocidades espacial másicos de alimentación (WHSV) en el catalizador ZCM.

Temperatura	450	450	450	450	450
Velocidad espacial másica (WHSV) h <sup>-1</sup>	0.6	2	2.5	2.8	3.1
Relación T/E	3	3	3	3	3
Conversión del Tolueno % en peso	15.6	15.5	15.7	15.6	15.1
Selectividad de los productos en la fase orgánica %					
Xileno	38.9	13.4	22.9	---	---
Etiltolueno	26.7	29.4	31.1	34.5	35.4
Benceno	0.94	0.7	0.9	0.8	1.2
C <sup>+</sup> <sub>5</sub> hidrocarburos alifáticos	34.2	53.9	45.1	64.7	63.4
Hidrocarburos Aromáticos Colaterales	0	2.5	---	---	---
Selectividad del <i>p</i> -xileno	0	0	0	---	---
Selectividad de ( <i>m</i> - y <i>o</i> -) xileno	100	100	100	---	---
Selectividad del <i>p</i> -ET	76.6	55.2	68.1	46.3	62.9
Selectividad de ( <i>m</i> -, <i>o</i> -) etiltolueno	23.3	44.8	31.9	53.7	37.1



**Figura 16.** Dependencia de la conversión del tolueno, la selectividad del grupo de etiltolueno y la selectividad del isómero del *p*-ET con respecto a la velocidad espacial másica de alimentación.

El contenido del grupo ET varía de 26 a 35% al variar la WHSV, presentando un máximo del grupo ET en 35.4% en 3.1 h<sup>-1</sup> y una selectividad del *p*-ET de 62.9%. Esto puede ser debido a que cuando se aumenta la WHSV las moléculas pequeñas tienen mayor facilidad de salir, lo que se ve reflejado en la gran cantidad de compuestos de hidrocarburos alifáticos que se producen, (ver tabla 6) y por otro lado el grupo etilo CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>- tienen menor tiempo para romperse por lo que se produce el grupo de ET. En la figura 17 se observa la tendencia del comportamiento de que al aumentar la producción del grupo de ET, la selectividad del *p*-ET disminuye desde 0.6 hasta 2.8 WHSV.



**Figura 17.** Relación de la selectividad del grupo de etiltolueno y la selectividad del isómero del p-ET con respecto a la velocidad espacial másica de alimentación.

De acuerdo con el modelo de la película, los reactivos, en su paso de la fase gaseosa a la superficie del catalizador, se enfrentan con una resistencia en forma de película hipotética en la vecindad de la superficie, lo que dificulta el transporte.

Utilizando la ley de Fick, la velocidad de difusión  $\vec{j}_A = \frac{dn}{dt}$  velocidad del componente A a través de una sección transversal es,

$$\vec{j}_A = -D_A \nabla C_A \tag{3-7}$$

$D_A$  es el coeficiente de difusión de (cm<sup>2</sup>/s)

$\nabla C_A$  es el gradiente de concentración de A (mol/cm<sup>4</sup>)



En una sola dimensión

$$J_A = -D_A \frac{dC}{dx} = \frac{D}{e} (C_g - C_s). \quad 3-8$$

Finalmente

$$J_A = k_t (C_g - C_s), \quad 3-9$$

donde

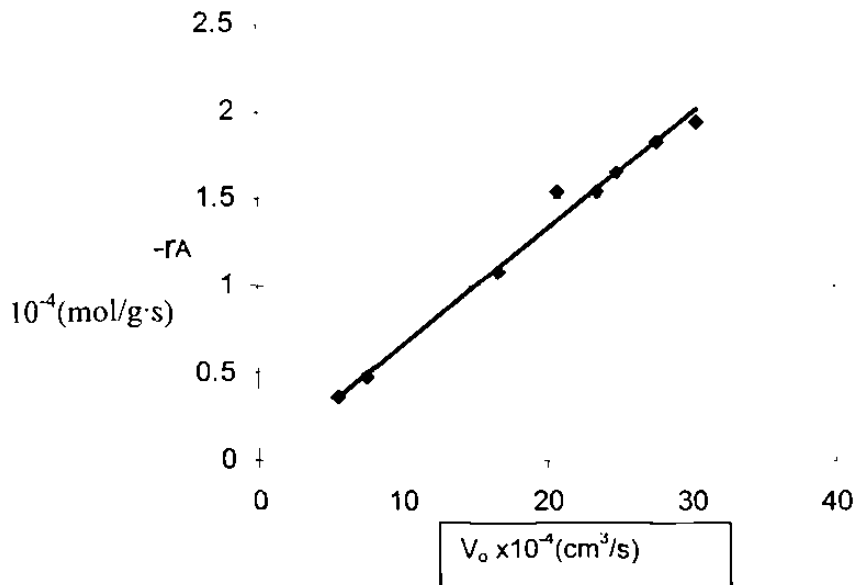
$$k_t = \frac{D}{e} \text{ coeficiente de transporte (cm/s).}$$

$C_g$  es la concentración del reactivo en la fase gaseosa ( $\text{mol/cm}^3$ ).

$C_s$  es la concentración del reactivo en la superficie del catalizador ( $\text{mol/cm}^3$ ).

$e$  es el espesor de la película.

En la figura 18 se observa que la velocidad de reacción  $-r_A$  depende en forma lineal del flujo volumétrico  $v_0$ , (ec. 2-17) y de acuerdo al modelo de la película cuando la rapidez de reacción es independiente del flujo volumétrico de reactivo, se ha vencido la resistencia que la película opone al transporte de las especies químicas de la fase gaseosa [97]. De los resultados de la figura 18 se determinó que la reacción heterogénea no ha vencido la resistencia de la película en la superficie del catalizador que se opone al transporte de masa, por lo que contribuye solo con una parte de la reacción global.



**Figura 18.** Relación de la velocidad de reacción  $-r_A \times 10^{-4} \text{ (mol/g}\cdot\text{s)}$ , con respecto al flujo volumétrico,  $v_o \times 10^{-4} \text{ (cm}^3/\text{s)}$ .

Ecuación general que describe la difusión y reacción es la siguiente:

$$\frac{d}{dr} (W_{Ar} r^2) - r_A \rho_c r^2 = 0. \tag{3-10}$$

Donde

$-r_A$  rapidez de reacción por unidad de masa.

$W_{Ar}$  el flux molar ( $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ).

$$W_{Ar} = J_A + B_A$$

$B_A$  es el flux de volumen del fluido ( $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ).

$$B_A = C_A V$$

$C_A$  es la concentración de A ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ).

$\mathbf{V} = \sum_i^n y_i \mathbf{V}_i$  es la velocidad molar media (cm/s).

$y_i$  es la fracción molar de la especie  $i$

$\mathbf{V}_i$  es la velocidad de la partícula de la especie  $i$ .

$\mathbf{J}_A$  es la velocidad de difusión de A (mol/cm<sup>2</sup>·s). ec.(3-7)

$$\mathbf{J}_A = -D_e \nabla C_A, \quad 3-7$$

$$D_e = \frac{D_A \phi_p \sigma}{\tau}. \quad 3-11$$

$D_e$  coeficiente de difusión efectivo.

$D_A$  coeficiente de difusión.

$\tau$  tortuosidad = distancia real que una molécula viaja entre dos puntos /  
distancia más corta entre esos dos puntos.

$\phi_p$  porosidad del gránulo = volumen de espacio hueco / volumen total.

$\sigma$  factor de construcción .

Como se ve en la ecuación diferencial ec. (3-10), en la deducción de las expresiones de velocidad para reacciones catalíticas han de tenerse en cuenta los distintos procesos que pueden ofrecer resistencia a la reacción, como son para una partícula de catalizador poroso los siguientes: la resistencia de la película gaseosa, la resistencia a la difusión en los poros, la resistencia en la

superficie, la resistencia a la difusión de los productos (aproximadamente cincuenta), y la resistencia al flujo de calor. Además se tiene que considerar la determinación de los coeficientes de difusión aproximadamente de cincuenta productos que se forman en esta reacción más los coeficientes de los dos reactivos, determinar la etapa controlante, así como la problemática del mecanismo real de la reacción en un rango amplio de parámetros del proceso, que puedan hacer importante otras resistencias, y la problemática de la combinación de resistencias, lo que complica la solución de la ecuación diferencial para el proceso global de la reacción heterogénea entre fluidos catalizados por sólidos zeolíticos.

En la tabla 7 se presentan los resultados obtenidos de las pruebas catalíticas en el proceso de alquilación del tolueno con etanol variando la relación molar tolueno / etanol. La conversión del tolueno no presenta un cambio significativo al variar la relación molar T/E, permanece prácticamente constante en este rango de relaciones molares, presentando un máximo de 15.6 % en la relación 3/1, (ver figura 19).

La conversión del tolueno en la alquilación del tolueno obtenida sobre la zeolita natural clinoptilolita ácida no presentó una influencia determinante con respecto a los parámetros del proceso: temperatura (350 – 500 °C), relación molar (2:1, 3:1, 4:1, 5:1) y WHSV (0.6 a 3.1 h<sup>-1</sup>).

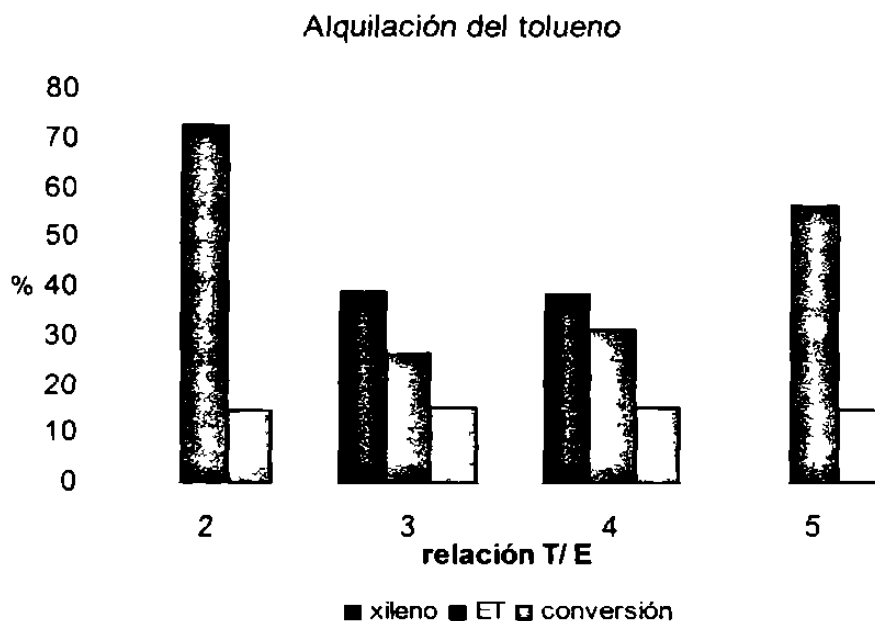
**Tabla 7.** Conversión y productos en la reacción de alquilación de tolueno con etanol sobre la muestra ZCM variando la relación molar.

Temperatura	450	450	450	450
Velocidad espacial másica (WHSV) h <sup>-1</sup>	0.6	0.6	0.6	0.6
Relación T/E	2	3	4	5
Conversión del Tolueno % en peso	14.9	15.6	15.2	14.7
Selectividad de los productos en la fase orgánica %				
Xileno	---	38.9	38.7	---
Etiltolueno	72.9	26.7	31.4	56.5
Benceno	6	1	2.3	5.6
C <sup>+</sup> <sub>5</sub> hidrocarburos alifáticos	21.1	34.2	27.7	37.9
Hidrocarburos Aromáticos Colaterales	---	--	---	---
Selectividad del <i>p</i> -xileno	---	0	0	---
Selectividad de ( <i>m</i> - y <i>o</i> -) xileno	---	100	100	---
Selectividad del <i>p</i> -etiltolueno	75.7	76.6	63.2	59.3
Selectividad de ( <i>m</i> - y <i>o</i> -) etiltolueno	24.3	23.3	36.8	40.7

El grupo de xileno apareció a las relaciones molares T/E 3/1 y 4/1 en estas condiciones no se obtuvo *p*-X.

En estas condiciones de operación, la temperatura, el flujo de alimentación y la relación molar, en la alquilación del tolueno con etanol sobre una zeolita clinoptilolita decateonizada no presentaron una selectividad al producto *p*-X.

Un método que se encontró para obtener selectividad del *p*-X es modificando la zeolita con capas de silicio.



**Figura 19.** Relación de la conversión del tolueno, el grupo de xileno y el grupo de etiltolueno con respecto a la relación molar.

Sin embargo se observa que el grupo de ET crece cuando aumentamos la relación molar tolueno/etanol, pero la selectividad del *p*-ET disminuye, presentando el mismo comportamiento que cuando variamos la temperatura y se observó el mismo comportamiento cuando variamos WHSV, (ver figura 20).

El comportamiento general observado es que la selectividad del grupo *p*-ET crece al aumentar la relación molar en el rango de 3 a 1 hasta 5 a 1, esto puede ser debido a que al aumentar las moléculas de tolueno estas bloquean e impiden la difusión aumentando la probabilidad de tener grupos etilos  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ , y grupos metilos  $\text{CH}_3\text{-}$ , produciendo etiltoluenos y xilenos, al aumentar la

relación molar esperaríamos que aumentara la reacción de desproporción de tolueno, aumentando la producción de xileno, sin embargo esta reacción se inhibe, no se produce xileno en la relación 2 a 1 y en la relación 5 a 1, por lo que se ve favorecido el grupo de ET. El *p*-ET decrece al aumentar la relación molar esto puede deberse a que en la salida del canal de la zeolita esté ocurriendo la isomerización hacia meta y orto *p*-ET, Paparatto [98].

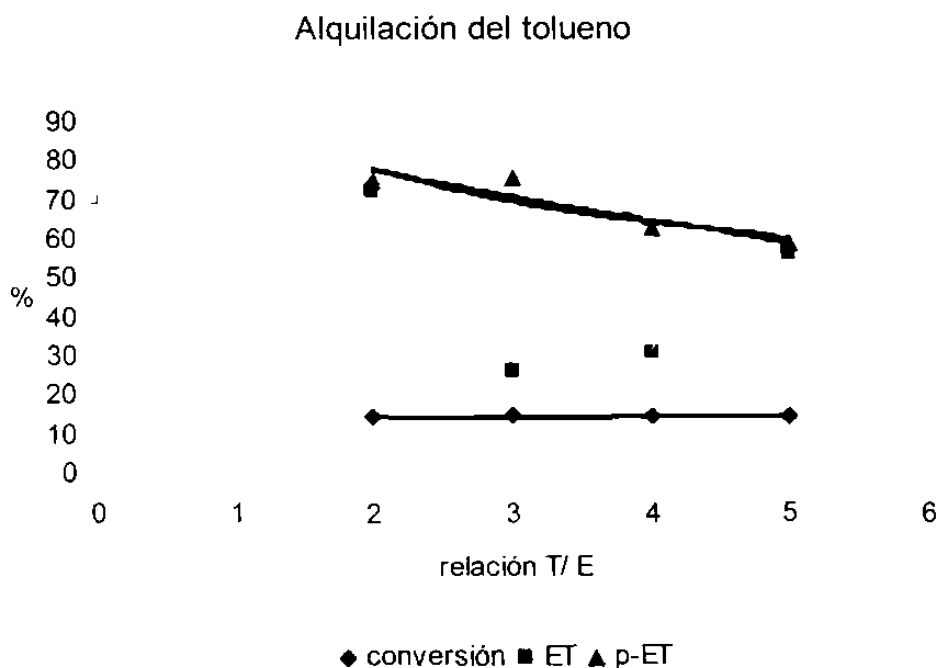
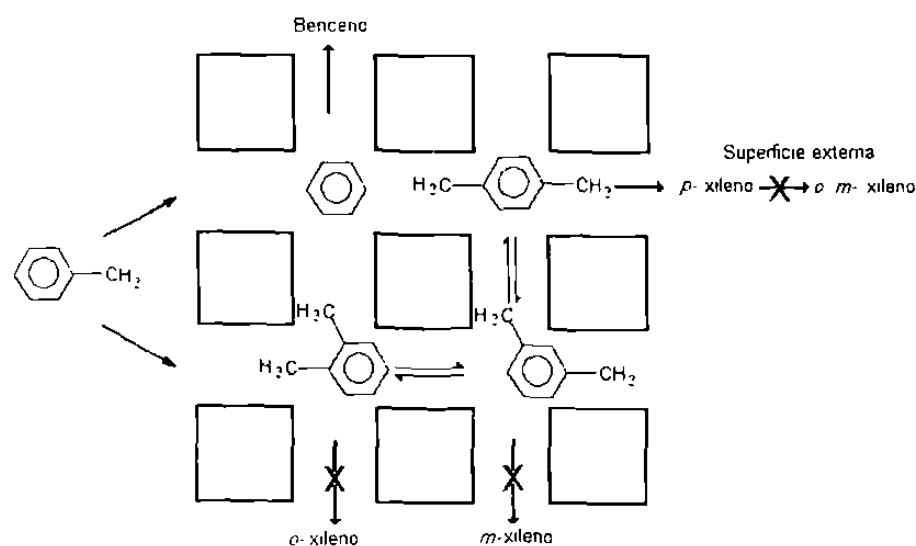


Figura 20. Relación del grupo de ET y el isómero *p*-ET con respecto a la relación molar.

### 3.4 ALQUILACIÓN DEL TOLUENO CON ETANOL SOBRE LA ZEOLITA CLINOPTILOLITA MODIFICADA CON SILICIO.

La reacción de sustitución electrofílica conduce preferentemente a las posiciones orto y para, Guisnet [99]. A fin de obtener una selectividad elevada en *p*-X debe de satisfacerse dos condiciones, Olah [100] 1) el *p*-X debe de ser el constituyente principal (en conjunto con el benceno y otros productos) al salir de los poros de la zeolita. 2) No debe de ocurrir la isomerización de *p*-X sobre la superficie externa de los cristales de la zeolita. Este efecto ocurre a pesar que los centros externos son inferiores a los centros internos.

Para satisfacer estas dos condiciones es necesario inhibir la desorción de los isómeros orto y meta, cuyo tamaño es ligeramente mayor al del isómero para, (ver la figura 21).



**Figura 21.** Condiciones que hay que satisfacer para tener una elevada selectividad del *p*-X.



Un método para satisfacer estas condiciones es modificar la zeolita en la superficie externa, Takehisa [44], Jin [57].

Con base a la catálisis selectividad de forma y de acuerdo a la hipótesis planteada, para aumentar la selectividad del isómero *para*-xileno, modificamos la zeolita clinoptilolita ácida (ZCM) con diferentes cantidades de sílice, obteniendo los siguientes catalizadores ZCM1, ZCM2, ZCM3 y ZCM4.

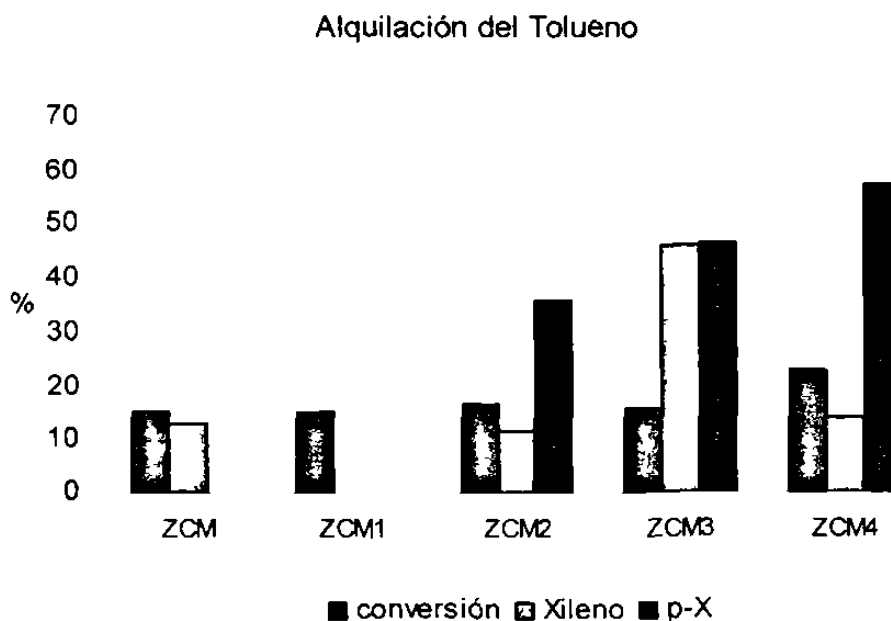
En la tabla 8 se presentan los resultados de la conversión y los principales productos de la fase orgánica de la alquilación del tolueno con etanol sobre las zeolitas ZCM, ZCM1, ZCM2, ZCM3 y ZCM4. La presencia de silicio en la zeolita resulto ser importante por varias razones. La sección transversal de los anillos y canales se alteraron al cambiar el tamaño, la carga eléctrica y el número de cationes, afectando significativamente el tamaño de las moléculas que pueden absorberse. Además el cambio en la ocupación cationica modificó la distribución de carga dentro de las cavidades y por lo tanto el comportamiento de adsorción, la actividad catalítica y la selectividad como lo muestran los resultados siguientes. La conversión del tolueno presenta una tendencia creciente cuando aumentamos la cantidad de silicio en el catalizador (ver figura 22). La actividad mostrada puede ser debido a que al agregar el silicio se modificó el gradiente del campo electrostático viéndose favorecidos los centros activos responsables de la actividad de la reacción por lo que se produjo un aumento de la conversión del tolueno en la reacción de alquilación del tolueno, como lo muestran los resultados con ZCM4.

**Tabla 8.** Conversión y productos de la reacción de alquilación del tolueno con etanol sobre ZCM, ZCM1, ZCM2, ZCM3 y ZCM4.

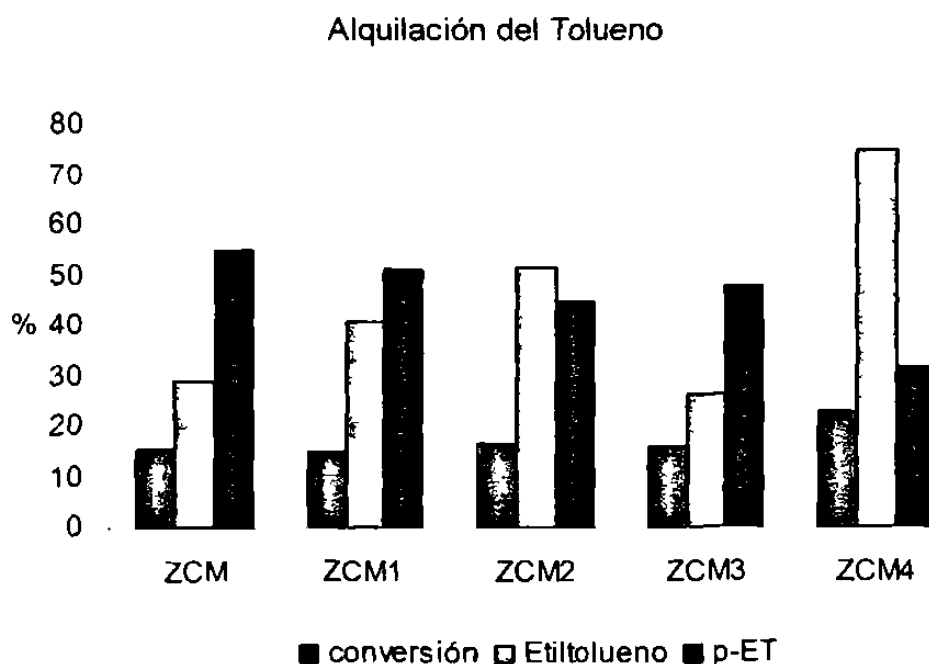
	ZCM	ZCM1	ZCM2	ZCM3	ZCM4
Temperatura ° C	450	450	450	450	450
Velocidad espacial másica (WHSV) h <sup>-1</sup>	2	2	2	2	2
Relación T / E	3	3	3	3	3
Conversión del tolueno % de peso	15.5	15.2	16.7	15.9	22.9
Selectividad de los productos en la fase orgánica %					
Xileno	13.4	---	11.9	46.3	14.3
Etiltolueno	29.4	40.8	51.6	26.2	74.9
Benceno	0.7	4.1	25.1	13.2	5.2
C <sup>+</sup> <sub>5</sub> hidrocarburos alifáticos	53.9	53.6	11.4	11.4	5.6
Hidrocarburos aromáticos Colaterales	2.5	1.6	---	2.8	---
Selectividad del <i>p</i> -xileno	---	---	36	46.6	57.6
Selectividad de ( <i>m</i> - y <i>o</i> -) xileno	100	---	64	53.4	42.4
Selectividad del <i>p</i> -etiltolueno	55	51	45	48	32
Selectividad de ( <i>m</i> - y <i>o</i> -) etiltolueno	45	49	55	52	68

El catalizador ZCM4 presentó la mayor conversión de 22.9 %, la mayor selectividad del *p*-x con el 57.6 %, y una selectividad del grupo de xileno de 14.3%. También se pudo observar que hay un comportamiento de crecimiento en la selectividad del isómero *p*-X, al aumentar la cantidad de silicio (Si).

La alta selectividad en la producción del *p*-X, exhibida por la zeolita clinoptilolita, es debido a tres posibles efectos causados por el agente modificador: a) La disminución de la difusión intercrystalina favoreciendo al *p*-X en el producto, justamente fuera de los canales de la zeolita [33-34], b) La eliminación de sitios ácidos localizados en la superficie externa de la zeolita, la cual evita al producto la isomerización hacia *meta*-xileno (*m*-X) y orto-xileno (*o*-X) [101-103] y c) La disminución de la fuerza ácida en favor del comienzo de la reacción en comparación con la isomerización de *p*-X [104].



**Figura 22.** Relación de la conversión del tolueno, la producción del grupo xileno X y la selectividad del isómero para-xileno *p*-X, con respecto a los catalizadores.



**Figura 23.** Comportamiento de la selectividad del grupo de ET, la selectividad del isómero *p*-ET con respecto a los diferentes catalizadores.

Por otro lado tenemos la selectividad del grupo de ET, la cual presentó una tendencia a crecer con respecto al aumento de la cantidad de silicio, presentando un máximo de 74.9% y una selectividad del isómero de *p*-ET de 31.9% con una conversión de 22.9%, (ver figura 23). Se presentó el mismo comportamiento observado al variar la temperatura, al variar el WHSV y la relación molar. Esto puede ser debido a la modificación de la superficie externa y el diámetro eficaz de los canales de la zeolita clinoptilolita. La actividad y la selectividad de *p*-ET en la alquilación del tolueno con etanol se han correlacionado a las características estructurales y morfológicas de las zeolitas

con canales de 10 tetraedros. Este comportamiento se ha interpretado suponiendo un mecanismo de dos etapas: en el primer paso, el *p*-ET formado por la alquilación del tolueno con alta selectividad dentro de los canales de la zeolita (selectividad de forma), mientras que en el segundo paso es la isomerización hacia el equilibrio termodinámico de los isómeros meta y orto en la superficie externa [105-106] .

Una comparación de los isómeros del xileno productos de la desproporción del tolueno con respecto a los isómeros del ET productos de la alquilación del tolueno realizado con el mismo catalizador, muestran que en la formación de ET es mayor la selectividad al isómero para-, que en la formación de xileno. Se propone que esto es debido a la presencia del grupo etilo en el anillo aromático este es más grande en comparación con el grupo metilo en el anillo aromático, dando lugar a efectos estéricos realzando la difusión entre los isómeros del producto en los catalizadores selectivos de forma [48-98].

Haciendo una comparación de los resultados de la clinoptilolita modificada con capas de silicio, con respecto a la zeolita sintética ZSM-5, que es el catalizador óptimo en la alquilación del tolueno [28]. Con respecto a la zeolita ZSM-5, la reacción se llevó a cabo en 350° C, donde se produjo el 93.8 % del grupo ET con el 100% de selectividad del *p*-ET y una conversión de tolueno de 20%.. Con respecto al xileno tenemos una selectividad también del 100% pero casi no se produjo xileno (0.1 % ). Con respecto al catalizador ZCM3 tenemos la mayor producción de xileno con un 46.3 % y una selectividad del *p*-X del 46.6

%. Además la zeolita sintética ZSM-5 cuesta \$ 220 dólares por kilogramo en comparación con la clinoptilolita natural que cuesta \$ 130 dólares por tonelada que es mucho más barata y un recurso natural mexicano.

En el caso del catalizador clinoptilolita modificada ZCM4, la reacción se llevó a cabo a 450° C, la selectividad máxima del grupo ET fue de 75%, la selectividad máxima de *p*-ET fue de 55.2 %, la selectividad máxima de xileno fue de 46.3 % y la selectividad máxima de *p*-X fue de 57.6 y en este caso sí se produjo 14.3 % de xileno lo que es importante de acuerdo al objetivo de este trabajo de tesis.

## **CAPÍTULO IV**

### **CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS**

De acuerdo con los resultados obtenidos en las reacciones de alquilación de tolueno con etanol y en la reacción de desproporción del tolueno concluimos:

La conversión del tolueno en la alquilación del tolueno obtenida sobre la zeolita natural clinoptilolita decateonizada no presentó una influencia determinante con respecto a los parámetros del proceso temperatura (350 – 500 ° C), relación molar (2:1, 3:1, 4:1, 5:1) y velocidad espacial másica de alimentación (0.6 a 3.1 h<sup>-1</sup>).

La zeolita clinoptilolita actuó como tamiz molecular tanto para los reactivos como para los productos, efectuando una selectividad del isómero *p*-xileno de 57.6 % con una conversión alta con respecto al catalizador convencional utilizado ZSM-5 de tolueno de 23%. La selectividad *p*-xileno está relacionada con el diámetro eficaz de los canales de la zeolita. El acceso al interior de los cristales de la zeolita estuvo controlado por ventanas enmarcadas de oxígeno cuyas dimensiones dependieron de la estructura de la zeolita clinoptilolita modificada químicamente. Quedando comprobada la hipótesis planteada en este trabajo.

La producción del grupo de ET y la selectividad del isómero *p*-ET se comportan inversamente, es decir que a medida que aumenta la selectividad del *p*-ET, decrece la producción del grupo ET, cuando se hizo variar los parámetros del proceso como temperatura, velocidad espacial másica de



alimentación, relación molar tolueno / etanol y la cantidad de silicio, porque la selectividad de forma de la clinoptilolita combina dos tipos de efectos: a) el primero relacionado con restricciones estéricas en los sitios activos y b) el segundo debido a la presencia de caminos difusionales preferenciales (selectividad), que son los canales elípticos para producir hidrocarburos aromáticos: xileno (para-xileno, meta-xileno y orto-xileno) y etiltolueno (para-etiltolueno, meta-etiltolueno y orto-etiltolueno).

La zeolita clinoptilolita presenta en su estructura anillos de 10 y 8, con canales elípticos interconectados de  $3 \times 7.6 \text{ \AA}$  y  $3.3 \times 4.6 \text{ \AA}$  que difiere de la zeolita ZSM-5 con anillos de 10 y canales interconectados con abertura de  $5.3 \text{ a } 6 \text{ \AA}$ . Se demostró que la selectividad debido a la forma de las moléculas desempeña un papel de gran importancia en varias reacciones de hidrocarburos con zeolitas: alquilación del tolueno y desproporción del tolueno. La clinoptilolita es una zeolita que por su estructura particular tiene una selectividad de forma capaz de discernir diferencias muy pequeñas entre grupo de moléculas, diferencia que para otras zeolitas sería imposible. Como en el caso de la zeolita ZSM-5 donde se favorece la formación del xileno pero no la formación de etiltolueno en cambio la clinoptilolita favorece la formación de xileno y etiltolueno. Lo cual quizá se debe a que el volumen libre en la clinoptilolita modificada químicamente es diferente que en las otras zeolitas. Así se ha llegado a un control de tránsito molecular para la zeolita clinoptilolita. De esta manera algunas moléculas se pueden mover preferentemente por un

sistema de canales, mientras otros productos no se pueden mover por el mismo sistema sin haber modificado las zeolitas.

El movimiento de los reactivos, los productos de transición y los productos de la reacción, la difusión, dependió una vez más de la composición y estructura de las zeolitas. La regularidad de los poros de las zeolitas implica que una molécula que se difunde a través de un cristal de zeolita se encuentre permanentemente bajo la influencia de la superficie de la zeolita.

Se pudo alterar la estructura de la zeolita para regular sus propiedades de tal modo que se obtuvo el producto o los productos deseados en tal alto porcentaje como fue posible. En la alquilación del tolueno sobre la ZCM se pudo orientar la reacción a fin de obtener una actividad catalítica (similar a la de las zeolitas sintéticas que se han utilizado en esta reacción) y selectividad a xileno y etiltolueno, mediante las modificaciones químicas de la zeolita clinoptilolita natural.

En la desproporción del tolueno encontramos la selectividad del isómero *p*-xileno del 47.9% con una conversión del tolueno de 16.2% a una temperatura de 400° C.

En la desproporción del tolueno la producción del grupo del xileno se mantiene aproximadamente, alrededor del 50 % entre los 400 y los 450 °C de temperatura.

Es una de las zeolitas sedimentarias más abundantes en las zonas volcánicas de México, principalmente en los estados de Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí, Sonora y Chihuahua.

Otra ventaja que presenta este trabajo experimental es que de la misma desproporción del tolueno se obtuvo *p*-xileno sin necesidad de alquilar con ningún otro agente, lo que en un proceso a nivel industrial sería ventajoso.

Para mejorar la selectividad y la conversión del tolueno proponemos.

Eliminar los subproductos de la reacción por diferentes métodos y tratar de esclarecer los mecanismos de las reacciones para mejorar el rendimiento de la reacción de desproporción del tolueno.

Utilizar métodos de optimización para mejorar las condiciones del proceso de desproporción del tolueno variando los parámetros como la temperatura, flujo másico de alimentación, concentración, etc. para obtener mejores conversiones de tolueno con alta selectividad de *p*-xileno.

El método de modificación química por capas de silicio para el control del diámetro eficaz de los canales de la zeolita clinoptilolita a escala nanométrica que se desarrolló en esta tesis es original y nuevo y se puede generalizar y utilizar, para controlar a través del control nanométrico la selectividad catalítica de una manera precisa, concreta y adecuada en cualquier otra zeolita sintética o natural cuya estructura aniónica sea de silicio, y esto representa una parte importante del “know how” de este trabajo de tesis para su aplicación en nanotecnología, no solo en catálisis, sino para la modificación superficial a escala nanométrica de zeolitas en general, las cuales son consideradas de gran importancia actualmente en el mundo de la nanotecnología.

## APENDICE

Resultados de este trabajo:

### Artículos Internacionales

- 1.- Nora Elizondo, Ricardo Obregón. Obtención Selectiva de Etiltoluenos en Zeolitas MEL como Catalizador, XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, 5 al 11 de Septiembre en la ciudad de Mérida, Yucatán, 2004.
- 2.- Nora Elizondo, Héctor M.M. Guerrero, Ricardo Obregón. Optimal Conditions of Toluene Ethylation Using Acidic MEL as Catalyst. 18<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting, P-427, 2003.
- 3.- R. Obregón, N. Elizondo, C. Rodríguez. SELECTIVE OBTAINING OF P-XILENE ISOMER IN A SYNTHETIC ZEOLITE ZSM-5. Memorias de la V Reunión Internacional de Materiales Compuestos, pp.280-289, (2001).
- 4- Elizondo-Villareal Nora, García Méndez Manuel, Obregón-Guerra Ricardo, Ivanova Irina,, Romanovski Boris. ALKILATION OF TOLUENE BY ETHANOL USING TYPE ZSM ZEOLITES AS CATALYSIS. Memorias de la V Reunión Internacional de Materiales Compuestos, pp.280-289, (2001).
- 5.- Nora Elizondo -Villarreal, Ricardo Obregón-Guerra, Héctor M. Guerrero-Villa, Leticia M. Torres-Martínez, High Selectivity Towards Ethyltoluene Using Iron as substituent on Acidic MEL Catalyst, Industrial and Engineering Chemistry Research, July 2005. sent

### Artículos Nacionales

- 1.- Ricardo Obregón G., Nora Elizondo V., Cecilia Rodríguez B., Obtención selectiva de para-xileno sobre una zeolita sintética ZSM-5, Ciencia UANL, Vol. VII, no. 2., 2004, pp. 169-174.
- 2 Elizondo Villarreal N., Morones Ibarra R., Obregón Guerra R., Las zeolitas y sus aplicaciones, Ciencia UANL, Vol. 3, no. 4., 2000, pp.407-412.

## Congresos Internacionales

- 1.- Nora Elizondo, Ricardo Obregón. Obtención Selectiva de Etiltoluenos en Zeolitas MEL como Catalizador, XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, 5 al 11 de Septiembre en la ciudad de Mérida, Yucatán, 2004.
- 2.- Nora Elizondo, Héctor M.M. Guerrero, Ricardo Obregón. Optimal Conditions of Toluene Ethylation Using Acidic MEL as Catalyst. 18<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting, P-427, 2003.
- 3.- R. Obregón, N. Elizondo, Alkylation of Toluene by Ethanol using Zeolite Clinoptilolite as Catalyst, International Materials Research Congress, Cancún, Quintana Roo, México del 17 al 21 de Agosto del 2003.
- 4- N. Elizondo, Erardo M. Elizondo, R. Obregón, Ivanova I. I, Romanovski B., Ethylation of toluene type ZSM as catalysts, XI International Materials Research Congress, Cancún, Quintana Roo, México del 25 al 29 de Agosto del 2002.
- 5- R. Obregón, N. Elizondo, C. Rodríguez, Investigation of the catalytic properties of the seolite clinoptilolite, XI International Materials Research Congress, Cancún, Quintana Roo, México del 25 al 29 de Agosto del 2002.
- 6 R. Obregón, N. Elizondo, C. Rodríguez. SELECTIVE OBTAINING OF P-XILENE ISOMER IN A SYNTHETIC ZEOLITE ZSM-5. Memorias de la V Reunión Internacional de Materiales Compuestos, pp.280-289, (2001).
- 7- Elizondo-Villareal Nora, García Méndez Manuel, Obregón-Guerra Ricardo, Ivanova Irina,, Romanovski Boris. ALKILATION OF TOLUENE BY ETHANOL USING TYPE ZSM ZEOLITES AS CATALYSIS. Memorias de la V Reunión Internacional de Materiales Compuestos, pp.280-289, (2001).
- 8- R. Obregón, N. Elizondo, C. Rodríguez, Selective and catalytic obtation of p-xilene in a synthetic zeolite ZSM-5. VII International Conferece on Advanced Materials, Cancún, Quintana Roo, México del 26 al 30 de Agosto del 2001.

## Congresos Nacionales

1- A. P. Sánchez Espinoza, R. Obregón Guerra, **CARACTERIZACIÓN DE UNA ZEOLITA MÉXICANA Y SU APLICACIÓN CATALÍTICA**, XLVII Congreso Nacional de Física, Hermosillo, Sonora, México, del 25 al 29 de Octubre de 2004.

2- R. Obregón, N. Elizondo, Gallegos S. V\*, **Caracterización de una zeolita natural Clinoptilolita**. Tercer Congreso Nacional de Cristalografía, Hermosillo, Sonora, México del 12 al 16 de Noviembre del 2001.

## Patente en Proceso

**Modificación de superficie externa en zeolitas con capas moleculares de silicio.**

## Proyecto de investigación

**INVESTIGACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LA ZEOLITA ZSM-5**  
**PROYECTO PAICYT CA531-01. 2001, Aceptado Abril de 2002.**  
Responsable.

## TESIS DIRIGIDAS

**Licenciado en Física: Ana Patricia Sánchez Espinoza**

**Caracterización de una zeolita natural clinoptilolita y su aplicación catalítica**

**Diciembre del 2004.**

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Barrer, R. M.; *Hydrothermal Chemistry of Zeolite*; Department of Chemistry, Imperial College of Science and Technology, London, 1985.
- 2.- Blanco, J. Linarte, R.; *Catálisis, Fundamentos y Aplicaciones Industriales de Trillas*, (1976), México.
- 3.- Paul B. Venuto, *Organic catálisis over zeolita : A perspectiva on reaction paths with micropores*, *Journal Microporous Materials*, (1994).
- 4.- Fuentes Sergio, Díaz Gabriela, *Catalizadores*. Ed. La ciencia desde México, 1988, México.
- 5.- Levenspiel, O.; *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Reverté, S.A., Pag. 505, Cap. 14, 1993, México.
- 6.- Gabriel Aguilar Ríos, José Salmones Blásquez. *Fundamentos de Catálisis*, Ed. Alfaomega, 2002, México.
- 7.- Campanati M., Fornasari G., Vaccari A.; *Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts*. *Catalysis Today*, 77, 299-314, 2003.
- 8.- Harold H. Kung, Mayfair C. Kung, *Heterogeneous Catalysis: What lies ahead in nanotechnology*, *Applied Catalysis A: General* 246, 193-196, (2003).
- 9.- LePage J. L., Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, Wiley/VCH, New York/Weinheim, 1997, p. 49.
- 10.- Richardson J. T., *Principles of Catalyst Development*, Plenum Press, New York, 1989.



- 11.- Twiggs, M. V., (Ed.), *Catalyst Handbook*, 2nd ed., Wolfe, London, 1989.
- 12.- Wheeler, A.; *J. Catalysis. (Dir. Emmett) Pag. 105, Vol. 11, 1955.*
- 13.- Breck, W.D.; *Zeolite Molecular Sieves. John Wiley & Sons Inc., 1974, USA.*
- 14.- Smart, L. Moore, E.; *Química del Estado Sólido, Addison Wesley Iberoamericano, Pags. 191-221, Cap. 5, 1995, EUA.*
- 15.- Zenith, R. J. Rivera, F. B. Bosch, G. P. Schifter, S. I.; *Rev. Ins. Mex. Pet. Vol. XIII, No. 3, 1981.*
- 16.- Rane, S. J. Satyanara, C. V. V. and Chakrabarty, D. K.; *Appl. Catal., Pag. 71, Vol. 69, 1991.*
- 17.- Csicsery, S. M.; *Zeolites, Pag. 202, Vol. 4, 1982.*
- 18.- Francisco J. Llopis, German Sastre and Avelino Corma, *xylylene isomerization and aromatic alkylation in zeolites NU-87, SSZ-33 and ZSM-5 molecular dynamics and catalic studies, Journal Catalysis, 227, 227-241, (2004)*
- 19.- Smith, J. V.; *Mineral. Soc. Amer., Spec. Pap. No. 1, 1963.*
- 20.- Fischer, K. F. and Meier, W. M. *Fortschr; Mineral., Pag. 50, Vol. 42, 1965.*
- 21.- Meier, W. M.; *Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, Pag. 10, 1968.*

22.- Breck, D. W.; Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser. 101, American Chemical Society, Washington, D. C. 1971.

23.- Michael, H. Schenk, U. Weitkanp, J.; Mechanistic Studies of the side-chain alkylation of Toluene with Methanol on basic Zeolites Y by multi-nuclear NMR Spectroscopy; Jur. of Mol. Cat. A. Chemical, Pags. 97-109, Vol. 34, 1998.

24.- Chang, R.; Química, Sexta Edición, Mc Graw Hill, Pags. 117 y 631, 1999, México.

25 Bao-Lian Su and Valérie Norberg, Characterization of the Bronsted Acid Properties of H(Na)-Beta Zeolita by Infrared Spectroscopy and Termal Análisis, Zeolita. 19, 65-67, 1997.

26.- Borgna A., Sepúlveda J., Magni S. I. and Apesteguía C. R., Active sites in the alkylation of toluene with methanol: a study by selective acide-base, Journal Applied Catalysis A: General, 276, pag. 207-215, 2004.

27.- Kim J. H., Kunieda T., Niwa M., Generation of Shape-Slectivity Formation in the Synthesized ZSM-5 Zeolites, J. Catal. 173, 433-439, 1998.

28.- Elizondo Villarreal, B.I. Kharisov, I.I. Ivanova, B.V. Romanovskii, Optimal conditions of tolueno alkylation by etanol using pentasile zeolita as catalyst, Appl. Catal., 224, 161-166, 2002.

29.- Susana Chow Pangtay; Petroquímica y la Sociedad; La ciencia desde México, México, 1987.

30.- Aguilar G. Hernández, M. A.; Simposio Iberoamericano de Catálisis, Guanajuato, México, Pag. 905, 1980.

- 
- 31.- Weisz, P.B., Frilette, V.J., *J. Phys. Chem.* 64, 282 1960.
- 32.- Haag, W.O., Lago, R.M. and Weisz, P.B., *Disc. Faraday Soc.* 72, 317 (1981).
- 33.- Olson, D.H., and Haag, W.O., in "Catalytic Materials" (T.E. Whytes, Ed.), ACS, Symp. Ser., vol. 238, p. 257, ACS, Washington, D.C. 1984.
- 34.- Wei, J., *J. Catal.* 76, 433 (1982).
- 35.- Hashimoto, K., Masuda, T., and Hariguchi, Y., *Nippon Kagaku Kaishi*, 575 (1989).
- 36.- Masuda, T., Mizota, H., and Hashimoto, K., *Kagaku kogaku Ronbunshu* 20. 170 (1994).
- 37.- Joachim Petit, Jure Zupan, Laurence Leherte, Daniel Vercauteren, Application of a Kohonen Neural Network to the Analysis of Data Regarding the Alkylation of Toluene with Methanol Catalyzed by ZSM-5 Type Zeolites, *J. Computer & Chemistry*, vol. 26, pag. 557-572, 2002.
- 38.- Young, L.B.; Butter, S. A.; Kaeding, W. W.; *J. Catal.* Pags. 418-432, Vol. 76, 1982.
- 39.- Cavallaro, S.; Pino, L.; Tsiakaras, P.; Giordano, N.; Rao, B.S.; *Zeolite*, Pags. 408-411, 7(10), 1987.
- 40.- Sotelo, J.L., Uguina, M.A., Valverde, J.L., and Serrano, D.P.; Desactivation Kinetics of Toluene Alkylation with Methanol over Magnesium-Modified ZSM-5; *Ind. Eng. Chem. Res.*, Pags. 1300-1306, Vol. 35, 1996.

41.-Zhirong Zhu, Qingling Chen, Wei Zhu, Dejin Kong and Can Li, Catalytic performace of MCM-22 zeolite for alkylation of toluene with methanol, Journal Catalysis Today, 93-95, pag. 321-325, 2004.

42.-Sharanappa N.,Pai S. and Bokade V. V., Selective alkylation and disproportionation of ethylbenzene in the presence of other aromatics, Journal of molecular Catalysis A: Chemical, 217, pag. 185-191, 2004.

43.- Wu P., Kamatsu T. and Yashima T., Microporous Mesoporous Mater. 22, 343, 1998.

44.- Takehisa Kunieda, Jong-Ho Kim and Mika Niwa, Journal of catálisis. 188, 431-433, 1999.

45.- Flávia A. Malacrida Escobar, Marcelo da Silva Batista e Ernesto A. Urquieta-Gonzalez. Quimica Nova. 23, 303-306, 2000.

46.- Corma A., Costa-Vaya V.L., Díaz-Cabañas M.J., and Liopis F.J., J. Catal. 207, 46-56, 2002.

47.- Levesque, P. Dao, L. H.; Appl. Catal., Pag. 157, Vol. 53, 1989.

48.-Keading, W. W.; Young, L. B.; Chu, C. C. J.Catal. pag. 267, vol. 89, 1984.

49.- Ysahima, T.; J. Catal. Pag. 273, Vol. 16, 1970.

50.- Elizondo, V. N.; Ivanova, I.I.; Romanovskii, B.V.; Neftekhimiya; Pags. 756 - 761, Vol. 29, 1989.

- 51.- Syaoyui V., Sinitsyna O. A., Romanovskii B. V., Effect of water on the catalytic alkylation of toluene by ethanol on pentasils, Petroleum Chemical, 1995.
- 52.- Syaoyui V., Sinitsyna O. A., Romanovskii B. V., Catalytic alkylation of toluene by an aqueous ethanol solution. Influence of the conditions of the process, Petroleum Chemical, 1995.
- 53.- Syaoyui V., Sinitsyna O. A., Romanovskii B. V., Catalytic alkylation of toluene with an aqueous solution of ethanol on modified zeolite catalytic, Petroleum Chemical, 1995.
- 54.- Walendziewski, J.; Trawczynski, J.; Ind. Eng. Chem. Res., Pags, 3356-3361, Vol. 35(10), 1996.
- 55 Umamaheswari V., Kankan C., Banumathi Arabindoom, Palanichamy M. and Murugesan V. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), Vol. 112, No. 4, pp. 439-448, 2000.
- 56.- Sridevi U., Bhaskar Rao B. K., Narayan C. Pradhan, Kinetic of alkylation of benzene with ethanol on  $AlCl_3$ -impregnate 13X zeolite, Journal Chemical Engineering, 83, pag. 185-189, 2001.
- 57.- Jin S. Yoo, Selective gas-phase oxidation at oxide nanoparticles on microporous materials, Journal Catalysis today, 41 pag. 409-432, 1998.
- 58.- Romero M. D., Ovejero G., Rodríguez A. Gómez J. M. Enhancement of the Basic properties in FAU zeolitas by impregnation with cesium hidroxide, J. Microporous and Mesoporous, 81, pag. 313-320, 2005.
- 59.- Corma, A., Microporous Mesoporous Mater. 21, 487, (1998).

60.-Aguilar J., Corma A., Melo F. V. and Sastre E., Alkylation of biphenyl with propylene using acid catalysts, *J. Catalysis Today*, 55 pag. 225-232, 2000.

61.-Pavla Prokesova, Nadezda Zilkova, Svetlana Mintova, Thomas Bein and Jiri Cejka, Catalytic activity of micro/mesoporous composites in toluene alkylation with propylene, *J. Applied Catalysis A: General*, 281, pag. 85-91 2005.

62.-Vos AM, Rozanska X, Shoonheydt RA, Van Santen RA, Hutschka F, Hanfner J, A theoretical study of the alkylation reaction of toluene with methanol catalyzed by acidic mordenite, *J. Am. Chem. Soc.* 123, pag. 2799-2809, 2001.

63.-Naonobu Katada, Tatsuya Takeguchi, Tatsuya Suzuki, Standardization of catalyst preparation using reference catalyst: ion exchange of mordenite type zeolite, *J. Applied Catalysis A: General*, 283 pag. 63-74, 2005.

64.- Hakze Chon and Gon Seo, Adsorption and Catalytic Characteristic of Acid-Treated Clinoptilolite Zeolite, Vol. 20, N°. 6, 1976. Koera.

65.- Ayas I. Allahverdiev Said Irandoust, Bengt Andersson and Dmitry Yu. Murzin, Kinetics of  $\alpha$ -pinene enantiomeric isomerization over clinoptilolite, *J. Applied Catalysis A: General* 198, pag. 197- 206 2000.

66.- Akpolat O., Gunduz Gonul, Fehime Ozkan and Nurgun B., Isomerization of  $\alpha$ -pinene over calcined natural zeolite, *J. Applied Catalysis A: General*, 265, pag. 11-22, 2004.

67.- Elizondo N. V., Ballesteros E., Kharisov B. I., *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 27-30, (2000).

68.- Dongyuan Zhao, Keera Cleare, Crystal Oliver, Conrad Ingram, DeBorah Cook, Rosemarie Szostak and Larry Kevan, Characteristics of the synthetic Heulandite-Clinoptilolite family of zeolites, *J. Microporous and Mesoporous Materials*, 21, pag. 371-379, 1998.

69.- Doula M. K., Ioannou A., *Microporous and Mesoporous Materials* 58, pags. 115 - 130, (2003).

70.- Inocente Rodríguez-Iznaga, Ariel Gomez, Gerardo Rodríguez-Fuente, Adelaida Benítez-Aguilar, Juan Serrato-Ballan, *Microporous and Mesoporous Materials*, 53 71-80, (2002).

71.-Michelle M. Laboy and Ivonne Santiago, Gustavo E. López. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 4938-4945, 38, 1999.

72.- Gabriela Perez, Miguel Angel Hernandez, Nina Bogdanchikova y Eduardo Campos Reales., Actividad catalítica asociada a las propiedades estructurales de zeolitas mexicanas naturales modificadas y no modificadas del tipo de clinoptilolita y erionita. 2do Congreso Mexicano de Zeolitas, Naturales, 11-14 Noviembre, 2001, Puebla, Mexico, pp. 147-152.

73.- Derovane, E. G.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* Pags. 29-45, Vol. 134, 1998.

74.- Morrison, R. T. Boyd, R. N.; *Química Organica*, Fondo Educativo Internacional, S.A. Pag. 349, 1976, EUA.

75.- Allinger, N. L. Cava, M. P. Jongh, D.C. Johnson, C.R. Lebel, N.A. Stevens, C.L.; *Química Orgánica*, segunda Edición, Reverte, S.A. 1979, España.

- 76.-Fogler, H.S.; Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, Tercera Edición, Prentice Hall Inc. 2001. Mexico.
- 77.- Kim, J. H., Ishida, A., Okajima, M., and Niwa, M., J. Catal. 161, 387, 1996.
- 78.- Productos para Cromatografía, Supelco 1997.
- 79.- Gallegos, V.J.; Actividad y Regeneración Catalítica en la Alquilación del Tolueno sobre una Zeolita Natural tipo Clinoptilolita; Tesis, 1998.
- 80.- Koyamo, K., Takeuchi, Y., Z. Kristallogr., Kristallogenom., Kristallphys., Kristallchem, 145,216 (1977).
- 81.- Doula M., Ioannou A., Dimirkou A., J. Colloid Interf. Sci 245, 237, (2002).
- 82.- Kassoli-Fourmaraki A., Stamatakis M., Hall A., Filippidis A., Michailidis K., Tsirambides A., Koutles T., Zeolite '97, proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, De Frede, Naples, 1997.
- 83.- Kuhl, G. H. and Kresge, C. T., Kirk Othmer 4<sup>th</sup> Encycl. Chem. Technol. 16, 888, (1995).
- 84.- Sotelo, J.L., Ugina, M.A., Valverde, J.L., Serrano, D.P.; Ind. Eng. Chem. Res. Pags. 2548- 2554, Vol. 32, 1993.
- 85.- Galarnau A., Di Renzo F., Faujula F. and Vedrine J. Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, Studies in Surface Science and Catalysis 135, 2001 Elsevier Science.



- 86.- Bálba N., Míala G., Luca C., Onu P., in zeolita'97 5<sup>th</sup> Internacional Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolite, Italy, 1997,p.50,1997.
- 87.- Dibby D., Howe R. and McLellan G. Applied Catalysis. 54, 1-25, 1992.
- 88.- Guisnet, N.; Magnoux, P.; Chem. Appl. Catal., pags. 1-27, v. 54, 1989.
- 89.- Forment M., De Meyer J. and Derouane E. Journal of Catalysis.124, 391-400, 1990.
- 90.- Behrsing T., Jaeger H. and Sanders J. Applied catalysis. 54, 289-302, 1989.
- 91.- Derouane E.G. and Gabelica Z. Journal of Catalysis. 65, 486-489, 1980.
- 92.- Dejaivfe P., Auroux A. Gravelle P. C., Vadrine J. C., Gabelica Z. and Derouane E.G. Journal of Catalysis. 70, 123-137, 1981.
- 93.- Schulz H., Bohringer W., Baumartner W., Siwer Z., New Developments in Zeolite Science and Technology. Y. Murakami, A. Jijima, J.W. Ward (Editors). Elsevier Science Publishers. Tokyo, 819-823, 1986.
- 94 .- Siffer, S. Gaillard, L., and Su, B. L., J. Mol. Catal. A **153**, 267 (2000).
- 95.- Kaeding W.W., Youg L.B.; Journal of Catalysis, Pags. 267-273, Vol. 89.
- 96.- Hunger, M., Schenk, U., Weitkamp, J.; Journal of Catalysis A: Chemical, Pags. 97-109, 1998.

- 97.- Gabriel Aguilar Ríos, José Salomones Blázquez, Fundamentos de Catálisis, ED. Alfaomrga 2003.
- 98.- Paparato, G.; Moretti, E.; Leofante, G.; Padovan, M. J. *J.Catal.* 115, 484, 1989.
- 99.- Michel Guisnet, Fernando Ramôa Ribeiro, Fundação Calouste Gulbenkian, Zeólitos un Nanomundo Ao serviço da Catálise, Portugal, 2004.
- 100.- Olah G. A, Halpern Y., Shen J. Mo Y. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 4960, 1973.
- 101.- Fraenkel, D.; *Ind. Eng. Chem. Res. Pags.* 1814-1821, Vol. 29, 1990.
- 102.- Uguina, M. A.; Sotelo, J. L.; Serrano, D. P.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, Pags. 1875-1880, Vol. 31, 1992.
- 103.- Sotelo, J. L.; Uguina, M. A.; Serrano, D. P.; Valverde, J.L.; Martín, M.I.; *An. Quim.* Pags. 187-194, Vol. 90(2), 1994.
- 104.- Kim, J. H. Namba, S.; Yashima, T.; *Zeolite*, pags. 59-63, v. 11, 1991.
- 105.- Anderson, J. R.; Foyer, K.; Mole T.; Rajadhyaksha, R. A.; Sanders, J. V. *J. Catal.*, 1979, 58, I, 114.
- 106.- Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; *J. Catal.*, 1978, 52, 3, 453.

