

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

336

**TESIS**

**ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALITICA DE  
UNA ZEOLITA INTERCAMBIADA CON  
CERIO (III)**



**DEPTO. DE PASANTES Y  
EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA**

**PASCUAL TAMAYO ORTEGA**

**Q U I M I C O**

**1 9 8 1**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:**

<b>PRESIDENTE</b>	<b>PROF. GUILLERMO BARRAZA ORTEGA</b>
<b>VOCAL</b>	<b>PROF. MARTHA RODRIGUEZ PEREZ</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>PROF. ALBERTO ALARCON DIAZ</b>
<b>1er. SUPLENTE</b>	<b>PROF. GISELA HERNANDEZ MILLAN</b>
<b>2do. SUPLENTE</b>	<b>PROF. MERCEDES MEJUEIRO MOROSINI</b>

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

**DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA DE LA DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE QUIMICA, UNAM.**

**SUSTENTANTE**

  
**PASCUAL TAMAYO ORTEGA**

**ASESOR**

  
**DR. ALBERTO ALARCON DIAZ**

## 1. INTRODUCCION

Las zeolitas sintéticas se han usado como catalizadores en muchas reacciones y su actividad catalítica depende, en gran parte, de la naturaleza de los cationes metálicos sustituyibles que contienen, por lo que no hay duda de que éstos juegan un papel importante en la actividad catalítica de las zeolitas.

Su actividad catalítica se atribuye a los sitios ácidos de Brønsted que contienen, cuyo número aumenta al introducir cationes metálicos multivalentes.

Aunque la estructura de las zeolitas ya ha sido determinada, las propiedades químicas de los cationes metálicos y su papel catalítico no han sido resueltos totalmente, lo cual ha motivado la elección de este tema.

En el presente trabajo se informa la reacción de isomerización de m-xileno catalizada con una zeolita intercambiada con iones  $Ce^{3+}$ , tratada en diferentes condiciones térmicas -- con el fin de conocer la influencia de estos tratamientos sobre las propiedades catalíticas de tal zeolita.

Como antecedentes sólo se discuten las propiedades de las zeolitas que están estrechamente relacionadas con el res-

to del trabajo.

El desarrollo experimental se describe suficientemente detallado como para que pueda reproducirse, pero sin desglosar los métodos utilizados de uso común como la cromatografía de gases, la espectroscopía de ultravioleta, etc.

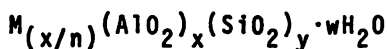
Los resultados se presentan de manera que puedan ser discutidos directamente, es decir, ya hechas las operaciones matemáticas respectivas.

## 2. ANTECEDENTES

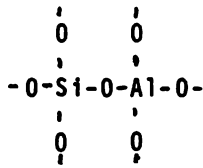
### 2.1 Propiedades generales de las zeolitas

Las zeolitas, del griego "zeo" hervir y "lithos" piedra, fueron denominadas así por el Barón de Constadt a mediados del siglo XVIII quien observó que por calentamiento parecían hervir y fundir al mismo tiempo (1).

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados de origen natural o sintético cuya fórmula general es

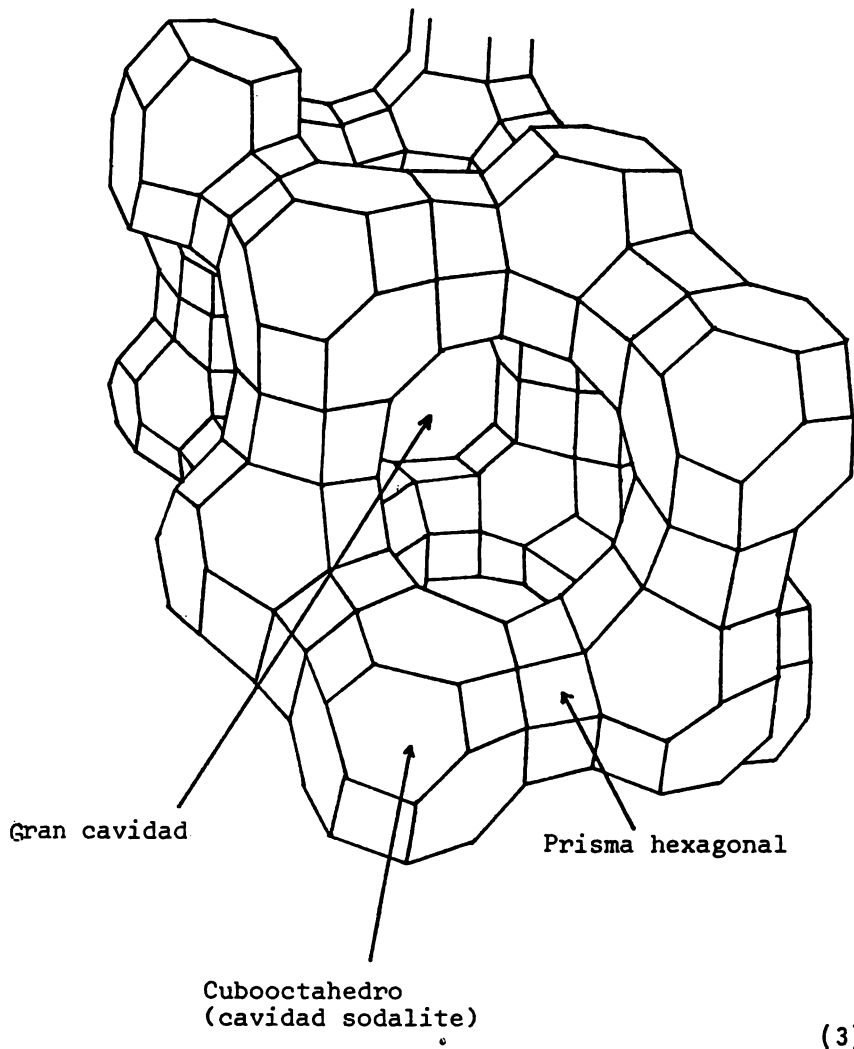


donde M es un catión intercambiable de valencia n que muy frecuentemente en estado natural es de sodio o de calcio. Forman estructuras tridimensionales perfectamente bien definidas, dependiendo de su composición específica, es decir, del catión  $M^{n+}$  y del cociente x/y presente en su preparación, así como del camino que se siga para ello. Pero todas están constituidas por tetrahedros regulares de  $SiO_4$  y  $AlO_4^-$  (no de especies químicas sino de partes estructurales de la zeolita) unidos -- por sus vértices, es decir, el aluminio y el silicio se unen por puentes de oxígeno como se muestra a continuación:



Estos encadenamientos forman cubooctahedros, que a su vez se unen entre sí para formar el cristal de la zeolita. La estructura así obtenida (ver la figura de la página siguiente) presenta cavidades de diversas formas y tamaños que juntas llegan a constituir una red compleja de poros y canales - que les dan la propiedad de funcionar como tamiz molecular. - Las cavidades normalmente se encuentran ocupadas por las moléculas de agua que se encuentran adsorbidas a las paredes - internas del cristal, las cuales por calentamiento pueden ser liberadas y reemplazadas por otro tipo de moléculas, siempre y cuando las dimensiones y forma de tales moléculas y de los poros de la zeolita así lo permitan. Los cationes que neutralizan a los tetrahedros de  $AlO_4^-$  se encuentran dentro de las cavidades y pueden ser intercambiados con otros utilizando un método apropiado (2).

Las dimensiones de los anillos o ventanas que comunican a las cavidades dependen del tipo de zeolita, por ejemplo el tipo faujasita tiene anillos de 4, 6, 8, 12 y 18 miembros, de diámetros 1.8, 2.2, 4.3, 8-9 y 11-13 Å respectivamente (1).



Estructura de una zeolita tipo faujasita (X, Y)



Es común que las zeolitas tal y como se preparan no -- sirvan aún para lo que serán destinadas, por lo que antes de utilizarse en la industria o en el laboratorio se someten a - diferentes tratamientos que cambian en distintos grados sus - estructuras cristalinas, las que a veces se llegan a destruir. Estos tratamientos son intercambios iónicos, la acción de di- versos reactivos y tratamientos térmicos de activación o de - regeneración (4).

Los cambios estructurales sufridos por las zeolitas se detectan por medición de la cristalinidad, lo cual se hace -- por varios métodos como son:

-Microscopía electrónica, ya sea por réplica (vista ex terior) o por cortes de microtomo (vista interior).

-Espectroscopía infrarroja.

-Medición de la capacidad de adsorción (a menor crista linidad menor adsorción).

-Difracción de rayos X (al perder cristalinidad dismi- nuyen las intensidades de los picos a grandes ángulos de Bra- gg) (5).

El intercambio catiónico en las zeolitas modifica sus propiedades adsorbentes así como las catalíticas por el cam- bio del campo eléctrico que provoca dentro de las cavidades -

zeolíticas, el cual hasta cierto punto se puede predecir por el tipo de catión (6). Por ejemplo, Ward (7) mostró que la actividad catalítica en una zeolita intercambiada con sal de amonio y de metales alcalinotérreos, es función del campo eléctrico (calculado a partir de tamaños y cargas iónicas). Como lo hizo manteniendo constante la concentración de sitios ácidos, sugiere que también influye la fuerza ácida de tales sitios.

Por otro lado, Yashima y Hara (8) encontraron, isomerizando xilenos con zeolitas intercambiadas con cationes de radios diversos ( $H^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  y  $Ca^{2+}$ ), que la actividad catalítica se incrementa con el decremento del tamaño iónico, debido probablemente a la mayor capacidad de difusión en los poros de la zeolita.

La estabilidad de la zeolita y su estructura dependen de los valores de x, y, w y n mencionados en la fórmula general, por ejemplo, cuando hay un grado de hidratación muy alto (w grande) el tetrahedro de  $AlO_4^-$  se expande a octahedro lo que ocasiona que su número de coordinación cambie de 4 a 6, mientras que el silicio no puede hacerlo por ser de tamaño menor. Esto se ha detectado por resonancia magnética nuclear (1).

Al bajar el contenido de sídío las zeolitas pierden es

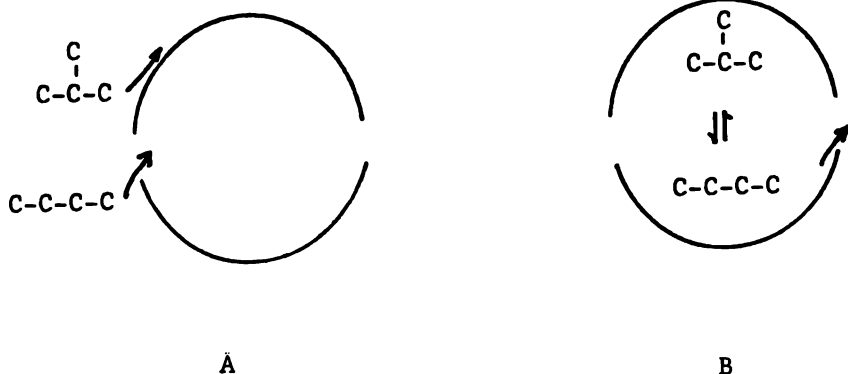
tabilidad estructural y al incrementar el contenido de aluminio se presenta el fenómeno de autoneutralización (9, 10). Cabe señalar que empíricamente se ha encontrado que la cantidad de átomos de silicio siempre es mayor a la de átomos de aluminio y que nunca hay encadenamientos entre tetraedros de  $AlO_4^-$  si no es por medio de otro  $SiO_4$ .

En cuanto a la estabilidad térmica de las zeolitas, ésta varía según sea la estructura de la red aluminosilicato, tipo de cationes intercambiados (a mayor carga mayor estabilidad) y el modo de tratamiento térmico, especialmente la rapidez de calentamiento. En general, mientras el cociente x/y de la fórmula de la zeolita es mayor, su estabilidad térmica aumenta y la presencia de vapor de agua la disminuye.

Los cambios en la estructura cristalina provocados por tratamientos térmicos ocurren en amplios intervalos de temperatura (100 a 200°C) y a temperaturas que van desde 450°C hasta 1000°C (11).

El amplio uso que se ha dado a las zeolitas se debe a su alto poder adsorbente y al gran número de tipos de reacciones que catalizan (alquilación, cracking, isomerización, condensación, ciclización, etc.) además de hacerlo con mucha selectividad.

La selectividad es principalmente de tipo estérico como a continuación se esquematiza:

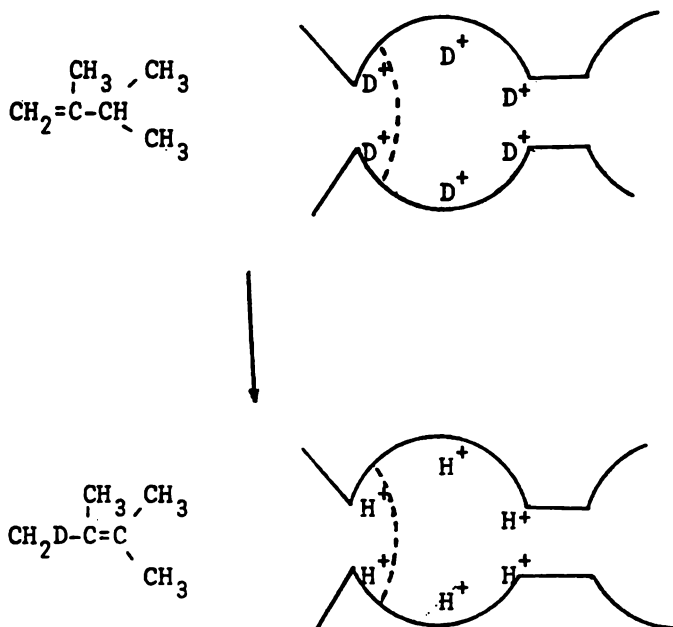


Selectividad geométrica de reactivos (A) y de productos (B).

El esquema ilustra cómo se selecciona al sustrato por su tamaño y forma al entrar a una cavidad zeolítica una molécula de n-butano y no poder hacerlo una de iso-butano y cómo se selecciona al producto al poder salir sólo la molécula de n-butano aun cuando dentro de la cavidad se encuentre en equilibrio con el iso-butano.

En algunos casos la reacción también puede ocurrir en

la parte exterior de las cavidades de la zeolita como se ha probado en la isomerización de alquenos con zeolitas marcadas con deuterio:



lo cual se llega a presentar cuando por su forma o tamaño, - el sustrato no puede entrar a la cavidad (13).

## 2.2 Propiedades ácidas de las zeolitas

A este respecto se han escrito opiniones que pudieran

parecer contradictorias, pero "generalmente se admite que las propiedades ácidas de ciertas masas de contacto -y especialmente las zeolitas- son el origen de su actividad catalítica en las reacciones que ponen en juego iones carbonio (cracking, polimerización, alcohilación, isomerización, etc.) y por ello ha surgido el interés en determinar estas propiedades" (14).

Conviene desde ahora definir lo que se va a entender -por ácido y base sólidos, como es el caso de los sitios ácidos y básicos de las zeolitas: un ácido sólido es un sólido capaz de adsorber químicamente una base y hacer virar un indicador básico coloreado; de manera análoga, una base sólida es un sólido capaz de adsorber químicamente un ácido y de hacer virar un indicador ácido coloreado.

De manera similar a como ocurre en la definición general de ácido, hay distintas estructuras sólidas con características ácidas como son las que pueden dar un protón (sitio ácido de Brønsted) y las que pueden aceptar un par de electrones (sitio ácido de Lewis) (14).

Se admite la intervención de los sitios ácidos en la actividad catalítica de las zeolitas, aunque la forma de cómo lo hacen todavía no ha quedado suficientemente bien explicada. Según Ward (15) no hay relación aparente entre la concentra--

ción de sitios ácidos de Brønsted y la actividad catalítica, pero Turckevich y Ono (16) al efectuar la isomerización del xileno con una zeolita tipo NaY intercambiada 52% con una sal de amonio y hacer un estudio cinético de tal reacción, encontraron que la constante de velocidad de reacción (de primer orden), cae bruscamente a 500-520°C de lo cual dedujeron que los sitios ácidos de Bronsted son los responsables de que la isomerización del xileno se lleve a cabo ya que, como se verá después, a estas temperaturas se destruyen estos sitios. Por otro lado, Bremer y colaboradores (17) también demostraron -- que los centros activos al realizarse la isomerización catalítica del xileno son sitios ácidos de Brønsted cuando las zeolitas contienen cationes de efecto polarizante suficientemente fuerte y no están estéricamente impedidos ni enlazados al esqueleto de la zeolita, aunque concluyeron que la correlación del número de sitios ácidos de Bronsted con la actividad catalítica no queda del todo clara.

Al estudiar el cracking del isooctano, Ballivet y colaboradores (18) encontraron que en un amplio intervalo de temperatura arriba de 550°C la actividad catalítica y la selectividad no cambian, mientras que los sitios ácidos de Lewis y de Bronsted disminuyen, de donde concluyeron que no todos los

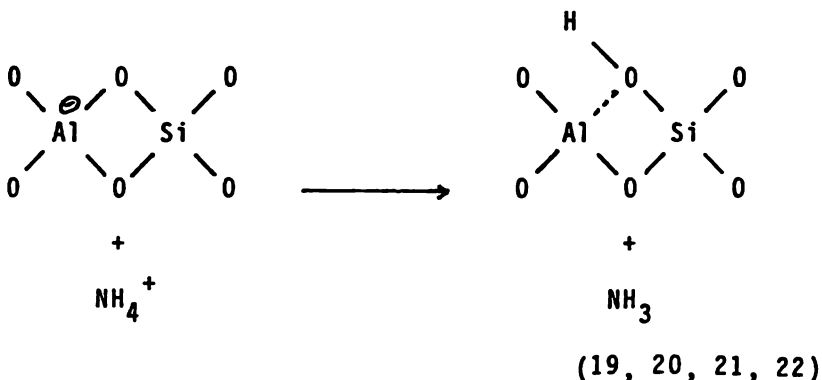
sitios ácidos toman parte en la catálisis y que por haber sitios ácidos de Lewis en todas las zeolitas activas, tal vez - los sitios de Brønsted no sean suficientes para llevar a cabo la reacción.

Aun cuando no se conoce de manera completa y definitiva la naturaleza y el papel que desempeñan los sitios ácidos en la actividad catalítica de las zeolitas, de los hechos mencionados anteriormente se concluye que toman parte activa en la catálisis por lo cual resulta conveniente investigar como se originan.

En una zeolita se pueden formar grupos hidroxilo mediante la ionización de moléculas de agua, causada por campos electrostáticos fuertes de cationes polivalentes intercambiados (15, 19) o por la descomposición de grupos amino o iones amonio adsorbidos en la zeolita.

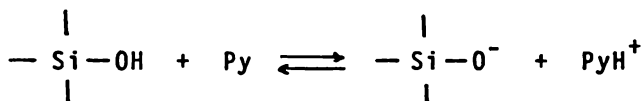
Existen diferentes maneras de representar la formación de sitios ácidos por descomposición de grupos amino o de iones amonio, pero todas son básicamente semejantes a la siguiente ecuación:





formándose así los sitios ácidos de Bronsted.

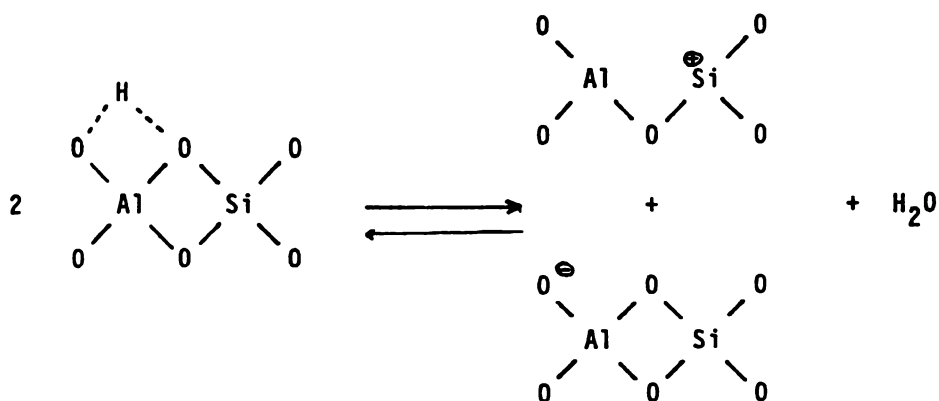
Si una zeolita con este tipo de sitios ácidos es tratada térmicamente, se puede deshidratar formando sitios ácidos de Lewis (formación de aluminio tricoordinado) destruyéndose sitios ácidos de Brönsted como lo demostró Ward (y por otro lado Hughes y White) con una zeolita activada a 600°C - por medio de la reacción representada en la siguiente ecuación:



detectada por infrarrojo, obteniendo constante  $2B + L$ , donde B es el número total de sitios ácidos de Brönsted y L es el -

número total de sitios ácidos de Lewis (21, 23).

La manera de representar la formación de sitios ácidos de Lewis también tiene pequeñas diferencias de un autor a otro, consistentes en cambiar el lugar donde fijan al protón y la forma de unir al silicio con el aluminio, una de ellas es la siguiente:

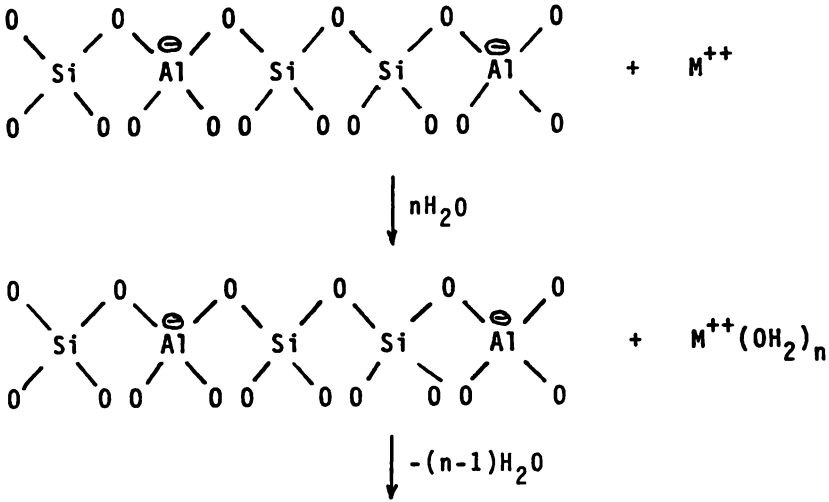


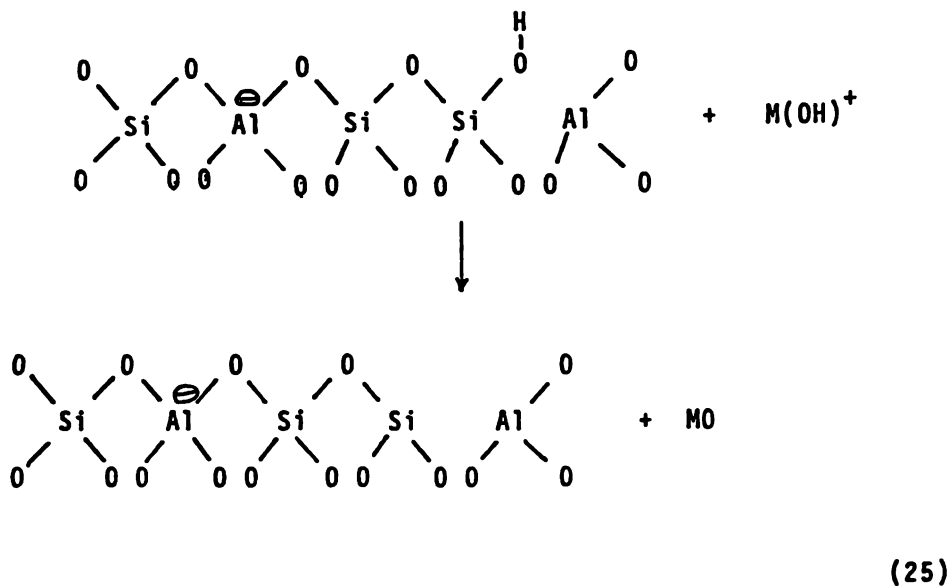
(20, 22, 24)

Debido a que la reacción anterior es reversible, un sitio ácido de Brönsted también se puede formar por hidratación de otro de Lewis.

Se ha encontrado que la formación de sitios ácidos en

las zeolitas, causada por iones polivalentes, depende del tipo de ion. Aún más, Ward encontró trabajando con zeolitas intercambiadas con iones alcalinotérreos que el número de sitios ácidos de Bronsted aumenta al disminuir el radio iónico e incrementar el potencial y campo electrostáticos, lo que implica un aumento del poder polarizante del catión, que a su vez trae consigo más facilidad de disociar al agua adsorbida, produciendo  $\text{MOH}^+$  y grupos estructurales hidroxilo:





El hecho de que los sitios ácidos sean de origen diferente, ocasionará también diferencia en su fuerza ácida.

### 2.3 Papel que desempeña el cerio en el catalizador

Las tierras raras (y entre ellas el cerio) debido a su gran carga catiónica (con frecuencia de 3+) y a pesar de su tamaño mediano (1.03 Å para el  $\text{Ce}^{3+}$ ) (26) tienen gran poder polarizante por lo que fácilmente proveen de sitios activos a las zeolitas que las contienen, además se acepta que son responsables de la estabilidad que adquieren las zeolitas frente

a la temperatura y presencia de humedad (el vapor de agua normalmente inestabiliza a las zeolitas). Tal estabilidad aumenta con la concentración de tierra rara en la zeolita (27, 28).

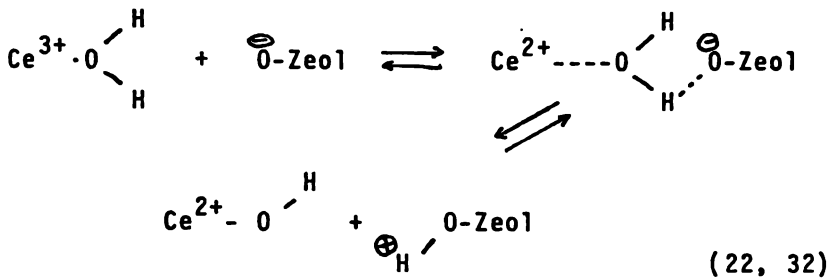
Aun cuando la carga de los cationes de tierras raras es alta y su número de coordinación es elevado (entre 7 y 12 como en el caso del  $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)^{2-}$  que tiene un número de coordinación de 12) (29), por titulación de los grupos OH en zeolitas intercambiadas con tierras raras se ha encontrado que en las grandes cavidades sólo hay un grupo OH por ion de tierra rara intercambiada (30). Estos grupos ácidos en zeolitas que contienen este tipo de cationes existen en número considerable a 480°C el cual decrece enseguida al aumentar la temperatura pero aún existen a 680°C (31), desapareciendo por transformación en sitios ácidos de Lewis por un mecanismo similar al explicado con anterioridad.

El mecanismo del papel jugado por el cerio en el catalizador no se ha elucidado por completo, pero se han propuesto algunos a partir de los resultados como los obtenidos por Cross y colaboradores (32) que por estudios cinéticos encontraron que intervienen en las reacciones que presentan mecanismo de ion carbonio.

El estado de oxidación del cerio con efectivo poder ca

talizador se ha encontrado que es el 3+, pero Taarit y colaboradores (15) hallaron que una zeolita intercambiada con cerio (III) al activarse en vacío no adquiría capacidad de adsorber antraceno y sí la adquiría cuando la activación se hacía en atmósfera de oxígeno donde tomaba un color amarillo pálido -- (indicando que parte del cerio(III) se había oxidado a cerio (IV), por lo que sugirieron que los aceptores de electrones - deben ser los iones  $Ce^{4+}$ , los cuales tienen gran poder oxidante. Obtuvieron resultados similares haciéndolo con zeolita --  $NH_4Ce(III)Y$ .

Por otro lado, Venuto, Hamilton y Landis (22) proponen un mecanismo por el cual el cerio sólo interviene en la formación de sitios ácidos de Bronsted en la zeolita ocurriendo el proceso contrario al propuesto por Taarit, es decir, reduciéndose el cerio de  $Ce(III)$  a  $Ce(II)$ , representado a continuación:



Mientras que Taarit propone que el cerio actúa como - agente directo en el mecanismo catalítico, Venuto y colaboradores lo proponen sólo como activador de la estructura zeolítica, es decir, formando en la zeolita los grupos o sitios activos sin sufrir alteración alguna durante la reacción que catalizan.

#### 2.4 Intercambio catiónico Na<sup>+</sup> - Ce<sup>3+</sup>

El intercambio catiónico en una zeolita puede llevarse a cabo en el sentido que se desee, tomando las medidas convenientes, es decir, se puede tener al catión 1 en la zeolita y reemplazarlo por el catión 2 y volver a reemplazar éste por el catión 1. Para ello puede aprovecharse la cinética y los equilibrios involucrados.

La velocidad de intercambio catiónico depende de:

1) La naturaleza de las especies catiónicas, su tamaño, su carga y grado de solvatación, especialmente del catión sustituyente ya que para entrar, tiene que atravesar dos barreras de potencial que son, la ventana de la gran cavidad y la de - la cavidad sodalite <sup>(33)</sup>. El intercambio de cationes di o trivalentes requiere un exceso de sal y temperatura de reflujo <sup>(34)</sup>.

2) La concentración de las especies en solución, que determinan la proximidad que del equilibrio pueda estar el sistema en un momento dado.

3) La temperatura a la cual se lleve a cabo el intercambio puesto que puede modificar los equilibrios involucrados, la movilidad de los cationes y su grado de solvatación.

4) El anión asociado con el catión en solución porque influye en el pH de la solución.

5) Las características estructurales y la razón molar Si/Al en la zeolita ya que esto determina en buen grado el ambiente electrónico en que se mueven los cationes en cuestión y las dimensiones y forma de los poros y cavidades, por ejemplo, al ser mayor la gran cavidad, el intercambio de cationes es más rápido que el de los cationes de la cavidad sodalite que de hecho es bastante lento (35).

Los equilibrios involucrados en el intercambio catiónico son principalmente los que se representan a continuación:



y





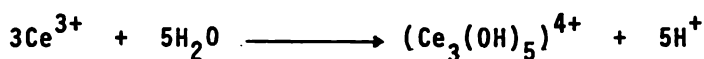
donde  $M_e^{n+}$  representa al catión entrante y  $M_s^{m+}$  representa al catión saliente.

Aun cuando el equilibrio del catión  $M_e^{n+}$  estuviera -- más desplazado a la izquierda que el del  $M_s^{m+}$ , se puede lo-- gar un alto grado de intercambio manteniendo muy baja la -- concentración de  $M_s^{m+}$  en la solución, por ejemplo, haciendo - el intercambio en una columna de flujo continuo o cambiando varias veces la solución por otra más rica en  $M_e^{n+}$  y menos - en  $M_s^{m+}$ .

La posición de los equilibrios antes mencionados de-- penderá de la carga del catión y del grado de intercambio en que se encuentre la zeolita, la cual seleccionará preferente<sub>mente</sub> al ion de mayor carga a bajos niveles de intercambio y al de menor carga a altos niveles del mismo (6).

En el análisis del intercambio catiónico de tierras - raras se ha encontrado un déficit en la relación catión in-- tercambiado-aluminio, es decir, la normalidad perdida del ca<sub>ti</sub>ón entrante en la solución no corresponde a la ganada por el catión saliente, sino que es mayor la ganada. Esto se ha

explicado considerando que durante el intercambio catiónico puede haber competencia de intercambio protónico y formación de hidróxidos. Al pH de una solución salina, que está comprendido entre 4 y 5 en tierras raras, puede ocurrir una deficiencia de más de 25% a bajos niveles del mismo (34). Como el intercambio protónico puede ocurrir aún a un pH de 7, el lavado de la zeolita después del intercambio debe hacerse con cuidado y con un mínimo de agua puesto que un exceso de ella se hace equivalente a un intercambio continuo como el mencionado anteriormente, especialmente si el catión es di o trivalente como es el caso de las tierras raras (36). Si el intercambio se hace a un pH alto, también puede haber una deficiencia en el intercambio, debido ya sea a la formación de hidróxidos solubles como ocurre con el cerio que a concentraciones menores al 1% da la reacción:



o bien por la precipitación del hidróxido respectivo como ocurre cuando la zeolita contiene residuos de sosa como contaminación de su preparación. Una suspensión acuosa de la misma produce un pH de 12 aproximadamente, que al contacto con una solución salina de tierra rara puede precipitar rela

tivamente mucho hidróxido de tierra rara en la superficie de la zeolita, fuera del sistema poroso (37).

Respecto al lugar que ocupan los iones  $Ce^{3+}$  dentro de la estructura de la zeolita, Cross (32) ha encontrado que a bajos niveles de intercambio (de 15 a 36%), muy poco cerio se encuentra en la superficie de la zeolita y Martí y Soria (38) encontraron que se sitúa preferentemente en la gran cavidad, pero que pequeñas cantidades penetran en la cavidad sodalite y cuando se acerca el grado de intercambio al 70%, hay redistribución del cerio, permaneciendo los sodios remanentes en la cavidad hexagonal.

## 2.5 Isomerización de xileno

Existen tres isómeros del xileno: orto, meta y para, de fórmula  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ , los cuales bajo ciertas condiciones se pueden interconvertir hasta llegar a un equilibrio que depende de la temperatura, por ejemplo, a  $425^\circ\text{C}$  en equilibrio hay 50% del meta, 26% del orto y 24% del para (39).

La isomerización catalítica del xileno se ha hecho -- utilizando muy diversos catalizadores de los cuales la mayoría son zeolitas de distintos tipos e intercambiadas con diferentes cationes. Con zeolitas intercambiadas con cerio, en

tre otros lo han hecho: Gajewski y colaboradores (40) utilizando zeolitas HCeX y HCeY a 300-450°C, isomerizaron orto-xileno obteniendo tolueno, orto-, meta- y para-xileno y pocos trimetilbencenos con una conversión máxima de 60% a 400°C con espacio-velocidad de 1 hora<sup>-1</sup>. Wise (43) isomerizó orto-xileno con una zeolita X intercambiada con CeCl<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub>Cl a 400 psi, 350°F y espacio-velocidad de 0.25 hora<sup>-1</sup> y obtuvo en cantidades apreciables orto-, meta- y para-xileno, tolueno y trimetilbencenos. Venuto, Hamilton y Landis (22) hicieron la isomerización con CeY al 48% de intercambio y obtuvieron los mismos productos que Wise pero en distintas proporciones. En fase líquida a 177-204°C con zeolita REX (zeolita intercambiada con tierra rara) el orto-xileno se isomeriza a meta y para casi sin subproductos.

Cuando se utilizan zeolitas intercambiadas con cerio para la isomerización de xilenos, con frecuencia se encuentra como reacción secundaria en cantidades considerables la conversión a etilbenceno, especialmente si se hace a temperaturas bajas y presión parcial de hidrógeno elevada, es decir, favoreciendo condiciones de hidrogenación (43, 44).

Las variables que afectan la reacción de isomerización de xileno han sido estudiadas por separado en distintos

tipos de catalizadores zeolíticos y se ha encontrado que tienen un comportamiento más o menos regular.

Una temperatura de operación baja favorece una interconversión xileno-etilbenceno y un aumento de temperatura -- disminuye la selectividad debido a la competencia de dismutación y cracking por lo que si se desea sólo isomerización entre xilenos, debe encontrarse la temperatura de mínimos subproductos (22, 43).

En las reacciones de isomerización en atmósfera de hidrógeno, al aumentar la presión parcial de éste, se reduce la depositación de coke en el catalizador, incrementándole su actividad y su velocidad de conversión, así como el período de vida, especialmente en ciclos de operación largos, pero como ya se mencionó, una presión parcial de hidrógeno alta favorece isomerización a etilbenceno (45, 46).

Generalmente, a mayor grado de intercambio en las zeolitas, es decir, mayor contenido de cationes activantes como de tierras raras, de alcalinotérreos, de amonio, etc., aumenta la dismutación (formación de tolueno y trimetilbencenos) y conversión a etilbenceno.

Al incrementar el espacio-velocidad (disminución del tiempo de residencia), se permite que todas las reacciones -

participantes se acerquen al equilibrio por lo que aumenta - la conversión, incrementando también la dismutación y formación de etilbenceno (40, 42).

Como en la isomerización de xilenos el producto deseado es el para-xileno, debido a que es ampliamente utilizado en la producción de textiles sintéticos como el poliéster -- (47) y el etilbenceno es un subproducto de esta reacción, que aparece en cantidades importantes, se han desarrollado varios métodos de conversión de etilbenceno a xilenos. Esta reacción se ha hecho con metales nobles depositados en alúmina o sílice-alúmina amorfa o cristalina (zeolitas) (48, 49, 50) y hasta los mismos catalizadores que favorecen conversión de xilenos a etilbenceno pueden ser utilizados (44) ya que muchas de las veces son reacciones reversibles. Por lo tanto, se podría diseñar un método continuo de obtención de para-xileno a partir de etilbenceno y/o mezcla de xilenos -- combinando un método de separación del para-xileno con uno - de interconversión xilenos-etilbenceno.

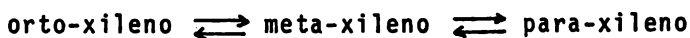
## 2.6 Mecanismo de isomerización de xileno

La ruta que sigue la reacción de isomerización de xilenos no es única como lo muestra el gran número de produc-

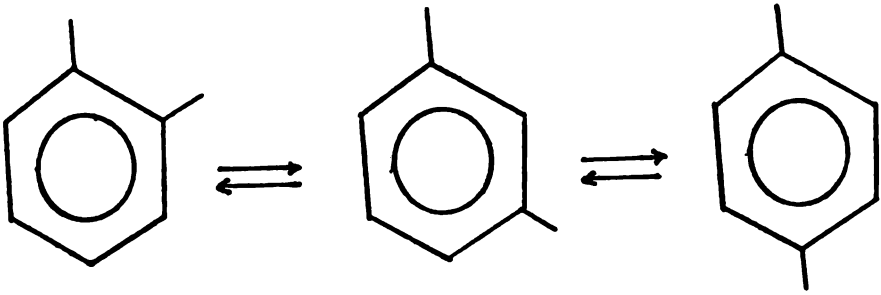
tos que se obtienen, sino que puede presentarse por varios - mecanismos: involucrando radicales libres o iones carbono - (32), intramolecular o intermolecular (dismutación) y despla<sup>z</sup>amientos 1, 2 de grupos metilo (51, 52, 53) o vfa anillos - de cinco miembros (22, 43, 44, 54).

La reacción ocurrirá por un mecanismo de radicales libres o de iones carbono dependiendo del catalizador, por -- ejemplo, en el caso de reacciones catalizadas con zeolitas - que contienen cerio predominan los iones carbono como inter<sup>u</sup>mediarios; con zeolitas conteniendo níquel predominan los ra radicales libres y si contienen zinc hay competencia y el pre- dominio depende de la concentración del catión (32).

Cortes y Corma (51) demostraron por métodos cinéticos que la isomerización de orto-xileno a para-xileno utilizando níquel al 4% en sílica-alúmina, sólo puede ocurrir vfa meta- xileno, es decir, el equilibrio entre xilenos se presenta de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



con lo que se demuestra que el metilo sólo tiene despla- zamientos 1, 2 alrededor del anillo:



lo cual fue corroborado por intercambio de deuterio con protones del anillo del xileno.

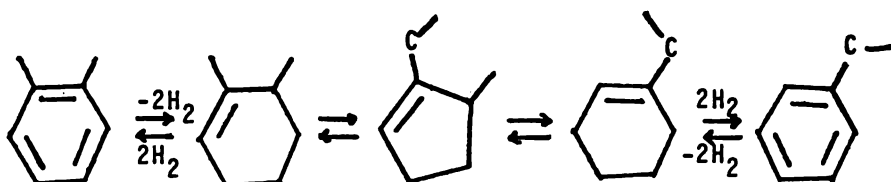
También se deduce así la capacidad de las zeolitas de aceptar grupos metilo en su superficie, aunque no lo hace de una forma única, ya que como es el camino para la dismutación, de ser única, siempre que hubiera desplazamientos de grupos metilo, debería haber competencia entre la isomerización y la dismutación, lo cual no ocurre con frecuencia, además de que la dismutación sólo puede ocurrir de orto- y para-xileno (de meta-xileno requiere primero isomerización) (52).

Se ha encontrado que la interconversión xileno-etilbenceno se presenta únicamente cuando se favorecen las condiciones de hidrogenación o deshidrogenación, por lo cual se ha propuesto un mecanismo en el que se presenta un rearrreglo



del anillo con intermediarios etilciclohexeno y anillos de cinco miembros, los cuales han sido detectados durante la reacción.

El mecanismo propuesto es el siguiente:



análogo al de las reacciones de hidroisomerización de ciclohexanos y alquilciclopentanos (43, 44, 54).

La formación de xilenos a partir de etilbenceno ocurre por medio de este tipo de reacciones, por lo cual también podría ocurrir de esta manera la interconversión entre xilenos. El predominio de los rearrreglos o de los desplazamientos de grupos metilo lo determinan las condiciones de reacción (44).

### 2.7. Análisis de xilenos y etilbenceno

De los métodos analíticos existentes para la determi-

nación, cuantitativa de los diferentes isómeros del xileno y el etilbenceno, el más utilizado es el de cromatografía de gases, en el que se utilizan un gran número de columnas con diferentes empaques por lo cual sólo se mencionarán algunos de los más utilizados, indicando las condiciones de operación.

Gudkov (55) separó orto-, meta- y para-xileno y etilbenceno con  $\alpha$ -naftaldehído en columna de 16 m x 0.3 mm, a 210-220°C la temperatura de evaporación y a 50°C la de la columna, con nitrógeno como gas acarreador y con un flujo de 5 ml por minuto y un detector de ionización de flama.

Kostenko hizo la separación y determinación con bentonita 245 con petróleo líquido como fase continua y aire como gas acarreador a 6-8 litros por hora, a 95°C la columna y 200°C el evaporador, cada corrida duró aproximadamente de 23 a 26 minutos (56).

Turkevich (16) hizo la separación con benzoquinolina en Chromosorb W con pulsos de 10  $\mu$ l arrastrado con helio.

Otro método sencillo y al alcance en la mayoría de los laboratorios que vale la pena mencionar, es el de espectrofotometría de ultravioleta. Se utilizan los máximos de absorbancia de cada uno de los cuatro compuestos: 261.7 nm del etilbenceno, 271.8 nm del orto-xileno, 273.3 nm del meta-xi-

leno y 275.5 nm del para-xileno (57). Se mide la absorbancia de la mezcla a las cuatro longitudes de onda mencionadas y se resuelve un sistema de cuatro ecuaciones.

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Consiste en la determinación de las propiedades catalíticas de una zeolita X de fórmula  $\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{103}$  intercambiada con cerio(III) y activada con calor a distintos regímenes de calentamiento y a diferentes temperaturas máximas.

Se preparó el sulfato de cerio(III) a partir del sulfato de cerio(IV) por reducción con peróxido de hidrógeno en medio ácido, luego se hizo el intercambio utilizando una solución acuosa del sulfato de cerio(III) sintetizado previamente y una zeolita sintética (zeolita Linde de Union Carbide).

Varias muestras de la zeolita intercambiada se activaron a diferentes temperaturas en una corriente de hidrógeno y enseguida se probaron sus actividades catalíticas respectivas en la reacción de isomerización de m-xileno a diferentes temperaturas.

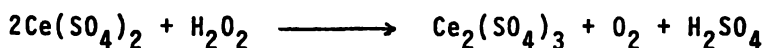
El resultado de la reacción se determinó por análisis del reactivo y de los productos utilizando cromatografía de gases. Se sometieron las muestras de catalizador a difracción de ra

yos X para estudiar su estructura.

A continuación se describen de manera más detallada y por separado los métodos utilizados.

### 3.1 Obtención del sulfato de cerio(III)

Se realizó de acuerdo a la reacción siguiente:



Se pusieron 4.0 g de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en un vaso de precipitados, se agregaron 15 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 25% y se adicionaron lentamente y con agitación (hay efervescencia) 17 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3%.

Se calentó y se mantuvo a ebullición la solución durante 15 minutos para completar la reacción y eliminar al -- exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se concentró a 19 ml aproximadamente formándose un precipitado el cual se filtró y se lavó con pequeñas porciones de agua. Se secó al vacío.

### 3.2 Intercambio catiónico sodio-cerio en la zeolita

Se expusieron al ambiente el sulfato de cerio(III) y

la zeolita durante 3 días para que alcanzaran el máximo de hidratación y luego se les determinó por análisis termogravimétrico y térmico diferencial la cantidad de agua que contienen y la temperatura a la cual la perdían, encontrando 20.2% de agua en el sulfato de cerio(III) y 22.8% de agua en la zeolita. El primero pierde el agua entre 625 y 630°C y la segunda entre 60 y 350°C, pero según el análisis térmico diferencial hay cambios endotérmicos en la zeolita a 120-125°C y a 300-305°C.

A partir de los resultados anteriores se calcularon las cantidades necesarias de sulfato de cerio(III) y de zeolita (de fórmula  $\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{103}$  y peso molecular de 13238) para lograr un grado máximo de intercambio de 20%, del cual se esperaba un 80%, es decir, 16% de intercambio neto.

Se prepararon 100 ml de solución de sulfato de cerio(III) al 0.427% y se ajustó el pH a 5.0 con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 1%, los cuales se mezclaron con 3.884 g de zeolita y se mantuvieron en agitación a temperatura ambiente durante 20 horas, se le midió el pH a la mezcla final la cual se filtró y se lavó con tres porciones de agua destilada de 10 ml cada una. Se secó al vacío. A la zeolita ya intercambiada se le determinó

el contenido de cerio por espectroscopía de ultravioleta y por fluorescencia de rayos X.

### 3.3 Activación del catalizador

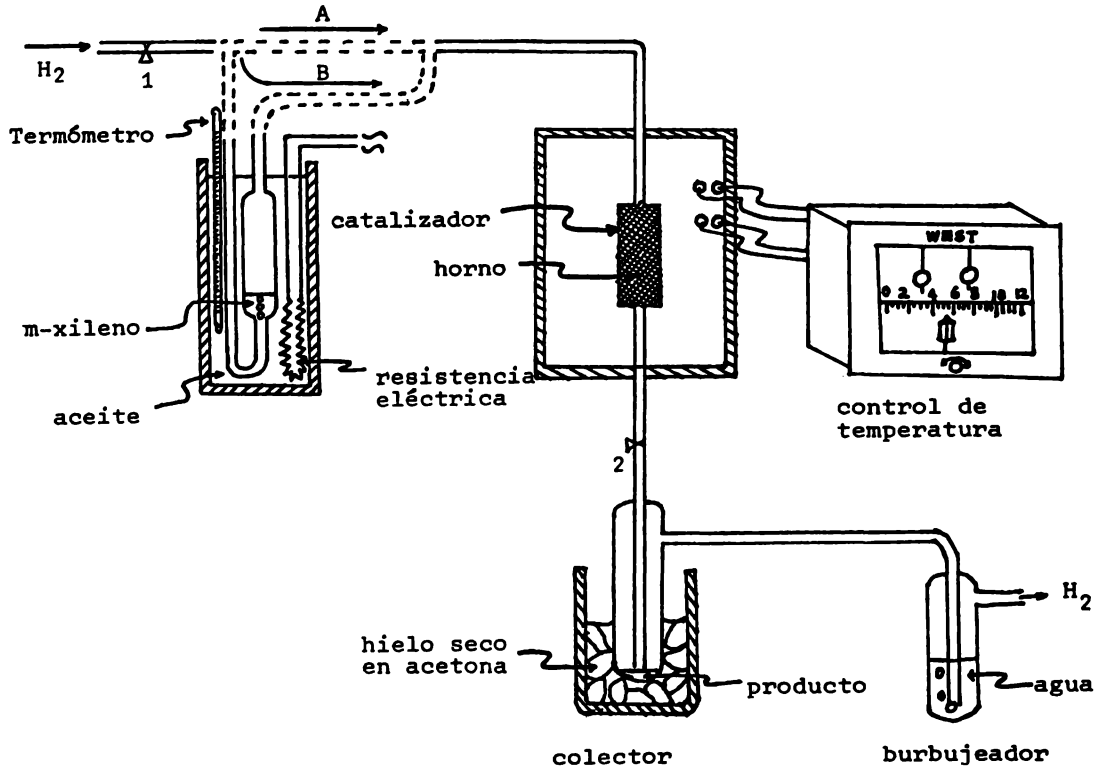
Se realizó utilizando el aparato cuyo esquema se encuentra en la página siguiente. Se calentó el catalizador paulatinamente y con una corriente continua de hidrógeno (siguiendo la trayectoria A que se muestra en el esquema) a 49 ± 1 atmósferas hasta la temperatura deseada según fuera la corrida, de acuerdo al siguiente régimen.

De temperatura ambiente (20-22°C) a 100°C a una velocidad de calentamiento de 2°C por minuto, manteniéndose a esa temperatura durante una hora y después hasta la temperatura deseada con una velocidad de calentamiento de 2°C por minuto.

Se mantiene a la temperatura anterior un lapso de 4 horas, al final del cual se suspende la corriente de hidrógeno y el catalizador queda activado.

### 3.4 Reacción de isomerización

Se hizo con el aparato utilizado para la activación y



Aparato para activar el catalizador ( $H_2$  por A) y para la reacción de isomerización ( $H_2$  por B). Los conductos son de acero inoxidable y de vidrio (colector y burbujeador).



de acuerdo al siguiente procedimiento.

Una vez activado el catalizador, se suspende la corriente de hidrógeno y se evacua hasta la presión atmosférica, se intercala el evaporador como se muestra en el esquema (haciendo que el hidrógeno siga la trayectoria B) y con las válvulas cerradas se calienta hasta 167<sup>0</sup>C, temperatura a la cual el meta-xileno tiene una presión de vapor de 2Kg/cm<sup>2</sup>, - se abre la válvula 1 que da paso al hidrógeno hasta alcanzar 20 Kg/cm<sup>2</sup> en el sistema, obteniendo así una proporción en moles de 1 a 10 entre el meta-xileno y el hidrógeno. En las corridas que se hicieron a presiones diferentes a la anterior, se corrigió la temperatura del evaporador para mantener la proporción de 10 a 1 entre el hidrógeno y el meta-xileno cambiando la presión parcial de éste, calculada de acuerdo a la ecuación:

$$\log P = A - \frac{B}{C + T}$$

donde T es la temperatura del evaporador (en <sup>0</sup>C) y P es la presión parcial del meta-xileno; A, B y C son constantes cuyos valores son 7.00908, 1462.266 y 215.105 respectivamente (60)

Se baja la temperatura del horno hasta la temperatura

de reacción y se coloca el hielo seco con acetona en el refrigerante del colector; se abre la válvula 2 lentamente hasta obtener el flujo que se desee, medido por la rapidez de burbujeo del hidrógeno en el agua. Una vez que en el colector se han juntado dos o tres gotas, se suspende el flujo, se desecha el colector, se lava el colector, se seca al vacío y se vuelve a colocar donde antes estaba. Se abre de nuevo la válvula hasta obtener otra vez el flujo deseado y se deja fluir durante 30 minutos. se cierran las válvulas, se pasa el producto del colector a una ampolleta (previamente pesada) con una micropipeta, se pesa la ampolleta con el producto y se sella con flama para evitar evaporación mientras espera el análisis cromatográfico.

### 3.5 Análisis del reactivo y de los productos.

Se hizo por cromatografía de gases en un aparato Varian Areograph modelo 2100 en las siguientes condiciones:

Columna: Bentona 34 al 5% y diisodecilftalato al 5% en Chromosorb WHP 90/100 de 6 pies por 1/8 de pulgada en acero inoxidable.

Detector: De ionización de flama.

Temperatura del evaporador: 150°C.

Temperatura de la columna: 70°C.

Temperatura del detector: 150°C.

Gas acarreador: nitrógeno, con un flujo de 30 ml por minuto.

Se determinaron las concentraciones de etilbenceno, -orto-, meta- y para-xilenos tanto en el reactivo (meta-xileno) como en el producto de cada reacción.

### 3.6 Estudio de la estructura del catalizador

Se sometieron a difracción de rayos X muestras del catalizador sin activar, activado y recuperado después de la -reacción.

#### 4 RESULTADOS

Se obtuvieron 3.3 g de sulfato de cerio(III), correspondiente a 93.8% de rendimiento en base al sulfato de cerio (IV) tetrahidratado. Lo anterior se calculó considerando al sulfato de cerio(III) octahidratado ya que, de acuerdo con el resultado del análisis termogravimétrico, contenía 20.24% de agua.

Con el intercambio catiónico  $\text{Na}^+ - \text{Ce}^{3+}$  el pH de la solución que contenía la zeolita no presenta un cambio apreciable dado que la solución residual presentó un pH de 5.1 (inicialmente era de 5.0).

El contenido de cerio en la zeolita se determinó cuantitativamente por espectroscopía de ultravioleta y por fluorescencia de rayos X, encontrando 5.58% y 5.29% de cerio, correspondientes a un grado de intercambio de 18.94% y 17.87% respectivamente.

Al efectuar la activación del catalizador no se observó cambio en su color.

Se hicieron activaciones a temperaturas máximas de -- 450°C, 475°C, 500°C, 525°C y 550°C.

Se llevó a cabo la reacción con cada una de las mues-

tras activadas del catalizador a distintas temperaturas con intervalos de 50°C, desde 300 o 325°C según fuera el caso, - hasta la temperatura de activación con cada una de las muestras activadas. Todas las corridas se efectuaron a 20 kg/cm<sup>2</sup>, excepto las realizadas para observar el efecto de la presión y con 0.5 g de catalizador, cuyo volumen aparente era de -- 1.1 cm<sup>3</sup>.

El espacio-velocidad (inverso multiplicativo del tiempo de residencia) fue de 13.6 min<sup>-1</sup>, calculado a 500°C con - la ecuación de los gases ideales y 1.1 cm<sup>3</sup> de volumen de catalizador. El peso de los productos fue de 0.072 ± 0.011 g.

El análisis del reactivo (meta-xileno) se hizo seis - veces con el fin de conocer la incertidumbre en las determinaciones, dando los resultados de la tabla 1.

Los resultados de la reacción en sus diferentes corridas se muestran en la tabla 2 en donde se han restado a las concentraciones de los productos las concentraciones encontradas en el reactivo para cada compuesto. El meta-xileno que reaccionó se calculó de la ecuación  $X = 100 - Y - A$ , donde X es el meta-xileno que reaccionó, Y es el meta-xileno obtenido en el producto y A es el promedio del total de impurezas encontradas en el reactivo (1.834%). La columna corres--

pondiente a "otros" se obtuvo por diferencia.

Se estudiaron diferentes muestras del catalizador por difracción de rayos X.

Inicialmente una zeolita intercambiada con  $Ce^{3+}$  y secada a  $110^{\circ}C$  fue analizada por difracción de rayos X. La muestra presenta simetría  $Fd3m$  y un parámetro de celda  $a = 24.74 \text{ \AA}$ . Los iones  $Ce^{3+}$  se encuentran distribuidos preferentemente dentro de la gran cavidad (80%), sitio V coordinado con las moléculas de agua presentes en estas cavidades y el 20% restante de la población de estos iones se localizan dentro de la cavidad sodalite.

De los datos de difracción de la muestra tratada a  $375^{\circ}C$  un 85% de iones  $Ce^{3+}$  ocupan los sitios I' (nomenclatura propuesta por Pichert y colaboradores <sup>(59)</sup>) en donde cada ion se encuentra coordinado por tres átomos de oxígeno de la red y por tres moléculas de agua situadas en el interior de la cavidad sodalite. La interacción de los iones  $Ce^{3+}$  y los átomos de oxígeno de la red ocasiona a la vez desplazamientos y deformaciones de los tetraedros  $SiO_4$  y  $AlO_4^-$  que son función del número y posición de los cationes. La estructura también presenta una simetría  $Fd3m$  con un parámetro de celda  $a = 24.72 \text{ \AA}$ .

Al incrementar la temperatura de calentamiento, la po

blación catiónica de estos sitios tiende a disminuir debido a la migración paulatina de los cationes  $Ce^{3+}$  hacia la gran cavidad.

Dentro del intervalo de temperatura empleado para los tratamientos del catalizador, éste no presenta ninguna pérdida de cristalinidad, la cual se conserva aún después de -- efectuada la reacción, hecho que se comprobó al estudiar las estructuras del catalizador recuperado.

**Tabla 1. Análisis del reactivo**

	<b>%MX</b>	<b>%OX</b>	<b>%PX</b>	<b>%EB</b>	<b>%OT</b>
<b>1</b>	<b>98.357</b>	<b>1.179</b>	<b>0.396</b>	<b>0.069</b>	<b>0.355</b>
<b>2</b>	<b>98.018</b>	<b>1.139</b>	<b>0.393</b>	<b>0.049</b>	<b>0.411</b>
<b>3</b>	<b>98.066</b>	<b>1.646</b>	<b>0.288</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>
<b>4</b>	<b>98.222</b>	<b>1.116</b>	<b>0.463</b>	<b>0.197</b>	<b>0.002</b>
<b>5</b>	<b>98.166</b>	<b>1.291</b>	<b>0.345</b>	<b>0.087</b>	<b>0.111</b>
<b>6</b>	<b>98.166</b>	<b>1.497</b>	<b>0.286</b>	<b>0.052</b>	<b>0.000</b>
<b><math>\bar{X}</math></b>	<b>98.166</b>	<b>1.311</b>	<b>0.362</b>	<b>0.076</b>	<b>0.146</b>
<b>S</b>	<b>0.120</b>	<b>0.216</b>	<b>0.069</b>	<b>0.066</b>	<b>0.189</b>

**donde MX: meta-xileno**

**OX: orto-xileno**

**PX: para-xileno**

**EB: etilbenceno**

**OT: otros**

**$\bar{X}$ : promedio**

**S: desviación estándar**



**Tabla 2. Resultados de las reacciones.**

<b>P</b>	<b>TA</b>	<b>TR</b>	<b>%MX</b>	<b>%OX</b>	<b>%PX</b>	<b>%EB</b>
20	550	550	18.198	5.401	6.960	5.829
20	550	500	9.660	4.023	4.269	1.365
20	550	450	3.253	1.323	1.553	0.376
20	550	400	1.836	0.581	1.023	0.210
20	550	350	1.139	0.285	0.534	0.306
20	550	300	0.413	0.025	0.323	0.050
20	525	525	41.734	11.346	14.069	15.621
20	525	475	35.970	13.118	12.212	10.344
20	525	425	13.613	5.595	6.631	1.582
20	525	375	5.846	2.786	2.248	0.2316
20	525	325	2.358	1.127	0.902	0.262
20	500	500	20.396	7.101	7.319	5.316
20	500	450	16.390	6.055	6.572	3.250
20	500	400	9.538	3.834	4.357	1.197
20	500	350	5.559	2.148	2.188	0.958
20	500	300	1.023	0.533	0.484	0.001
20	475	475	11.894	4.782	5.230	1.678
20	475	425	10.079	3.886	4.284	1.264
20	475	375	7.747	2.089	3.004	1.925

**Tabla 2. Continuación.**

<b>P</b>	<b>TA</b>	<b>TR</b>	<b>%MX</b>	<b>%OX</b>	<b>%PX</b>	<b>%EB</b>
20	475	325	5.201	1.327	2.077	1.184
20	450	450	2.064	0.889	0.889	0.176
20	450	400	1.134	0.173	0.553	0.325
20	450	350	0.882	0.096	0.521	0.189
20	450	300	0.467	0.044	0.260	0.125
15	500	500	3.467	1.381	1.670	0.406
25	500	500	21.156	1.285	1.530	18.181

**donde MX: meta-xileno que reaccionó**

**OX: orto-xileno producido**

**PX: para-xileno producido**

**EB: etilbenceno producido**

**P: presión de reacción**

**TA: temperatura de activación**

**TR: temperatura de reacción**

## 5 DISCUSION

La obtención del sulfato de cerio(III) es una reacción limpia, ya que es cuantitativa y ni los subproductos ni el catalizador son especies extrañas.

El intercambio catiónico resultó relativamente alto (alrededor de 90%) por ser bajo en términos absolutos (alrededor de 18%) y se pueden considerar aceptables los resultados ya que la diferencia que se obtiene por espectroscopia de ultravioleta respecto a los obtenidos por fluorescencia de rayos X en la determinación de cerio en la zeolita es pequeña y se puede explicar por el pequeño cambio en el pH de la mezcla: al aumentar el pH indica intercambio protónico y aumento en la formación de hidróxido de cerio, además del posible intercambio protónico que pudo haber durante el lavado de la zeolita intercambiada (ver pp. 24-25).

El hecho de que el catalizador no haya cambiado de color al activarlo implica que no hubo oxidación del  $Ce^{3+}$  a  $Ce^{4+}$  lo cual se debe al ambiente reductor en que se encontraba (atmósfera de hidrógeno) y demuestra que en este caso la reacción sigue un mecanismo más bien parecido al propuesto por Venuto, Hamilton y Landis que al propuesto por Taarit --

(ver pp. 20-21), puesto que éste requiere de la oxidación -- del  $Ce^{3+}$ .

Aun cuando el tiempo de residencia fue muy bajo (espacio-velocidad de  $13.6 \text{ min.}^{-1}$ ), la reacción se llevó a cabo - en buena proporción ya que en un caso (temperaturas de reacción y de activación de  $525^{\circ}C$ ) se llegó a una relación entre el meta-xileno y el para-xileno de  $41.714/14.069$ , cercana a la del equilibrio ( $50/24$ ).

Sin embargo, hay inconvenientes en la selectividad baja ya que el etilbenceno se mantiene en cantidades muy parecidas a las del para-xileno, exceptuando la obtenida a  $475^{\circ}C$  con el catalizador activado a esa misma temperatura, donde - el para-xileno llega a ser 3.11 veces la cantidad del etilbenceno.

De los resultados obtenidos por difracción de rayos X se deduce que el catalizador debe tener un período de vida - largo al no encontrarse cambios en su estructura ocurridos - durante la reacción.

Si se considera que el espacio-velocidad fue muy elevado respecto al comúnmente utilizado (alrededor de  $1.5 \text{ --- min.}^{-1}$ ), a  $475^{\circ}C$  que es la temperatura de reacción de mayor selectividad de las de conversión considerable, debe poder -

alcanzarse un alto índice de conversión con una selectividad adecuada reduciendo el espacio-velocidad. O bien, a 525°C, - debido a que la velocidad de reacción es alta, un método continuo como el propuesto anteriormente (p. 29) resultaría óptimo con este tipo de catalizadores.

Las corridas que se llevaron a cabo a presiones de 15 y 25 kg/cm<sup>2</sup> se hicieron con el fin de vislumbrar el efecto de la presión en la reacción y según los resultados, ese efecto es el esperado: a mayor presión, mayor conversión a - etilbenceno (ver p. 28), aunque se nota que esos cambios son bruscos.

## 6. CONCLUSION

La zeolita X intercambiada con cerio(III) estudiada -- presenta actividad catalítica en la isomerización de m-xileno, dependiendo esta actividad tanto de la temperatura de activación como de la temperatura y presión de reacción, encontrando que las condiciones óptimas son: temperatura de activación y de reacción de 525°C a una presión de 20 Kg/cm<sup>2</sup>.

Este catalizador aumenta la velocidad de reacción hacia un equilibrio entre cuatro especies: o-xileno, m-xileno, p-xileno y etilbenceno, sin presentarse dismutación a tolueno y trimetilbencenos lo que constituye un inconveniente que ocurre con frecuencia en otros catalizadores de este tipo de reacciones.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Turkevich, J. Zeolites as catalysts I. Catalysis - Reviews. 1, 1 (1967).
2. Centre d'Actualisation Scientifique et Technique. (Ed). Les Zeolithes. Recueil des Conferences. INSA. Lyon -- (1974) p. 3.
3. Ibid, p. 49.
4. Ibid, p. 34.
5. Ibid, pp. 35, 36.
6. Sherry, H. S. Cation exchange on zeolites. Molecular Sieves Zeolites I. Advances in chemistry Series 101. American Chemical Society. Washington, D. C. (1971) pp. 350-379.
7. Ward, J. W. Journal of Catalysis. Nature of active sites on zeolites. XIV. Influence of alkaline earth cations on the activity of hydrogen Y zeolite. 26, 470 (1972).
8. Yashima, T. and Hara, N. Infrared study of cation-exchanged mordenites and Y faujasites adsorbed with ammonia and pyridine. Journal of Catalysis. 27, 329 (1972).
9. Beaumont, R. and Barthomeuf, D. X, Y aluminum-deficient and ultrastable faujasite-type zeolites. II Acid strength and aluminum site reactivity. Journal of Catalysis, 27,

45 (1972).

10. Beaumont, R, and Barthomeuf, D. X, Y aluminum-deficient and ultrastable faujasite-type zeolites. I Acidic and structural properties. Journal of Catalysis. 26, 218 (1972).

11. Centre d'Actualisation Scientifique et Technique. Op cit, p. 36.

12. Ibid, pp. 142, 161.

13. Venuto, P.B. Some perspectives on zeolite catalysis. Molecular Sieves Zeolites II. Advances in Chemistry Series 102. American Chemical Society. Washington, D. C. (1971)

14. Centre d'Actualisation Scientifique et Technique. Op cit, p. 55

15. Taarit, Y. B., Mathieu, M. V. and Naccache, C. - Acidic and oxidizing properties of rare earth exchanged Y - zeolites. Molecular Sieves Zeolites II. Advances in Chemistry Series 102. American Chemical Society. Washington, D. C. -- (1971) pp. 362-373.

16. Turkevich, J. and Ono, Y. Catalytic research on - zeolites. Advances in Catalysis. 20, 323 (1969).

17. Bremer, H. et al. Catalytic activity of X and Y type cation exchange zeolites. Chem. Tech. (Leipzig) 27, 457 - (1975).



18. Ballivet, D., Pichat, P. and Barthomeuf, D. High temperature properties of lanthanum Y zeolites. Molecular -- Sieves. Advances in Chemistry Series 121. Washington, D. C. (1973) pp. 469-479.

19. Centre d'Actualisation Scientifique et Technique. Op cit, p. 61.

20. Turkevich, J. and Ono, Y. Catalytic research on zeolites. Advances in Catalysis. 20, 150 (1969).

21. Ward, J. W. The nature of active sites on zeolites. I The decationated Y zeolites. Journal of Catalysis. 9, 225 (1967).

22. Venuto, P. B., Hamilton, L. A. and Landis, P. S. Organic reactions catalyzed by crystalline aluminosilicates. II Alkylation reactions: mechanistic and aging considerations. Journal of Catalysis. 5, 484 (1966).

23. Hughes, T. R. and White, H. M. A study of the surface structure of decationized Y zeolite by quantitative infrared spectroscopy. Journal of Physical Chemistry. 71, 2192 (1967).

24. Centre d'Actualisation Scientifique et Technique. Op cit, pp. 63-64.

25. Ward, J. W. The nature of active sites on zeolites. III The alkaline earth ion-exchanged forms. Journal of Ca

talysis. 10, 34 (1968).

26. Cotton, F. A. and Wilkinson, G. Basic inorganic - chemistry. John Wiley and Sons, Inc. New York, (1976) p. 448.

27. Breck, D. W. Recent advances in zeolite science. - Molecular Sieves Zeolites I. Advances in Chemistry Series 101. American Chemical Society. Washington, D. C. (1971). pp. 1-19.

28. Anderson, R. B. and Dawson, P. T. Experimental methods in catalytic research. Vol.II. Preparation and examination of practical catalysts. Academic Press, New York, (1976) p. 3.

29. Cotton, F. A. and Wilkinson, G. Op cit, p. 449.

30. Moscou, L. Acidity, accessibility and stability of hydroxyl groups in Y zeolites. Molecular Sieves Zeolites II. Advances in Chemistry Series 102. American Chemical Society. Washington, D. C. (1971) pp. 337-345.

31. Centre d'Actualisation Scientifique et Technique. Op cit, p. 66.

32. Cross, N. E., Kemball, C. and Leach, H. F. Isomerization of n-butenes over ion-exchanged X zeolites. Molecular Sieves Zeolites II. Advances in Chemistry Series 121. Washington, D. C. (1973) pp. 389-399.

33. Guilloux, M. Fouilloux, P. et Bussiere, P. Etude de l'echange isotopique des zeolithes CaY et Ce(III)Y avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  en solution. II-Solutions alcooliques. J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 2217 (1975).

34. Anderson, R. B. and Dawson, P. T. Op cit, p. 16.

35. Ibid, p. 13.

36. Turkevich, J. and Ono, Y. Catalytic activity and the nature of active centers in zeolites. Molecular sieves - Zeolites II. Advances in Chemical Series 102. American Chemical Society. Washington, D. C. (1971) pp. 315-326.

37. Anderson, R. B. and Dawson, P. T. Op cit, pp. 16-17.

38. Martf, J. and Soria, J. Influence of  $\text{Ce}^{3+}$  concentration on the cations position in hydrated NaCeY zeolites. Journal of Colloid and Interface Science. 67, 266 (1978).

39. Car, G. et al. Thermodynamic equilibrium calculations of alkylbenzenes produced by catalytic reforming. Naf-ta (Zagreb) 26, 142 (1975).

40. Gajewski, F., Sulowski, B. and Drewniak, P. Isomerization and disproportionation of m-xylene on hydrogen-cerium form of X and Y zeolites. Przem. Chem. 56, 638 (1977).

41. Wise, J. J. Brit. Pat. 1,143,913, 26 Feb. 1969. - Appl. 12 Jan. 1968 5 pp.
42. Vadenyaeva, A. G. Isomerization of m-xilene on a zeolite catalyst. Tr. Mcdykh Uch, Saratov. Univ., Vyp. Khim. (2), 212 (1971).
43. Weisz, P. B. Polyfunctional heterogeneous catalysis. Advances in Catalysis. 13, 179 (1962).
44. Dermietzel, J. et al. Tracer-kinetic studies on - the isomerization and synthesis of  $C_8$  aromatics. II The heterogeneous-catalytic isomerization of ethylbenzene. Isotopenpraxis 14, 14 (1978).
45. Usov, Y. N. and Vadenyaeva, A. G. Isomerization of m-xilene on decationated mordenite. Neftekhimiya 13, 14 - (1973).
46. Takaya, H. et al. Effect of pressure on the rate of the isomerization of m-xilene over solid acid catalysts. Proc. Inst. Conf. High Pressure, 4th. 1974, 718 (1975).
47. Lee, H. Applied aspects of zeolite adsorbents. Molecular Sieves. Advances in chemical Series 121. American - Chemical Society. Washington, D. C. (1973) pp. 311-318.
48. Wolf, F. et al. Isomerization of  $C_8$ -alkylaromati-

cs. Ger. (East) Pat. 124,519 02 Mar. 1977. Appl. 191,536 26 Feb. 1976 9 pp.

49. Edison, R. R. and Boyum, A. A. New xylene isomerization process scores high. Oil gas J. 77, 140, 142, 144, - 149, 150, 152 (1979).

50. Sonoda, T. and Sugai, K. Isomerization of aromatic hydrocarbons using mordenite and a platinum-aluminum composition. Fr. demand 2,211,423 19 Jul. 1974. Appl. 72 46,488 27 Dec. 1972.

51. Cortes, A. and Corma, A. The mechanism of catalytic isomerization of xylenes: kinetic and isotopic studies. Journal of Catalysis. 51, 338 (1978).

52. Egfazarov, Y. G. et al. Disproportionation of m-xylene on an industrial aluminosilicate catalyst. Neftekhimiya 17, 873 (1977).

53. Silvestry, A. J. and Prater, C. D. Kinetic studies of the selectivity of xylene isomerization over silica-alumina catalyst. J. Phys. Chem. 68, 3268 (1964).

54. Dermietzel, J. et al. The hydrocatalytic isomerization of technical C<sub>8</sub> fractions of aromatics. Part 2. Reaction mechanisms of the isomerization of C<sub>8</sub> aromatics. Chem -

Tech. (Leipzig) 30, 626 (1978).

55. Gudkov, S. F. and Teterina, N. A. Uses. Nauch. -  
Issled Inst. Prir. Gazov (40/48) 133 (1969).

56. Kostenko, L. L. Liquid-gas chromatography for ana-  
lysis of petroleum xylene. Tr. Kuibshysherov Fil. Spets Kons-  
tr. Byuro Avtomat. Neftepererab. Neftekhim. 1, 175 (1970).

57. Cetnar, H. Analysis of a four-component system: -  
o-, m-, and p-xylene and ethylbenzene by ultraviolet spectro-  
photometry. Discussion of errors, attempts to increase preci-  
sion, and accuracy of the determination. Chem. Anal. (Warsaw)  
14, 319 (1969).

58. Lange, N. A. (Ed) Handbook of Chemistry. 9th ed.  
Handbook Publishers, Inc. Sandusky, Ohio (1956) pp. 1424, -  
1438.

59. Pickert, P. E., Rabo, J. A., Dempsey, E. and Seho-  
maker, V. Proc. Int. Congr. Catal., 3rd. Amsterdam, 1, 714 -  
(1965).

## 8. INDICE

	pág.
1. Introducción	3
2. Antecedentes	5
2.1. Propiedades generales de las zeolitas	5
2.2. Propiedades ácidas de las zeolitas	12
2.3. Papel que desempeña el cerio en el catalizador	19
2.4. Intercambio catiónico $\text{Na}^+$ - $\text{Ce}^{3+}$	22
2.5. Isomerización de xileno	26
2.6. Mecanismo de isomerización de xileno	29
2.7. Análisis de xilenos y etilbenceno	32
3. Desarrollo experimental	35
3.1. Obtención del sulfato de cerio(III)	36
3.2. Intercambio catiónico sodio-cerio en la zeolita	36
3.3. Activación del catalizador	38
3.4. Reacción de isomerización	38
3.5. Análisis de reactivo y productos	41
3.6. Estudio de la estructura del catalizador	42
4. Resultados	43
5. Discusión	50
6. Conclusión	53
7. Referencias bibliográficas	54